

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 3**

**1894**

Cp 3



### Inhaltsangabe zu No. 9.

	Seite		Seite
Sitzung vom 7. Mai 1894 . . . . .	1191	243. <b>Miller, W. v. u. Plöchl, J.,</b> Die Blausäure, ein Reagens auf symmetrische Oxime, Hydr- azone und Anilverbindungen	1281
Mittheilungen:		244. — —, Ueber stereoisomere Anilverbindungen . . . . .	1296
224. <b>Dressel, O. und Kothe, R.,</b> Ueber einige Sulfrungen in der Naphtalreihe (Aus- nahmen von der Armstrong- schen Sulfrungsregel) . . . . .	1198	245. <b>Anschütz, R. u. Pauly, H.,</b> Ueber den Abbau des Dioxo- bernsteinsäureesters zu Ox- malonsäureester und Oxal- ester durch Abspaltung von Kohlenoxyd . . . . .	1804
225. <b>Weger, Max,</b> Ueber Brom- und Oxyebacinsäuren . . . . .	1210	246. <b>Surawicz, S.,</b> Zur Kenntniss der physikalischen Eigen- schaften der wasserfreien und wasserhaltigen Verbindungen	1806
226. <b>Best, Otto,</b> Oxyterpenylsäure, ein Oxydationsproduct des Carvols . . . . .	1218	247. <b>Marekwald, W.,</b> Unter- suchungen in der Pyridinreihe	1817
227. <b>Masset, W.,</b> Ueber die Con- densation von Aceton mit Malonsäure zu $\beta$ -Dimethyl- acrylsäure . . . . .	1225	248. <b>Lassar-Cohn,</b> Die krystalli- sirebaren Säuren der mensch- lichen Galle . . . . .	1889
228. <b>Stauss, W.,</b> Neue Synthese der Pentamethencarbonensäure	1228	249. <b>Brühl, J. W.,</b> Notiz, betreffend Darstellung von freiem Hy- droxylamin . . . . .	1847
229. <b>Bucherer, Hans,</b> Synthese der Hexahydrobenzoesäure . . . . .	1230	250. <b>Bamberger, Eug.,</b> Ueber die Reduction der Nitroverbin- dungen . . . . .	1847
230. <b>Schöne, Em.,</b> Zur Frage über das atmosphärische Wasser- stoffhyperoxyd . . . . .	1238	251. <b>Otto, Robert,</b> Die krystallo- graphischen Eigenschaften der beiden stereoisomeren $\alpha$ -Me- thyl- $\beta$ -chlorcrotonsäuren aus der $\alpha$ -Dichlor- $s$ -dimethyl- bernsteinsäure . . . . .	1851
231. <b>Melikoff, P. und Pissar- jewsky, L.,</b> Chemische Ana- lyse des Meteoriten von Za- brodje . . . . .	1235	252. <b>Claisen, L.,</b> Notiz über die Einwirkung von Oxaläther auf Dibenzylketon . . . . .	1858
232. <b>Finckh, J.,</b> Ueber Geruchs- verhältnisse der Alkylsulfide	1289	253. <b>Fischer, Emil u. Jennings, Walter L.,</b> Ueber die Ver- bindungen der Zucker mit den mehrwerthigen Phenolen	1855
233. <b>Paal, C. u. Kretschmer, F.,</b> Zur Kenntniss der Amido- sulfonsäure . . . . .	1241	254. <b>Landolt, H.,</b> Bemerkung über die Beziehung des Drehungs- vermögens activer Körper . . . . .	1862
234. <b>Wichelhaus, H.,</b> Krystal- form des $\beta$ -Methylnaphtalins	1247	255. <b>Tanatar, S.,</b> Ueber das Ver- halten der Maleinsäure beim Erhitzen . . . . .	1865
235. <b>Hantzsch, A.,</b> Zur Kenntniss des Urethans . . . . .	1248	256. <b>Eckenroth, Hugo u. Koek, Karl,</b> Zur Kenntniss des thiokohlensäuren Diphenyl- esters . . . . .	1868
236. —, Ueber Oxyurethan und einige Reactionen der Benz- hydroxamsäure . . . . .	1254	Berichtigungen . . . . .	1872
237. <b>Biltz, H.,</b> Ueber Phosphor- pentoxyd . . . . .	1257	Referate: Siehe nachstehend.	
238. <b>Otto, Robert,</b> Unabhängig- keit der Bildung von Brenz- traubensäure in einer wäs- rigen Weinsäurelösung von Mikroorganismen . . . . .	1264	Bericht über Patente von Ulrich Sachse: Siehe nachstehend.	
239. <b>Rothenburg, R. v.,</b> Noch- mals ( $n$ )-Phenylpyrazolon . . . . .	1265		
240. <b>Ruhemann, S.,</b> Weitere Studien in der Pyridinreihe	1266		
241. <b>Bamberger, Eug.,</b> Ueber das Diazobenzolperbromid . . . . .	1273		
242. <b>Miller, W. v. und Rohde,</b> Zur Constitution des Cin- chonins . . . . .	1279		

### Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Anschütz, R. 1304.	Kock, K. 1368.	Pissarjewsky, L. 1235.
Bamberger, E. 1273. 1347.	Koche, R. 1193.	Plöchl, J. 1281. 1296.
Best, O. 1218.	Kretschmer, F. 1241.	Rohde 1279.
Biltz, H. 1257.	Landolt, H. 1362.	Rothenburg, R. v. 1265.
Brühl, J. W. 1347.	Lassar-Cohn 1339.	Rubemann, S. 1266.
Bucherer, H. 1230.	Marckwald, W. 1317.	Schöne, E. 1233.
Claisen, L. 1353.	Massot, W. 1225.	Staus, W. 1228.
Dressel, O. 1193.	Melikoff, P. 1235.	Surawicz, S. 1306.
Eckenroth, H. 1368.	Miller, W. v. 1279. 1281.	Tanatar, S. 1365.
Finckh, J. 1239.	1296.	Weger, M. 1210.
Fischer, E. 1355.	Otto, R. 1264. 1351.	Wichelhaus, H. 1247.
Hantzsch, A. 1248. 1254.	Paal, C. 1241.	
Jennings, W. L. 1355.	Pauly, H. 1304.	

### Referate.

	Seite		Seite
<b>Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.</b>		<b>Analytische Chemie.</b>	
Stavenhagen, A., Ueber ein Kaliumdoppelsalz der Arsenigsäure und Schwefelsäure . . . . .	335	Zaloziecki, R., Untersuchung einer Erdölsäure (Abfalllauge) . . . . .	341
Cesàro, G., Bildung von Edelopal durch Einwirkung von Kieselfluorwasserstoffsäure auf Glas . . . . .	335	Lobry de Bruyn, C. A., Ueber die an Kautschukgegenstände zu stellenden Forderungen . . . . .	342
Farbaky, J., Schwefelkohlenstoff-fabrication und Raffination zu Zalutna in Ungarn . . . . .	335	Henriques, R., Beiträge zur analytischen Untersuchung von Kautschukwaren . . . . .	342
<b>Organische Chemie.</b>		Bujwid, O., Indol als Reagens auf Nitrite . . . . .	342
Henry, L., Untersuchungen über Verbindungen mit einem Atome Kohlenstoff . . . . .	336	Timpe, H., Ueber die Soxhlet'sche aräometrische Fettbestimmungsmethode . . . . .	343
Sonay, A. de, Ueber die Substitution des Wasserstoffes durch Chlor im Methoxyde und Methylal . . . . .	337	Wolkowicz, A., Zur Bestimmung der Kohlensäure bei Anwesenheit von löslichen Sulfiden . . . . .	343
Delacre, M., Einwirkung der Wärme auf das Dypnon . . . . .	338	Stavenhagen, A., Zur Gasentwicklung . . . . .	343
— Eine neue stufenweise Synthese des Benzols . . . . .	339	Geissler, Directes Titriren der Phosphorsäure . . . . .	343
Gillet, C., Constitution des Camphers und seiner Abkömmlinge [Vorl. Mitthlg.] . . . . .	340	Holleman, A. F., Volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure . . . . .	343
<b>Physiologische Chemie.</b>		Schöne, E., Ueber den Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds in der atmosphärischen Luft und den atmosphärischen Niederschlägen . . . . .	343
Guichard, P., Zusammensetzung und Analyse der Hefe . . . . .	341	Bondzynski, St., Fettbestimmung im Käse . . . . .	344
		Samelson, Ueber Schweinefett . . . . .	344
		Lenz, W., Zur Verwendung der mikrochemischen Reagentien in der analytischen Chemie . . . . .	344



	Seite		Seite
Koninck, L. L. de, Eine neue Ausführungswiese der Schließungsmethode . . . . .	344	tabilischer und animalischer Oele . . . . .	345
Eiloart, A., Kleine Laboratoriumsapparate . . . . .	345	Uosvay de Nagy Uosva, L., Ueber die Bestimmung des Ammoniaks mittels des Colorimeters . . . . .	345
Royère, W. de la, Ueber neue Methoden zur Entdeckung vege-		Meyer, F., Verfahren und Apparat zur Werthbestimmung des Zinkstaubs . . . . .	345

#### Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Bondzynski, St. 344.	Henriques, R. 342.	Royère, W. de la 345.
Bujwid, O. 342.	Henry, L. 336.	Samelson 344.
Cesáro, G. 335.	Hollemann, A. F. 348.	Schöne, E. 343.
Delacro, M. 338. 339.	Uosvay de Nagy Uosva, L. 345.	Sonay, A. de 337.
Eiloart, A. 345.	Koninck, L. L. de 344.	Stavenhagen, A. 335. 343.
Farbaky, J. 335.	Lenz, W. 344.	Timpe, H. 343.
Geisler 343.	Lobry de Bruyn, C. A. 342.	Wolkowicz, A. 343.
Gillet, C. 340.	Meyer, F. 345.	Zaloziecki, B. 341.
Guichard, P. 341.		

#### Bericht über Patente.

	Seite		Seite
Spilker, W., in Berlin. Anode zur Elektrolyse von Salzlösungen. (D. P. 73221/1893) . . . . .	346	Actiengesellschaft für Anilin-fabrication, in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Salol aus Polysalicylid und Phenol. (D. P. 73452/1892) . . . . .	349
Lyte, F. M., in London. Kohlen-Elektrode mit Metallkern. (D. P. 73864/1893) . . . . .	346	Petit, E., in Paris. Verfahren und Apparat zur Mischung von Fetten mit Schwefelsäure. (D. P. 73271 1892) . . . . .	349
Buisine, A., in Lille (Nord-Frankreich). Verfahren zur Darstellung von Schwefel aus Schwefelkiesen unter gleichzeitiger Gewinnung von schwefelsaurem Eisenoxydul. (D. P. 73222/1893) . . . . .	347	Krause, L. und Mayer, J., in Wittenberge. Fractionirte Destillation von Wollfett. (D. P. 73379 1893) . . . . .	350
Hoepfner, K., in Frankfurt a. M. Darstellung von Kupferoxydul. (D. P. 73179/1892) . . . . .	347	Blancan, Ch., in Paris. Anstrichmasse. (D. P. 73266/1892) . . . . .	350
Allen, C., in Butte City (Montana V. St. A.) Verfahren und Ofen zur Verarbeitung roher sulfidischer Erze. (D. P. 73232/1893) . . . . .	347	Durand, L., Huguenin & Co., in Hünningen i. E. Verfahren zur Darstellung von Thiodioxydiphenylmethansulfosäuren. (D. P. 73267/1893) . . . . .	350
Marasse, S., in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure. (D. P. 73279/1893) . . . . .	348	Badische Anilin- und Sodafabrik, in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung einer $\alpha_1$ -Amido- $\alpha_3$ -naphthol- $\beta_4$ -sulfosäure. (D. P. 73276/1893) . . . . .	350
Merck, E., in Darmstadt. Darstellung der Benzoylverbindungen der <i>p</i> -Oxyphenylurethane oder deren Aether. (D. P. 73285/1892) . . . . .	348	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Säurefarbstoffen der Malachitgrünreste, der Sulfosäuren der Alkyl-	
Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Piperazin. (D. P. 73354/1893) . . . . .	349		

Seite	Seite
derivate des Diamidodiphenyl- <i>m</i> -tolylcarbinols. (D. P. 78303 1898) . . . . .	351
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung des in der Patentschrift 70885 beschriebenen Farbstoffs aus <i>p</i> -Phenyldiamin und $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalin- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure. (D. P. 78821 1898) . . . . .	361
Badische Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen der Acridinreihe. (D. P. 78884/1898) . . . . .	351
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Baumwollazofarbstoffen aus geschwefelten Basen und $\alpha_1$ -Naphtol- $\beta_2$ -sulfosäure. (D. P. 78849/1898) . . . . .	352
Badische Anilin- und Sodafabrik, in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen mit <i>m</i> -Phenyldiamindsulfosäure. (D. P. 78869 1898) . . . . .	352
Kalle & Co., in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Bisulfidverbindungen. (D. P. 78877/1898) . . . . .	353
Sandoz & Co., in Basel. Verfahren zur Darstellung von Dialkylamidophenylnaphtylamin. (D. P. 78878/1898) . . . . .	353
Casella, L., & Co., in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol aus $\alpha_1\alpha_4$ -Naphtylendiamin - $\alpha_2$ - sulfosäure oder $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\alpha_2$ -sulfosäure. (D. P. 78881/1898) . . . . .	353
Obermayer, Fr., in Wien. Färben thierischer Fasern und Gewebe unter Erzeugung von Azoderivaten ihrer eiweissartigen Bestandtheile. (D. P. 78093/1892) . . . . .	354
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser. (D. P. 78112 1892) . . . . .	355
Gelinek, E. & W., in Komotau (Böhmen). Herstellung von Leimpapieren. (D. P. 72965/1898) . . . . .	355
Henriques, R., in Berlin. Herstellung von Kautschuksurrogaten aus trocknenden Oelen und Chlorschwefel. (D. P. 78046/1898) . . . . .	355
Gutwasser, W., in Königsberg i. Pr. Herstellung von Fussbodenplatten aus Holzmasse. (D. P. 78072/1898) . . . . .	356
Grünhagen, K., in Braunschweig. Verfahren zur Fournirung von Holz- oder Metallflächen mittels Glas. (D. P. 72826/1891) . . . . .	356
Meyer, J., in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung von halb- und ganzconsistenten Oelen und Fetten. (D. P. 78288/1898) . . . . .	356
Borgmann, O., in Halle a. S. Verfahren zur Darstellung von Sprengstoffen unter Verwendung der aus Dinitrophenolen und Ammoniak bzw. aromatischen Aminen erhaltenen Verbindungen. (D. P. 72945/1898) . . . . .	356
Borgmann, O., in Halle a. S. Verfahren zur Darstellung von Sprengstoffen unter Verwendung der aus Dinitrophenolen und Naphtalin bzw. den Nitroverbindungen des Benzols, Toluols oder Naphtalins erhaltenen Verbindungen. (D. P. 78205/1898) . . . . .	357

#### Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrication 349.	Durand, L., Huguenin & Co. 350.	Kalle & Co. 353.
Allen, C. 347.	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. 352. 355.	Krause, L. & Meyer, J. 350.
Badische Anilin- u. Sodafabrik 350. 351. 352.	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning 351.	Lyte, M. 346.
Blancan, Ch. 350.	Gelinek, E. & W. 355.	Marasse, S. 348.
Borgmann, O. 356. 357.	Grünhagen, K. 356.	Merck, F. 348.
Buisine, A. 347.	Gutwasser, W. 356.	Meyer, J. 356.
Casella, L., & Co. 353.	Henriques, R. 355.	Obermayer, Fr. 354.
Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) 349.	Hoepfner, K. 347.	Petit, E. 349.
		Sandoz & Co. 353.
		Spilker, W. 346.

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

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

SIEBENUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

**BAND II.**

Protokoll der Sitzung vom	7. Mai	Seite	1191.
»	»	»	» 23. » » 1374.
»	»	»	» 11. Juni » 1457.
»	»	»	» 25. » » 1563.
»	»	»	» 9. Juli » 1795.
»	»	»	» 23. » » 2059.

---

**BERLIN.**

**EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT**

**COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN**

**NW. KARLSTRASSE 11**

**1894.**

## Sitzung vom 7. Mai 1894.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende erinnert daran, dass am 8. Mai 100 Jahre seit dem Tode Lavoisier's verlossen seien.

Hr. F. Tiemann erwähnt, dass von der physikalisch-technischen Reichsanstalt aus ein Schreiben an das Secretariat gelangt sei, welches sich auf die von dieser Anstalt beabsichtigte Ausbildung der Instrumente zu Messungen hoher Temperaturen beziehe. In diesem Schreiben werden die interessirten Kreise aufgefordert, Antworten auf die nachstehenden Fragen baldmöglichst der genannten Anstalt einzusenden:

1. Welcher Art sind die in Ihrem Betriebe ausgeführten technischen Verfahren, bei denen hohe Temperaturen in Anwendung kommen?

2. Steht zu erwarten, dass sich eine wesentliche Verbesserung dieser Verfahren erzielen lässt, wenn die dabei angewandten Temperaturen genau gemessen und kontrolirt werden könnten? Welche Erfahrungen würden hierfür sprechen?

3. Würden die zur Temperaturmessung bei diesen Verfahren zu verwendenden Instrumente der Einwirkung der Flammen oder irgend welchen chemischen Agentien unmittelbar ausgesetzt sein? Welches sind diese Agentien? Haben die Instrumente einen Druck auszuhalten und wieviel würde dieser höchstens betragen?

4. Welche Genauigkeit müssten die betreffenden Instrumente besitzen, um dem angegebenen Zwecke zu genügen?

5. Bei welchen der nachstehenden Temperaturen wird Ihr Fabrikationsverfahren ausgeführt?

Beginnende Rothgluth	525°	Gelbgluth	. . . . . 1100°
Dunkelrothgluth	. . . 700°	Beginnende Weissgluth	1300°
Kirschrothgluth	. . . 850°	Volle Weissgluth	. . . 1500°
Hellrothgluth	. . . . . 950°		

6. Welches sind die Dimensionen und die Gestalt des Raumes, dessen Temperaturen zu messen sind?

7. Herrschen in dem Raume an verschiedenen Stellen zu gleicher Zeit wesentlich verschiedene Temperaturen, und wie hoch sind die Differenzen zwischen denselben zu schätzen?

8. Sind in Ihrem Betriebe schon irgend welche Pyrometer verwandt worden, welcher Art sind diese, und welche Erfahrungen haben Sie mit denselben gemacht?

9. Liegen aus Ihrem Betriebe noch sonst irgend welche Erfahrungen und Wünsche vor, welche Ihnen für die vorliegende Frage wichtig erscheinen?

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Beckenheim, A. M.,  
 Zeshukowsky, S. N.,  
 Serebrsakow, S. D.,  
 Wasiliew, N. S.,  
 Lauch, Dr. Rich., Elberfeld;  
 Kuzel, Dr. Hans, Manchester;  
 Kunze, Joh., Dornach i. Els.;  
 Merrell, Charles, G., Cincinnati;  
 Berend, Prof. Dr. L., Kiel;  
 Wallace, Edwin C., Cincinnati;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Vanino, Dr. Ludwig,  
 Augustenstr. 30 I, München (durch H. v. Pech-  
 Runge, Paul, Arcisstr. 1, mann und J. Thiele);  
 Balke, Dr. Paul, Labor. des physiolog. Inst., Leipzig  
 (durch M. Siegfried und R. Krüger);  
 Dorrer, Dr. Aug., Univers.-Labor. Tübingen (durch L.  
 Meyer und K. Seubert);  
 Clure, Edgar Mc., Eugene, Oregon  
 Jorrey, H. A. 75 S. Prospect Str. Burlington,  
 Vermont,  
 Jorrey, Jos., 9 Shepard Str. Cambridge, Mass., (durch C. L.  
 Edwards, Harold, 108 Mt. Vernon Str., Jackson  
 Boston, Mass., u. H. B.  
 Oenslager, George, 24 Thayer Hall, Cam- Hill);  
 bridge, Mass.,  
 Lyon, Howard, Oneonta, New-York,  
 Walff, Ernst, Englische Str. 17, Charlottenburg (durch  
 A. Bistrzycki und E. Täuber);  
 Fehlert, C., Civilingenieur, Dorotheenstr. 32, Berlin NW.,  
 (durch A. Pinner und F. Tiemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

684. Trimble, Henry. The Tannins. Vol. II. Philadelphia 1894.  
 732. Valenta, Eduard. Die Photographie in natürlichen Farben mit  
 besonderer Berücksichtigung des Lippmann'schen Verfahrens.  
 Halle a./S. 1894.

Der Vorsitzende:  
 E. Fischer.

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

## Mittheilungen.

### 224. O. Dressel und R. Kothe: Ueber einige Sulfirungen in der Naphtalinreihe (Ausnahmen von der Armstrong'schen Sulfirungsregel).

[Mittheilung aus dem allgemeinen Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.]

(Eingegangen am 14. April.)

Es ist gewiss bemerkenswerth, dass die schon längst für die Technik zur höchsten Bedeutung gelangten Naphtalinderivate, insbesondere die Sulfosäuren der Oxy- und Amidonaphtaline, von der wissenschaftlichen Chemie lange Zeit hindurch ziemlich vernachlässigt worden sind. Und doch waren gerade hier wegen der zahlreichen Substitutionsorte im Naphtalinkern mancherlei theoretisch interessante Aufschlüsse über die gegenseitige Beeinflussung schon vorhandener Atome oder Atomgruppen auf neu eintretende zu erwarten, und man konnte hoffen, die am Benzol so reichlich gemachten Erfahrungen zu erweitern und zu vertiefen.

Es ist wesentlich den umfassenden Arbeiten von Cleve, Armstrong und Wynne, sowie von H. Erdmann zu danken, dass dieses wichtige Gebiet nunmehr der Wissenschaft zugänglicher gemacht worden ist. Nachdem durch diese Untersuchungen eine grosse Anzahl hierher gehöriger Körper ihrer Constitution nach bestimmt und leicht ausführbare Methoden für Constitutionsermittlungen gegeben waren, konnte man daran denken, nach Gesetzmässigkeiten zu forschen, denen die Substitutionen im Naphtalinkern unterworfen sind. So ist denn auch von Cleve<sup>1)</sup>, sowie von Armstrong und Wynne<sup>2)</sup> auf derartige Gesetzmässigkeiten hingewiesen worden, und noch neuerdings hat P. Julius<sup>3)</sup> eine zusammenfassende Darstellung der bei Einführung von Sulfo- und Nitrogruppen bisher beobachteten Regeln gegeben.

Wenn nun auch durch solche Bemühungen schon mancher Einblick in die Orientungsverhältnisse im Naphtalengebiet gewonnen ist, so müssen doch weitere experimentelle Forschungen nicht unwillkommen sein, die das bisher Bekannte zu ergänzen oder zu erweitern gestatten. Aus diesem Grunde glauben wir in der nachfolgenden Mittheilung über eine von uns im Laufe des verflossenen Jahres vorgenommene Untersuchung über die Sulfirungsproducte der der »F-säure«-

<sup>1)</sup> Chemikerzeitung 1893, I, 758.    <sup>2)</sup> Proc. of the chem. soc. 1890, 130.

<sup>3)</sup> Chemikerzeitung 1894, I, 180.

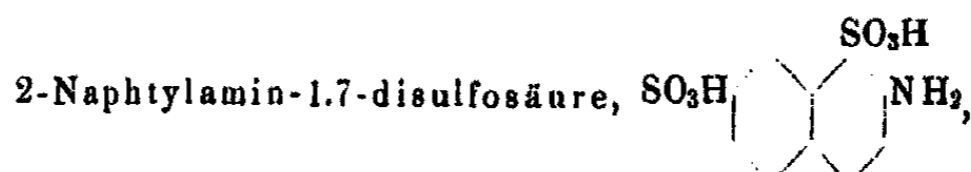
reihe angehörenden  $\beta$ -Naphthylamin- und  $\beta$ -Naphtholsulfosäuren berichten zu sollen, die — obwohl zu technischen Zwecken ausgeführt — mancherlei für die genannten theoretischen Fragen wichtiges Material geliefert hat, und aus der hervorgeht, dass der von Armstrong und Wynne<sup>1)</sup> aufgestellten Regel, wonach eine neu eintretende Sulfogruppe nicht in *o*-, *peri*- und *p*-Stellung zu einer bereits vorhandenen treten soll, nicht mehr die allgemeine Gültigkeit zukommt, die ihr bisher zugeschrieben wurde<sup>2)</sup>.

#### I. Sulfirung der 2-Naphthylamin-7-sulfosäure.

Das Verhalten der 2-Naphthylamin-7-sulfosäure bei der Sulfirung ist bereits von Armstrong und Wynne<sup>3)</sup> untersucht worden, ohne dass allerdings diese Forscher zu entscheidenden Resultaten gelangt wären: sie geben selbst an, dass ihnen die Trennung der entstandenen Producte nicht völlig gelungen sei. Zudem haben sie offenbar ein unreines Ausgangsmaterial, das  $\beta$ -Naphthionsäure (2.6) enthielt, zu ihren Versuchen verwandt, da sie unter den Sulfirungsproducten die 2-Naphthylamin-1.6-disulfosäure nachgewiesen haben, deren Entstehung aus der 2.7-Säure nur durch eine auffällige Wanderung der Sulfogruppe zu erklären wäre (die Reaction wurde in der Kälte ausgeführt).

Wie wir nun gefunden haben, entstehen bei der Sulfirung der 2-Naphthylamin-7-sulfosäure mit kalter rauchender Schwefelsäure drei Säuren, denen die Constitutionen 2, 1, 7 und 2, 4, 7 und 2, 5, 7 zukommen. Von diesen drei Säuren ist nur die letzte auch von Armstrong und Wynne aus dem Gemisch abgetrennt worden. Zur Darstellung der Säuren verfährt man wie folgt:

1 Theil 2-Naphthylamin-7-sulfosäure wird in 4 Theile rauchende Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydridgehalt unter Kühlung mit Eis allmählich eingetragen und sodann bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bis völlige Wasserlöslichkeit eingetreten ist (2 Tage). Dann giesst man in Eiswasser, neutralisirt mit Kalkmilch, saugt vom Calciumsulfat ab und fällt im Filtrat mit Pottasche den Kalk genau aus, filtrirt und verdampft auf kleines Volumen, bis bei längerem Stehen ein Kaliumsalz in Krystallkrusten auskrystallisirt. Nach 1—2tägigem Stehen saugt man ab und krystallisirt das Salz aus wenig Wasser um.



wird so in Gestalt ihres normalen Kaliumsalzes völlig rein erhalten. Dies Salz zeigt eine ganz hervorragende Krystallisationsfähigkeit und

<sup>1)</sup> Proc. of the chem. soc. 1890, 130.

<sup>2)</sup> Die Resultate dieser Untersuchung sind durch mehrere Patentanmeldungen der Farbenfabriken unter Schutz gestellt.

<sup>3)</sup> ebenda 1890, 131.

ist infolgedessen für die Säure äusserst charakteristisch. Bei langsamem Abkühlen concentrirter Lösungen gelingt es leicht, scharf ausgebildete, wallnussgrosse Krystalle zu erzielen, die dem monosymmetrischen System anzugehören scheinen. Das Salz enthält 3 Molekeln Krystallwasser, die bei 150° weggehen. Die Analyse erfordert einige Vorsicht, da die Temperatur, bei der das Krystallwasser völlig entweicht, derjenigen nahe liegt, bei welcher das Salz unter Oxydation an Gewicht wieder zunimmt. Wir haben diese unliebsame Eigenschaft bei Salzen von Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren mehrfach beobachtet.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_5(NH_2)(SO_3K)_2 + 3H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  12.47, für wasserfreie Substanz K 20.58.

Gef. » » 11.92, 11.77, » » » » 20.27, 20.14.

Das saure Kaliumsalz der Säure erhält man bei Zusatz von Säuren zur Lösung des neutralen Salzes: es krystallisirt nur undeutlich in feinen Nadelchen und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Das normale Baryumsalz bildet mässig lösliche Nadelchen. Die Lösungen der Salze dieser Säure fluoresciren violettblau<sup>1)</sup>. Nitrit führt die Säure in mineralaurer Lösung in eine leicht lösliche Diazoverbindung über, die mit verdünnter Schwefelsäure bei 80° unter Stickstoffentwicklung in eine  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure übergeht, die mit der weiter unten zu beschreibenden 2-Naphtol-1.7-disulfosäure genau identificirt werden konnte.

Zur sicheren Feststellung der Constitution vorliegender Säure haben wir sie diazotirt und zur stark abgekühlten Diazolösung (— 10°) die berechnete Menge Zinnchlorür, in conc. Salzsäure gelöst, auf einmal unter Rühren zugegeben. Die Reduction zur  $\beta$ -Naphtylhydrazindisulfosäure erfolgt sofort unter nur geringfügigem Schäumen. Aus der etwas erwärmten Lösung, der man das mehrfache Volum Alkohol zusetzt, krystallisirt dann die Hydrazindisulfosäure in Gestalt eines feinen Krystallbreies aus. Die abgesaugte, in Wasser sehr leicht lösliche Substanz wurde nun ohne weitere Reinigung in heisser Lösung solange mit Kupfersulfatlösung versetzt, als noch Stickstoffentwicklung bemerkbar war; dann wurde mit Kalkmilch alkalisch gemacht, abgesaugt, das Filtrat mit Soda genau ausgefällt, abermals filtrirt und die fast farblose Flüssigkeit zur Trockne verdampft.

Das hinterbleibende Salz zeigte ganz die Eigenschaft des naphthalin-1,7-disulfosauren Natriums: es krystallisirte kaum oder schlecht, sondern blieb als spröde Masse zurück. Zur Charakterisirung wurde aus der gepulverten, bei 150° getrockneten Substanz durch Erwär-

<sup>1)</sup> Gegen heisse Mineralsäuren ist die Säure ziemlich beständig; längeres Kochen mit 20procentiger Salzsäure spaltet indessen doch die 1-Sulfogruppe ab (vgl. hierüber unten S. 1199).



men mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid, bis keine Einwirkung mehr sichtbar war, das Disulfochlorid dargestellt. Zur Isolirung goss man die Reactionsmasse auf viel zerkleinertes Eis und rührte damit bis zur Zerstörung der Phosphorchloride und bis das anfangs ölige Sulfochlorid erstarrt war.

Das abgesaugte, mit Wasser gewaschene und dann gut getrocknete Chlorid wurde unter Zuhilfenahme von Blutkohle aus heissem Benzol umkrystallisirt und so in gut ausgebildeten Prismen erhalten, die an der Luft oder im Trockenschrank verwitterten, also Krystallbenzol enthielten. Nochmals aus Eisessig umkrystallisirt besass das Chlorid den constanten Schmelzpunkt 122–123°, während Armstrong und Wynne<sup>1)</sup> für das Naphtalin-1,7-disulfochlorid 122.5° fanden. Wir haben uns zum Vergleich denselben Körper aus der 1-Naphtylamin-4,6-disulfosäure ganz nach der soeben beschriebenen Methode dargestellt und in Löslichkeit, Krystallform und Schmelzpunkt vollständige Uebereinstimmung gefunden. Hierdurch ist die Constitution der obigen Säure sicher bewiesen.



Die von der 2-Naphtylamin-1,7-disulfosäure abgesaugte Mutterlauge enthält noch zwei Säuren. Zur Trennung dieser von einander säuert man die Lösung heiss mit Salzsäure an und lässt das Gemisch der sauren Kaliumsalze auskrystallisiren. Diese werden nach dem Absaugen in einer genügenden Menge heissen Wassers gelöst und Chlorbaryumlösung in geringem Ueberschusse hinzugefügt. Es scheidet sich das Gemisch der sauren Baryumsalze aus, das nach dem Erkalten wieder abgesaugt wird. Durch Kochen mit Wasser und Zusatz von Soda bis zur schwach alkalischen Reaction werden nun die sauren Baryumsalze in die neutralen Natriumsalze übergeführt und die vom Baryumcarbonat abfiltrirte Lösung stark eingedampft, bis bei längerem Stehen Krystallisation beginnt. Es krystallisirt so nur das Natriumsalz der 2-Naphtylamin-4,7-disulfosäure aus, das nach mehrtägigem Stehen scharf abgesaugt und durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigt wird: es krystallisirt dann in harten, zu Krusten vereinigten Krystallen. Säuert man eine heisse, mässig concentrirte Lösung des Salzes mit Salzsäure an, so krystallisirt das saure Natriumsalz in weissen, verfilzten Nadelchen, die sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren lassen. Es enthält 1 Molekel Krystallwasser, die bei 150° weggeht.

<sup>1)</sup> Proc. of the chem. soc. 1890, 126.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_7(NH_2)(SO_3H)(SO_3Na) + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  5.25; für wasserfr. Subst. Na 7.08.

Gef. » » 5.56 und 5.54 » 6.97 und 6.93.

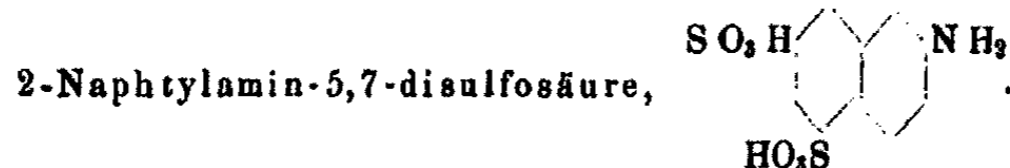
Charakteristisch für diese Säure ist das neutrale Baryumsalz, das, in kaltem Wasser schwer löslich, aus heisser Lösung in zu Krusten vereinigten Prismen krystallisirt.

Die verdünnten Salzlösungen der Säure fluoresciren stark blau. Die Diazoverbindung (saures Natriumsalz) ist mässig löslich und bildet gelbliche Nadelchen.

Die vorliegende Säure ist nicht neu; sie entsteht bekanntlich auch bei der Nitrirung der Naphtalin-1, 6-disulfosäure und der nachfolgenden Reduction als Nebenproduct neben 1-Naphtylamin-3, 8-disulfosäure<sup>1)</sup>.

In der That konnten wir sie mit der auf diesem Wege dargestellten Säure identificiren. Trotzdem haben wir es zur grösseren Sicherheit für zweckmässig erachtet, noch einmal ihre Constitution zu bestimmen.

Indem wir ganz wie für die vorige Säure oben beschrieben ist verfahren, erhielten wir Naphtalin-1, 6-disulfosäure, deren Disulfchlorid nach dem Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin und dann aus Aether bei  $129^\circ$  schmolz<sup>2)</sup>.



Diese Säure befindet sich in der letzten Mutterlauge, da ihre neutralen Alkalisalze äusserst leicht löslich sind. Man isolirt sie durch Ansäuern der zum Kochen erhitzten Lösung als saures Natriumsalz, das man durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Auch diese Säure ist durch die Untersuchungen von Armstrong und Wynne<sup>3)</sup> bereits bekannt geworden. Wir konnten sie ohne Schwierigkeit mit der aus 2-Naphtylamin-5-sulfosäure darstellbaren Säure identificiren und haben deshalb auf eine Analyse verzichten zu können geglaubt. Indessen haben wir auch hier nach dem oben beschriebenen Verfahren die Constitution noch einmal bestimmt und konnten so aus ihr die Naphtalin-1,3-disulfosäure gewinnen, deren Disulfchlorid aus Benzol in grossen Krystallen vom Schm.  $138^\circ$  krystallisirte und sich in jeder Hinsicht mit dem zum Vergleich aus

<sup>1)</sup> Schultz, diese Berichte 23, 77; Bernthsen, ebenda 23, 3088, Anm.; Armstrong und Wynne, Proc. of the chem. soc. 1891, 28.

<sup>2)</sup> Nach Armstrong und Wynne (Proc. 1890, 15)  $127^\circ$ , nach Tobias (diese Berichte 23, 1631)  $128^\circ$ .

<sup>3)</sup> Proc. of the chem. soc. 1890, 11.

2-Naphtylamin-6, 8-disulfosäure (G-säure) dargestellten Körper identificiren liess<sup>1)</sup>.

Was die Mengenverhältnisse anlangt, in denen die 3 beschriebenen Säuren bei der Sulfirung der 2-Naphtylamin-7-sulfosäure entstehen, so bildet die letzte Säure das Hauptproduct mit ca. 50 pCt., die anderen beiden entstehen je zu ca. 25 pCt. Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass in dem Säuregemisch die 2-Naphtylamin-3, 7-disulfosäure auch nicht in Spuren nachweisbar war; ihre Anwesenheit hätte uns infolge der Schwerlöslichkeit ihrer Salze nicht entgehen können. Es ist dies bemerkenswert, da sich die 2-Naphtol-7-sulfosäure mit Schwefelsäure zunächst in der 3-Stellung sulfirt (s. unten). Ferner mag hervorgehoben werden, dass in der Bildung der 2-Naphtylamin-4, 7-disulfosäure zum ersten Male eine Orientirung nach der 4-Stellung durch eine  $\beta$ -Amidogruppe bekannt geworden ist<sup>2)</sup>.

## II. Sulfirung der 2-Naphtylamin-3, 7-disulfosäure.

Während die bisher beschriebenen Versuche im Einklang stehen mit den bis jetzt bekannten Orientierungsregelmässigkeiten im Naphtalinkern, gilt dies nicht mehr von den folgenden Versuchen, die theilweise ganz unerwartete Resultate ergeben haben.

Die 2-Naphtylamin-3, 7-disulfosäure ( $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -disulfosäure des D. R. P. 46711) wird bekanntlich aus der entsprechenden Naphtoldisulfosäure durch Erhitzen mit Ammoniak gewonnen. Ihre Constitution ist wiederum durch Armstrong und Wynne<sup>3)</sup> festgestellt worden. Ueber ihr Verhalten gegen Sulfirungsmittel war bisher nichts bekannt geworden und auch über ihre Eigenschaften finden sich in der Literatur nur spärliche Angaben. Es mag daher, ehe wir zur Beschreibung unserer Sulfirungsversuche übergehen, eine kurze Charakteristik der Säure hier Platz finden.

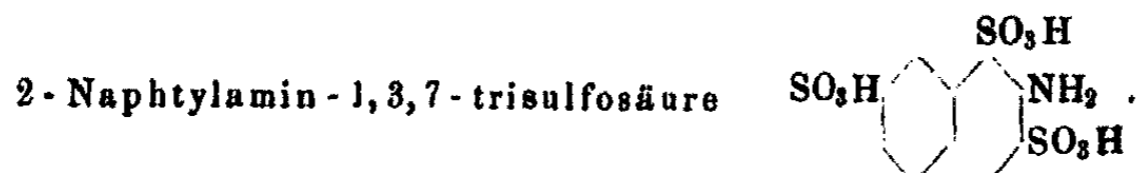
Das saure Natriumsalz der 2-Naphtylamin-3, 7-disulfosäure ist in Wasser schwerlöslich: 100 Theile Wasser lösen siedend 8 Theile und bei 20° nur 2 Theile des Salzes. In Kochsalzhaltiger Lösung ist es noch weit schwerer löslich. Das neutrale Natriumsalz ist viel leichter löslich, kann aber immerhin aus seiner Lösung durch conc. Natronlauge oder Kochsalz fast völlig ausgesalzen werden: es scheidet sich als Krystallpulver aus. Das saure Baryumsalz bildet äusserst schwer lösliche, mikroskopische, wetzsteinförmige Kryställchen. Die verdünnten Salzlösungen fluoresciren blau. Die Diazoverbindung bildet leicht lösliche, durch Kochsalz abscheidbare hellgelbe Nadelchen.

<sup>1)</sup> Proc. of the chem. soc. 1890, 11.

<sup>2)</sup> Vgl. P. Julius, Chemikerzeitung 1894, I, 180.

<sup>3)</sup> Proc. of the chem. soc. 1890, 127.

Die Sulfirung dieser Säure gestaltet sich ganz verschieden, je nachdem man bei müssiger, oder aber bei höherer Temperatur arbeitet.



Diese Säure bildet sich ausschliesslich und ohne Nebenproducte, wenn man die Sulfirungstemperatur Wasserbadhitze nicht überschreiten lässt. Wir trugen 1 Theil saures Natriumsalz der 2-Naphtylamin-3,7-disulfosäure in 3—4 Theile rauchende Schwefelsäure von 40 pCt.  $\text{SO}_2$  ein und erwärmten dann solange auf  $80^\circ$ , bis eine mit Eis verdünnte und mit Natriumnitrit versetzte Probe mit sodaalkalischer R-salzlösung einen leicht löslichen orangenen Farbstoff gab (der entsprechende Farbstoff der unsulfirten Säure ist schwer löslich). Dann wurde die Masse auf zerkleinertes Eis gegossen, mit Kalkmilch neutralisirt, wobei durch Eiszusatz Erhitzung verhindert wurde, abgesaugt, das Filtrat mit Soda genau umgesetzt und nach abermaligem Filtriren eingeengt, bis Salzsäurezusatz eine reichliche Ausscheidung bewirkte. Dann wurde die auf etwa  $50^\circ$  abgekühlte Lösung mit Salzsäure angesäuert. Es krystallisirt so das saure Natriumsalz der obigen Trisulfosäure in weissen Blättchen aus. Die Ausbeute beträgt über 80 pCt. der Theorie. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gelingt es, das Salz in schönen farblosen Blättern zu erhalten, die 4 Molekeln Krystallwasser enthalten.

Die Analyse bewies das Vorliegen des Dinatriumsalzes einer Naphtylamintrisulfosäure:

Analyse: Ber für  $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})(\text{SO}_3\text{Na})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  14.43 f. wasserfr. Subst. Na 10.77

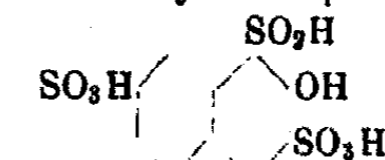
Gef. » » 15.23, 15.37 » 10.27, 10.32.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, lässt sich aber aus der Lösung durch Alkohol, Salzsäure oder Kochsalz abscheiden. Das neutrale Natriumsalz ist nicht aussalzbar, was eine Trennung von der 2-Naphtylamin-3,7-disulfosäure ermöglicht. Das saure Baryumsalz ist leicht löslich und krystallisirt in Kügelchen. Die verdünnten Salzlösungen fluoresciren violettblau.

Charakteristisch ist das Verhalten der neuen Säure gegen Mineralsäuren in der Hitze. Erhitzt man nämlich die z. B. mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung längere Zeit zum Kochen, so wird die Säure quantitativ in die 2-Naphtylamin-3,7-disulfosäure zurückverwandelt und die abgespaltene Sulfogruppe lässt sich leicht im Filtrat als Schwefelsäure nachweisen. Hieraus geht zugleich hervor, dass eine Umlagerung bei dem Sulfirungsprocess nicht stattgefunden hat.

Wie wir im weiteren Verlaufe noch an mehreren Beispielen zeigen werden, besitzen die gleiche Eigenschaft, gegen verdünnte Mineralsäuren in der Hitze unbeständig zu sein, alle diejenigen  $\beta$ -Naphtol- und  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäuren, die eine Sulfogruppe in der 1-Stellung enthalten. Nachdem unsere Versuche hierüber bereits abgeschlossen waren, ist uns die jüngst veröffentlichte Patentanmeldung (T. 3697)<sup>1)</sup> von G. Tobias bekannt geworden, in welcher der Nachweis geführt wird, dass die bisher als  $\beta$ -Naphtylschwefelsäure angesprochene Verbindung, die aus  $\beta$ -Naphtol und Schwefelsäure in der Kälte entsteht<sup>2)</sup>, nichts anderes ist, als 2-Naphtol-1-sulfosäure. Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass diese Säure beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren in  $\beta$ -Naphtol und Schwefelsäure zerfällt.

Durch diese Erkenntniss wird die oben angegebene Constitution für die vorliegende  $\beta$ -Naphtylamintrisulfosäure bereits sehr wahrscheinlich gemacht. Wir sind indessen auch noch auf einem anderen Wege zu derselben Formel gelangt. Wenn man nämlich die weiter unten zu beschreibende 2-Naphtol-1,3,7-trisulfosäure mit der dreifachen Menge 20 procentiger Ammoniakflüssigkeit unter Zusatz von etwas Chlorammonium mehrere Stunden auf etwa 190° im Autoclaven erhitzt, so erhält man (neben etwas 2-Naphtylamin-3,7-disulfosäure) die obige Naphtylamintrisulfosäure mit allen ihren Eigenschaften, und da aus weiterhin anzuführenden Gründen jener Naphtoltrisulfosäure

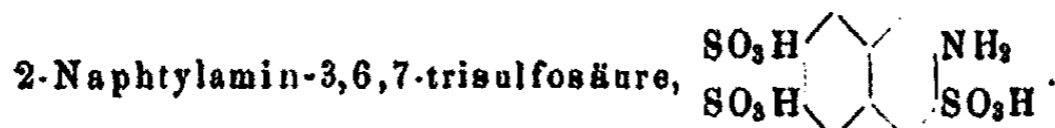
wohl zweifellos die Constitution  zukommt,

so ist auch für die Naphtylamintrisulfosäure keine andere möglich.

Ausserst interessant ist nun das Verhalten der vorliegenden Trisulfosäure gegen rauchende Schwefelsäure bei höherer Temperatur. Steigert man nämlich, nachdem die Bildung der 2-Naphtylamin-1,3,7-trisulfosäure stattgefunden hat, die Temperatur auf 120—130°, so lässt sich eine Veränderung leicht constatiren, wenn man eine mit Eis verdünnte und diazotirte Probe zu einer sodaalkalischen R-Salzlösung zusetzt: es scheidet sich jetzt wieder theilweise ein schwerlöslicher Azofarbstoff aus. Arbeitet man nun nach 6—8 stündigem Erhitzen auf 130° die Sulfirungsmasse auf, so findet man keine Spur von der 2-Naphtylamin-1,3,7-trisulfosäure mehr vor, dafür aber zwei neue Naphtylamintrisulfosäuren und eine Naphtylamintetrasulfosäure, die sich secundär aus einer dieser beiden gebildet hat! Wir beschreiben im Folgenden diese 3 Säuren, deren Constitutionen wir sämmtlich mit Sicherheit feststellen konnten.

<sup>1)</sup> Das Patent ist unterdessen ertheilt worden: D. R.-P. 74688.

<sup>2)</sup> Vgl. Armstrong, diese Berichte 15, 202 und Nietzki, ebenda 15, 305.



Wenn man die durch längeres Erhitzen der 2-Naphtylamin-3,7-disulfosäure mit 4 Theilen 40procentiger rauchender Schwefelsäure bei 130° erhaltene Sulfirungsmasse, was vortheilhaft ist, nur auf die beiden Trisulfosäuren verarbeiten will, so zerstört man die mitgebildete Tetrasulfosäure nach dem Eintragen der Masse in Eiswasser durch kurzes Kochen der sauren Flüssigkeit: sie geht dabei unter Abspaltung einer Sulfogruppe ebenfalls in Trisulfosäure über. Dann verarbeitet man in üblicher Weise auf eine Lösung der Natriumsalze und dampft diese soweit ein, dass bei Zusatz von Salzsäure ein dicker Krystallbrei entsteht. Die Lösung braucht zu dem Zwecke noch gar nicht sehr concentrirt zu sein. Dieser Krystallbrei besteht ausschliesslich aus dem sauren Natriumsalze der 2-Naphtylamin-3,6,7-trisulfosäure. Die Abscheidung desselben ist wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser eine sehr vollständige. Das Salz wird abgesaugt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten. Es krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser, die es bei 150° vollständig abgibt.

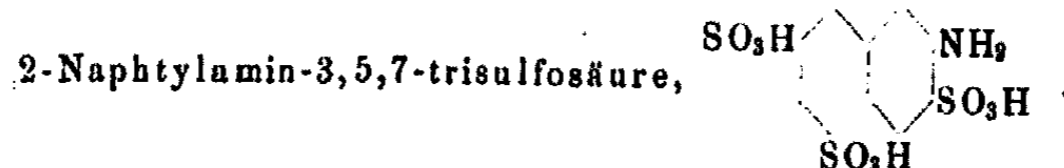
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_7(NH_2)(SO_3H)(SO_3Na)_2 + 3H_2O$ .  
 Procento:  $H_2O$  11.23, f. wasserfr. Subst. Na 10.77,  
 Gef. » » 11.73, 11.70, » 10.52, 10.43.

Das Salz krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden feinen langen Nadeln, die abgesaugt eine papierähnliche Masse geben. Es ist ziemlich löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem und sehr schwer löslich in kalter Salzsäure oder Kochsalzlösung. Das neutrale Natriumsalz ist leichter löslich, aber durch Natronlauge oder Kochsalz aus seinen Lösungen aussalzbar. Das neutrale Baryumsalz bildet weisse, auch in heissem Wasser schwer lösliche Flocken. Die verdünnten Salzlösungen der Säure fluoresciren stark blau. Die Diazoverbindung (saur. Na-Salz) stellt hellgelbe, ziemlich schwer lösliche Nadelchen dar; sie giebt mit *R*-Salz einen schwer löslichen rothen Farbstoff.

Die Diazoverbindung giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine Naphtoltrisulfosäure, die mit der weiter unten zu beschreibenden 2-Naphtol-3,6,7-trisulfosäure leicht identificirt werden kann.

Zur Ermittlung der Constitution dieser Säure haben wir die Diazoverbindung in üblicher Weise mit Zinnchlorür zur Naphtylhydrazintrisulfosäure reducirt. Das saure Natriumsalz dieser letzteren ist sehr schwer löslich und kann bequem aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt werden. Durch Kochen mit überschüssigem Kupfersulfat konnte die Hydrazingruppe glatt eliminirt werden. Die entstandene Naphtalintrisulfosäure zeigte die Eigenschaft, sich schon aus verdünnter Lösung mit Koch-

salz in Gestalt ihres Natriumsalzes aussalzen zu lassen. Diese Eigenschaft besitzt aber von allen bis jetzt bekannten Naphtalintrisulfosäuren nur die Naphtalin-2,3,6-trisulfosäure<sup>1)</sup>. In der That war es leicht, sie mit dieser Säure, die zum Vergleich aus der 2-Naphtylamin-3,7-disulfosäure wie aus der 2-Naphtylamin-3,6-disulfosäure nach den Angaben des D. R.-P. 70296 dargestellt wurde, zu identificiren. Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid wurde aus allen drei Präparaten das schon von Armstrong und Wynne (loc. cit.) beschriebene Trisulfochlorid dargestellt: es krystallisirte aus Benzol in rechteckigen Platten vom Schmp. 202°. Nach diesen Feststellungen kann in der beschriebenen Säure nur die 2-Naphtylamin-3,6,7-trisulfosäure vorliegen.



In der Mutterlauge von der vorigen Säure befindet sich die andere oben erwähnte  $\beta$ -Naphtylamin-trisulfosäure. Um sie zu isoliren, macht man die saure Flüssigkeit wieder mit Natronlauge neutral, dampft auf ein kleines Volumen ein und säuert dann von Neuem an. Es krystallisirt, wenn auch langsam, das saure Natriumsalz der neuen Säure in undeutlichen Nadelchen aus. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kann es rein erhalten werden.

Die Analyse des bei 150° getrockneten Salzes ergab:

Ber. für	$C_{10}H_7(NH_2)(SO_3H)(SO_3Na)_2$
Procente:	Na 10.77,
Gef.	» » 10.47, 10.49.

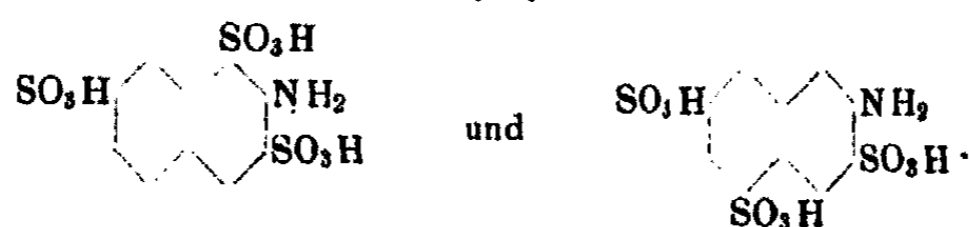
Besser als dies saure Salz krystallisirt das neutrale Natriumsalz aus verdünntem heissem Alkohol in schönen radial gruppirten gelblichen Nadeln, die  $5\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser (bei 160° völlig entweichend) enthalten.

Analyse: Ber. für	$C_{10}H_7(NH_2)(SO_3Na)_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$ .
Procente:	$H_2O$ 18.06 f. wasserfr. Subst. Na 15.37,
Gef.	» » 18.55, 18.63, » 15.07, 15.11.

Das Salz ist nicht aussalzbar, durch Alkoholzusatz wird es aus seiner wässrigen Lösung leicht erst ölig gefällt. Ueberhaupt sind die meisten Salze dieser Säure sehr leicht löslich. Charakteristisch für sie ist eine intensiv grüne Fluorescenz der verdünnten Lösungen. Die Diazoverbindung ist ebenfalls leicht löslich; sie giebt mit R-Salz einen leicht löslichen rothen Farbstoff.

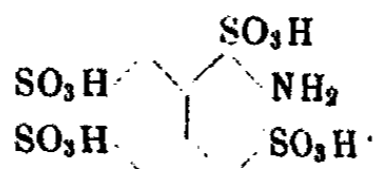
<sup>1)</sup> D. R.-P. 70296 (Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.). Armstrong und Wynne, Proc. of the chem. soc. 1893, 166.

Zur Constitutionsbestimmung haben wir auch hier wieder den mehrfach beschriebenen Weg betreten. Die aus der Diazoverbindung hergestellte Hydrazinverbindung ist ebenfalls leicht löslich und konnte nur mittels Alkohol zur Abscheidung gebracht werden. Sie lieferte mit Kupfersulfat gekocht eine Naphtalintrisulfosäure, die mit Phosphorpentachlorid ein Trisulfochlorid gab, das aus Benzol in grossen glänzenden Prismen, aus Aether in weissen Nadelchen vom Schmp. 165—166° krystallisirte. Es zeigte sich, dass hier die Naphtalin-1.3.7-trisulfosäure vorlag, die zum Vergleich aus 2-Naphtylamin-6.8-disulfosäure (Amido-G-Säure) durch Diazotiren, Behandeln mit Kaliumxanthogenat, Verseifen und Oxydiren des Bisulfids mittels Permanganat<sup>1)</sup> dargestellt wurde. Es konnte in Allem völlige Uebereinstimmung beobachtet werden. Von der Naphtalin-1.3.7-trisulfosäure leiten sich nun 2  $\beta$ -Naphtylamintrisulfosäuren ab:



Da nun der ersteren Formel eine Säure entspricht, die wir oben bereits beschrieben haben, so bleibt nur die letzte Formel für die vorliegende Säure übrig. In Uebereinstimmung hiermit liefert auch die letztere beim Diazotiren und Kochen der Diazoverbindung mit verdünnten Säuren eine  $\beta$ -Naphtoltrisulfosäure, die fähig ist, Azofarbstoffe zu liefern.

2-Naphtylamin-1.3.6.7-tetrasulfosäure,



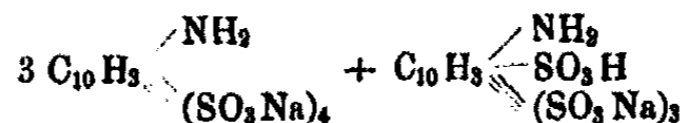
Diese Säure ist gleichfalls in dem Sulfirungsgemisch (bei 130°) enthalten; sie bildet sich secundär aus der 2-Naphtylamin-3.6.7-trisulfosäure und ihre Menge wächst mit der Länge der Sulfirungsdauer. Sie kann auf geeignete Weise aus dem Gemisch abgetrennt werden. Zweckmässiger ist es indessen, für ihre Darstellung von der einheitlichen 2-Naphtylamin-3.6.7-trisulfosäure auszugehen und diese mit überschüssiger, stark rauchender Schwefelsäure längere Zeit (2 Tage) auf 100—130° zu erhitzen. Die Sulfirung ist beendet, wenn der Farbstoff einer mit Eis verdünnten und diazotirten Probe mit R-Salz leicht löslich geworden ist. Bei der Aufarbeitung der Masse muss Erhitzung in saurer Lösung vermieden werden, da die

<sup>1)</sup> D. R.-P. 70296 (Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.).



Säure sonst in Trisulfosäure zurückverwandelt wird. Alkalische Lösungen können dagegen ohne Gefahr über freiem Feuer eingedampft werden.

Die  $\beta$ -Naphthylamintetrasulfosäure bildet, wie es scheint, keine eigentlichen sauren Salze, deren Darstellung mehrfach versucht wurde. Es wurden bei den verschiedensten Darstellungen des sauren Natriumsalzes — auch als es durch Salzsäure aus wässriger Lösung ausgefällt wurde — folgende Zahlen für die bei 150—160° getrocknete Substanz gefunden: Na 15.77, 15.60, 15.74 und 15.90. Diese Zahlen würden auf die Formel



stimmen — doch möchten wir eine solche Formel nur mit allem Vorbehalt geben.

Das Natriumsalz ist leicht löslich, kann aber durch Salzsäure, Alkohol oder Kochsalz zur Abscheidung gebracht werden. Charakteristisch ist das neutrale Baryumsalz, das auch in heissem Wasser sehr schwer lösliche, wetzsteinförmige mikroskopische Kryställchen bildet. Verdünnte Lösungen des neutralen Natriumsalzes bleiben bei Zusatz von Chlorbaryumlösung zunächst klar, scheiden das Salz aber sofort beim Kochen aus. An der Luft getrocknet enthält dasselbe 6 Mol. Krystallwasser, die bei 150° vollständig weggehen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{NH}_2)(\text{SO}_3)_4\text{Ba}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .


Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  12.84, f. wasserfr. Subst. Ba 37.38.

Gef. » » 13.24, 13.06, » 36.54, 36.47.

Die verdünnten Salzlösungen der Tetrasulfosäure zeigen eine starke, violettblaue Fluorescenz.

Dass dieser Säure die ihr zugeschriebene Constitution zukommt, folgt bereits aus der leichten Abspaltbarkeit der Sulfogruppe, die deshalb in der 1-Stellung stehen muss. In Uebereinstimmung hiermit steht auch die Thatsache, dass sich die Säure auch aus der unten zu beschreibenden 2-Naphtol-1.3.6.7-tetrasulfosäure durch Erhitzen mit Ammoniak im Autoclaven auf nicht zu hohe Temperatur (180°) darstellen lässt. Ueber ihre Constitution kann nach diesen Beziehungen kaum ein ernstlicher Zweifel herrschen.

Die im Vorstehenden beschriebene Sulfirung der 2-Naphtylamin-3.7-disulfosäure ist in mehr als einer Beziehung theoretisch interessant. Zunächst ist in der Bildung der 2-Naphtylamin-3.6.7-trisulfosäure,

$\text{SO}_3\text{H}$    $\text{NH}_2$   
 $\text{SO}_3\text{H}$   $\text{SO}_3\text{H}$ , der erste Fall sicher nachgewiesen, der gegen die Armstrong-Wynne'sche Sulfirungsregel<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Proc. of the chem. soc. 1890, 130.

verstößt, wonach eine neue Sulfogruppe nicht in *o*-, peri- oder *p*-Stelle zu einer bereits vorhandenen eintreten soll. Wir wollen gleich hier erwähnen, dass weitere Untersuchungen, über die wir vielleicht später berichten werden, uns gezeigt haben, dass derartige Fälle keineswegs selten sind.

Des weiteren möchten wir noch auf die bemerkenswerthe Thatsache hinweisen, dass die 2-Naphtylamin-1.3.7-trisulfosäure bei Gegenwart von viel überschüssigem Schwefelsäureanhydrid quantitativ ihre 1-Sulfogruppe wieder abspaltet und sich dafür an zwei anderen Stellen sulfirt. Man hatte ähnliche Vorgänge schon früher beobachtet, und Armstrong und Wynne<sup>1)</sup> hatten deshalb die Ansicht vertreten, dass derartige »Umlagerungen« in der Naphtalinreihe häufig zu beobachten seien. H. Erdmann<sup>2)</sup> hat dann die bisher bekannten »Umlagerungen« dieser Art in rationeller Weise durch Einwirkung von Wasser — hydrolytische Spaltung und Neusulfirung — zu erklären versucht. Man kann diese Erklärungsversuche gewiss gelten lassen für die von dem letzteren Forscher besprochenen Fälle; aber die hier mitgetheilten Versuche beweisen, dass auch in der Naphtalinreihe wirkliche Umlagerungen zu beobachten sind, und man wird also wohl in Zukunft auch solche Möglichkeiten in Betracht ziehen müssen.

### III. Sulfirung der 2-Naphtol-7-sulfosäure.

Dass die 2-Naphtol-7-sulfosäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure eine  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure liefert, ist schon vor 6 Jahren von Weinberg<sup>3)</sup> gezeigt worden; die Constitution dieser Säure wurde dann von Armstrong und Wynne<sup>4)</sup> ermittelt: sie ist 2-Naphtol-3.7-disulfosäure. Weinberg giebt an, dass unter allen Umständen nur diese eine Disulfosäure erhalten werden könne. Ueber die Bildung von Trisulfosäuren war bisher noch nichts bekannt geworden.

Wir haben auch die Sulfirung dieser Säure wieder aufgenommen und sind dabei auf eine ähnliche Mannigfaltigkeit gestossen, wie bei unseren Versuchen über die oben besprochenen Amidosäuren. Je nach dem angewandten Sulfirungsmittel und der Temperatur gelingt es, vier verschiedene Producte zu erhalten: 1) 2-Naphtol-3.7-disulfosäure, 2) 2-Naphtol-1.7-disulfosäure, 3) 2-Naphtol-1.3.7-trisulfosäure und 4) 2-Naphtol-1.3.6.7-tetrasulfosäure<sup>5)</sup>. Die letzt-

<sup>1)</sup> Proc. of the chem. soc. 1889, 5.

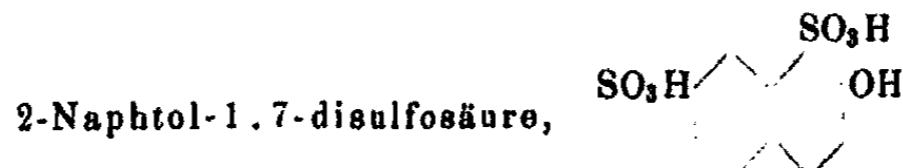
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 275, 194.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 2911.

<sup>4)</sup> Proc. of the chem. soc. 1890, 127.

<sup>5)</sup> Beiläufig sei bemerkt, dass wir beim Behandeln von 2-Naphtol-7-sulfosäure mit  $1\frac{1}{2}$  Theilen rauchender Schwefelsäure (25 pCt. Anhydrid) bei 80—90° noch eine fünfte Säure in geringer Menge erhalten konnten. Sie konnte durch ihr Baryumsalz abgetrennt werden. Sie erwies sich der Analyse zufolge als  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure. Wir haben sie nicht näher untersucht.

genannte Säure endlich lässt sich leicht in eine weitere neue Säure überführen: in die 2-Naphtol-3.6.7-trisulfosäure. Es lässt sich in allen Fällen so einrichten, dass die eine oder die andere dieser Sulfosäuren ausschliesslich oder doch als Hauptproduct entsteht. Die 2-Naphtol-3.7-disulfosäure bildet sich beim Erhitzen mit 3—4 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade; hierbei wird, wie schon Weinberg bemerkt (loc. cit.), keine isomere Disulfosäure gebildet, wohl aber erhält man leicht daneben die 2-Naphtol-1.3.7-trisulfosäure, deren Menge von der Dauer und der Temperatur abhängig ist. Ganz anders verläuft dagegen die Sulfirung bei Anwendung von Schwefelsäurechlorhydrin.



Trägt man unter Kühlung mit Eiswasser 1 Theil 2-naphtol-7-sulfosaures Natrium in 3 Theile Schwefelsäurechlorhydrin ein, so geht das Salz unter starkem Schäumen in Lösung und nach einigen Stunden combinirt sich eine herausgenommene Probe sodaalkalisch nicht mehr mit Diazobenzol. Man trägt die Masse in Eiswasser ein, entfernt die Schwefelsäure mit Kalkmilch, filtrirt, fällt im Filtrat den Kalk wieder mit Pottasche aus und engt die erhaltene Lösung ein. Die gebildete  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure lässt sich aus der Lösung durch Zusatz von Chlorkalium in Gestalt ihres Kaliumsalzes abscheiden, das man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht reinigen kann. Die Analyse bewies das Vorliegen einer Naphtoldisulfosäure.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_7(OH)(SO_3K)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ .

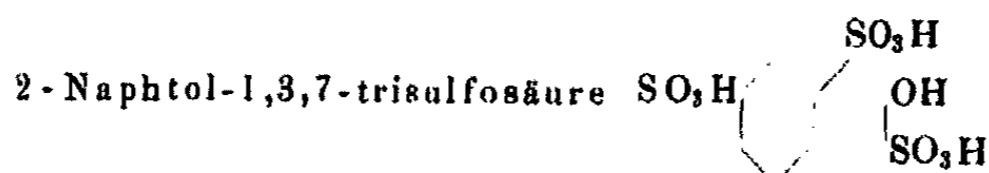
Proc.:  $H_2O$  6.64, für wasserfr. Subst. K 20.53.

Gef. » » 6.83, 7.01, » 20.64, 20.31,

Das Krystallwasser entweicht bei  $130^\circ$ . Das Salz bildet farblose derbe Krystalle, in warmem Wasser leicht, schwer löslich in kalter Chlorkaliumlösung. Das Natriumsalz ist viel leichter löslich und krystallisirt aus Kochsalzlösung in feinen verfilzten Nadelchen. Das Baryumsalz ist schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisirt in glänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln. Alkalische Salzlösungen der Säure fluoresciren schwach blau. Die Säure giebt, wie bereits erwähnt, keine Azofarbstoffe, woraus sich bereits der Schluss ziehen lässt, dass ihr die Constitution  $OH : S : S = 2 : 1 : 7$  zukommt. Wir haben indessen den sicheren Beweis für diese Constitution noch durch Ueberführung in die entsprechende  $\beta$ -Naphtylamindisulfosäure erbracht. Zu diesem Zwecke erhitzen wir das Kaliumsalz der Naphtoldisulfosäure mit  $2\frac{1}{2}$  Theilen 25 procentigem Ammoniak und  $\frac{1}{2}$  Theil Chlorammonium 10 Stunden auf etwa  $190^\circ$ . Aus der so erhaltenen Lösung konnte ohne Schwierigkeit das Kaliumsalz der 2-Naphtylamin-1.7-di-

sulfosäure in grossen Krystallen mit allen den oben beschriebenen Eigenschaften gewonnen werden. Dass auch umgekehrt die Darstellung der 2-Naphtol-1,7-disulfosäure aus der früher beschriebenen Amidosäure leicht möglich ist, ist gleichfalls schon erwähnt worden.

Es braucht wohl endlich kaum besonders hervorgehoben zu werden, dass die vorliegende Naphtoldisulfosäure gegen Mineralsäuren in der Hitze unbeständig ist: schon halbstündiges Kochen mit verdünnter (10 procentiger) Salzsäure genügt, um die 1-Sulfogruppe quantitativ abzuspalten.



Diese Säure erhält man als einziges Product bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Theil 2-naphtol-7-sulfosaurem Natrium mit 3 Theilen 25-procentiger rauchender Schwefelsäure auf 80—90°. Dass sie auch schon bei Anwendung von conc. Schwefelsäure neben der Disulfosäure entsteht, ist bereits erwähnt worden. Zur Isolirung der Säure giesst man die Sulfirungsmasse in Eiswasser und neutralisirt unter Vermeidung von starker Erhitzung mit Kalkmilch. Das Filtrat, mit Soda genau umgesetzt, liefert eine Lösung des Na-Salzes, das aus der eingedampften Flüssigkeit durch Zusatz von Alkohol als weisses Krystallpulver gefällt werden kann. Auch das Baryumsalz eignet sich sehr gut zur Abscheidung: man versetzt mit Chlorbaryumlösung, filtrirt von etwas Baryumsulfat und verdampft zur Krystallisation.

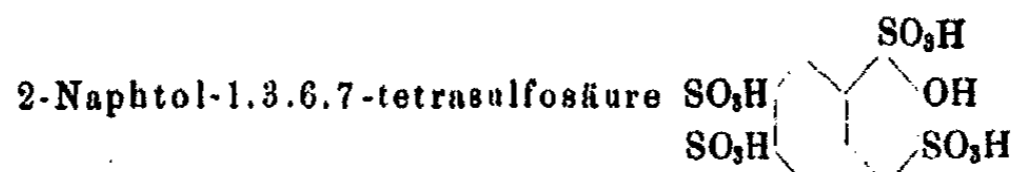
Das Natriumsalz gab nach dem Trocknen 150—170° stimmende Werthe für Trisulfosäure.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_3$

Procente: Na 15.33.

Gef. » » 15.35, 15.38.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, schwer- oder unlöslich in Alkohol. Auch das Baryumsalz ist leicht löslich, es krystallisirt undeutlich; beim schnellen Abkühlen heisser Lösungen scheidet es sich meist gallertartig aus, besser bei langsamem Erkalten. Alkalische Salzlösungen der Säure fluoresciren schön bläulichgrün. Die Säure combinirt sich sodaalkalisch gleichfalls nicht mit Diazobenzol, woraus hervorgeht, dass eine Sulfogruppe in der 1-Stellung sich befinden muss. Hiermit steht auch in Uebereinstimmung, dass sie beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren glatt die 2-Naphtol-3,7-disulfosäure zurückliefert. Ueber ihre Constitution dürfte hiernach kein Zweifel herrschen. Dass sie beim Erhitzen mit Ammoniak in die 2-Naphtylamin-1,3,7-trisulfosäure übergeführt werden kann, ist früher bei dieser schon auseinandergesetzt worden.



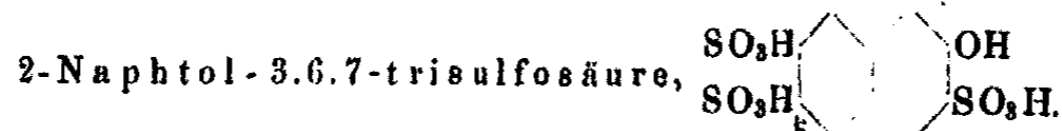
Diese  $\beta$ -Naphtoltetrasulfosäure entsteht als einziges Product, wenn man die vorhergehende Säure bei höherer Temperatur weiter sulfirt. Man kann auch von dem 2-naphtol-7-sulfosauren Natrium direct ausgehen und dies in 4 Theile rauchende Schwefelsäure von 40 pCt.  $\text{SO}_3$  eintragen, allmählich auf  $120-130^\circ$  erwärmen und hierbei etwa 8 Stunden erhalten. Die Aufarbeitung geschieht in üblicher Weise, doch mit der Vorsicht, dass eine Erhitzung der Lösung, solange sie sauer ist, durch Eiszusatz verhindert wird. Die Isolirung erfolgt in der Form des Baryumsalzes, das auf Zusatz von Chlorbaryumlösung zur heissen Natriumsalzlösung als schweres sandiges Krystallpulver ausfällt. Durch Kochen mit der genau nöthigen Menge Sodalösung und Filtriren von Baryumcarbonat erhält man daraus leicht eine Lösung des reinen Natriumsalzes, aus der dieses durch Alkohol krystallinisch abgeschieden werden kann. Die Analyse des Salzes (bei  $150^\circ$  getrocknet) bewies das Vorliegen einer Naphtoltetrasulfosäure.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})_4$   
 Procente: Na 16.66.  
 Gef. » » 16.41, 16.44.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, äusserst schwer dagegen in Alkohol. Das Baryumsalz ist, wie schon bemerkt, ein schwerer sandiger Niederschlag, der auch in kochendem Wasser sehr schwer löslich ist. Alkalische Salzlösungen fluoresciren stark bläulich grün. Auch diese Säure kuppelt sich nicht als solche mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen, so dass auch in ihr die 1-Stellung besetzt sein muss. Hieraus, sowie aus der Thatsache, dass sie beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in die nachfolgende 2-Naphtol-3.6.7-trisulfosäure übergeführt werden kann, ergibt sich ihre Constitution. Dass sie ferner beim Erhitzen mit Ammoniak in die früher beschriebene  $\beta$ -Naphtylamintetrasulfosäure übergeführt werden kann, ist bei dieser bereits erwähnt worden: diese Reaction erfordert aber einige Vorsicht, wenn man ein gutes Resultat erzielen will, da bei zu hohem oder zu langem Erhitzen leicht Sulfogruppen abgespalten werden.

Ausser dieser Tetrasulfosäure konnte in der Sulfirungsmasse kein weiteres Product nachgewiesen werden; auch entfernte sich die Ausbeute nicht weit von der von der Theorie geforderten. Die complicirten Verhältnisse, wie sie bei den entsprechenden Amidosäuren beobachtet wurden, kommen also in der Naphtolreihe in Wegfall. Es möge übrigens noch bemerkt werden, dass in der Bildung der Naphtol- und Naphtylamintetrasulfosäure der erste Fall vorliegt, wo die Sulfirung eines Naphtol- oder Naphtylaminderivates bis zu einer Tetra-

sulfosäure beobachtet worden ist. Sulfirt sich doch  $\beta$ -Naphthol selbst mit 40 procentiger rauchender Schwefelsäure in grossem Ueberschuss bei 120° nicht weiter als bis zur 2.3-Naphtsulton-6.8-disulfosäure <sup>1)</sup>).



1 Th. Natriumsalz der  $\beta$ -Naphtoltetrasulfosäure wird mit 10 Th. 10 procentiger Salzsäure am Rückflusskühler etwa 1—2 Stunden gekocht. Beim Erkalten der Lösung entsteht ein aus feinen weissen Nadelchen bestehender Krystallbrei des Natriumsalzes der neuen Säure. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und bei 160° getrocknet erwies sich das Salz als das normale Natriumsalz einer Naphtoltrisulfosäure.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_3$

Procente: Na 15.33.

Gef. » » 15.23, 15.34.

Dies Natriumsalz zeichnet sich im Gegensatz zu denen der bisher bekannten Naphtoltrisulfosäuren durch seine Schwerlöslichkeit aus, so dass es sich, wie erwähnt, bequem aus reinem Wasser umkrystallisiren lässt. Noch schwerer löslich ist es in Salzsäure und Kochsalzlösung. Es ist unlöslich in Alkohol. Besonders charakteristisch für diese Naphtoltrisulfosäure ist auch das Baryumsalz; es ist schwer löslich und gallertartig; selbst stark verdünnte heisse Lösungen desselben erstarren beim Erkalten zu einer durchscheinenden Gallerte. Die alkalischen Lösungen der Salze fluoresciren stark blaugrün. Die Säure combinirt sich mit Diazoverbindungen glatt zu meist schwer löslichen Azofarbstoffen.

Dass vorliegender Säure die ihr zugeschriebene Constitution wirklich zukommt, geht daraus hervor, dass die 2-Naphtylamin-3.6.7-trisulfosäure diazotirt und mit Schwefelsäure gekocht eine mit ihr vollkommen identische Naphtoltrisulfosäure liefert, wie bereits oben (S. 1201) erwähnt worden ist. Wir haben aber auch den umgekehrten Weg eingeschlagen und sie durch Erhitzen mit Ammoniak in der üblichen Weise in die Naphtylamintrisulfosäure übergeführt und haben, wie nicht anders zu erwarten war, auch auf diesem Weg das gleiche Resultat erzielt.

Am Schlusse der Beschreibung unserer Versuche angelangt, fassen wir die theoretisch wichtigeren Resultate, die sich aus ihnen ergeben, nochmals in aller Kürze zusammen:

1. Der von Armstrong und Wynne aufgestellten Sulfirungsregel darf nunmehr keine allgemeine Gültigkeit mehr zugeschrieben werden.

<sup>1)</sup> Nietzki, Chemikerzeitung 1891, 1, 296.

2. Auch bei Gegenwart von Schwefelsäureanhydrid sind -- bei höherer Temperatur -- Wanderungen von Sulfogruppen im Naphtalin-kern möglich.

3. Die 2-Amidogruppe vermag unter Umständen eine Sulfogruppe auch in die 4-Stellung zu dirigiren.

4. Alle  $\beta$ -Naphtol- und  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäuren, die eine Sulfogruppe in  $\alpha$ -Orthostellung zur Oxy- oder Amidogruppe enthalten, sind dadurch ausgezeichnet, dass sie diese Sulfogruppe schon beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wieder abspalten, und zwar erfolgt diese Reaction bei den Naphtolsulfosäuren meist leichter als bei den Naphtylaminsulfosäuren.

Elberfeld, Anfang April 1894.

#### 225. Max Weger: Ueber Brom- und Oxysebacinsäuren.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Leipzig; mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 26. April.)

##### A. Bromsebacinsäuren.

A. Claus und Th. Steinkauler<sup>1)</sup> haben durch Erhitzen von Sebacinsäure mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Brom im geschlossenen Rohre auf 160 bis 170° eine Dibromsebacinsäure dargestellt, für welche sie den Schmelzpunkt 115° angeben. Dieselbe soll beim Kochen ihres Natriumsalzes mit Wasser in eine Oxysebacinsäure  $C_{10}H_{15}(OH)O_4$  übergehen, welche bei 143° schmilzt und zwischen 90 und 87° wieder erstarrt. Das Silbersalz der Dibromsebacinsäure dagegen gab ihnen beim Kochen mit Wasser eine Dioxysebacinsäure, welche den Schmelzpunkt 130° und den Erstarrungspunkt 85° zeigte.

Vier Jahre später haben Auwers und Bernhardt<sup>2)</sup> unter Anwendung der Volhard'schen Bromirungsmethode alle untersuchten Dicarbonsäuren, welche neben jeder Carboxylgruppe mindestens ein  $\alpha$ -ständiges Wasserstoffatom enthalten, in zweifach gebromte Säuren übergehen sehen und so auch eine Dibromsebacinsäure von 117,5 bis 119° Schmp. erhalten. Als diese Arbeit erschien, hatte ich bereits das Studium der gleichen Reaction begonnen und dabei theilweise etwas abweichende Ergebnisse erzielt, welche die vollständige Durchführung der Versuche wünschenswerth erscheinen liessen.

Vollkommen reine Sebacinsäure wurde in Mengen von je 100 g mit 100 g Phosphortribromür gemischt und mit 220 g trockenem Brom

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2882.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2209.

in kleinen Portionen bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Dabei entwickelte sich anfangs viel Bromwasserstoff; schon nach Zusatz von etwa 100 g Brom war alle Sebacinsäure klar gelöst; die Gasentwicklung hörte jetzt fast vollständig auf. Nach 24stündigem Stehen wurde auf dem Wasserbade erhitzt, bis die wiederum lebhaft Bromwasserstoffentwicklung abermals beendet war. Dieser Punkt trat nach 6—8 Stunden ein. Die dunkelbraune Reaktionsflüssigkeit wurde nun in zwei Liter heissen Wassers allmählich eingegossen und das sich unter heftiger Reaction am Boden abscheidende Oel so lange mit dem Wasser zusammengerührt, bis es unter allmählicher Abkühlung zu einem fast festen Kuchen erstarrt war. Ueber demselben schieden sich aus der wässrigen Lösung federartige Krystallisationen ab, deren Schmelzpunkt bei verschiedenen Darstellungen zwischen 110 und 121° schwankte. Die gesammte Menge der Producte wog 178 g, demnach beinahe so viel wie beim vollständigen Uebergange in Dibromsebacinsäure zu erwarten war.

Zur Reinigung der Rohsäure wurden verschiedene Wege eingeschlagen.

Zunächst wurde sie in kalter Natriumbicarbonatlösung aufgenommen und durch Salzsäure in 6 Portionen fractionirt ausgefällt. Die ersten Niederschläge waren ölförmig und enthielten weniger Brom, als die Dibromsebacinsäure enthalten soll (44,44 pCt.), dagegen wesentlich mehr als Monobromsebacinsäure (28,47 pCt.). Die späteren Niederschläge erstarrten oder fielen sofort fest aus. Der Gang war z. B. folgender:

1. Fällung: braunes Oel, nicht erstarrend, mit 36,76 pCt. Br.
2.    › dunkelgelbes Oel, nicht erstarrend,
3.    › hellgelbes Oel, nach längerer Zeit halbfest.
4.    › weisses Oel, schnell erstarrend,
5.    › weisse, noch etwas klebrige Krystallmasse,
6.    › weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei verschiedenen Darstellungen zwischen 105 und 116° schwankte. Einer dieser krystallinischen Niederschläge von 111—114° Schmp. enthielt 43,31 pCt. Brom, also beinahe die für Dibromsebacinsäure berechnete Menge.

Wird mit jeder der Fractionen dieses Verfahren öfters wiederholt, so nehmen die rein öligen und die krystallinischen Ausscheidungen an Menge zu und die Schmelzpunkte der letzteren gehen allmählich etwas in die Höhe. Bald jedoch wird eine Grenze erreicht, bei welcher die Reinigung nicht weiter getrieben werden kann.

Auch durch Verreiben des Rohöles mit kaltem Benzol kann eine theilweise Trennung erreicht werden. Dasselbe löst namentlich die öligen Bestandtheile, viel schwerer die Krystalle, welche als weisses



Pulver von 116—118°, in einem anderen Falle von 113—117° zurückblieben.

Eine dritte, zwar sehr mühsame, aber doch schliesslich ziemlich befriedigende Ergebnisse liefernde Methode bestand in der systematischen, oft wiederholten fractionirten Fällung der ätherischen Lösung mit Petroläther. Derselben wurden die auf vorstehend geschilderten Wegen krystallinisch gewonnenen Producte unterworfen. Jede Fällung wurde für sich getrocknet und auf ihren Schmelzpunkt untersucht. Gleich schmelzende Fractionen wurden dann mit einander vereinigt, wieder in Aether gelöst und abermals durch Petroläther gebrochener Fällung unterworfen. Die zuerst niedergeschlagenen Antheile hatten stets die höheren Schmelzpunkte, die sich endlich bis 130—133° erhoben, während die später zur Ausscheidung kommenden sich schon wenig oberhalb 100° verflüssigten. Die höher schmelzenden Fractionen konnten endlich durch Umkrystallisiren aus heisser Benzollösung auf 134° Schmp. gebracht werden. Auch diese Säure ist indessen noch nicht ganz rein. Durch Umkrystallisiren ihres Calciumsalzes aus Wasser und der wieder abgeschiedenen Säure aus heissem Benzol konnte der Schmelzpunkt schliesslich auf 136°, dann aber in keiner Weise mehr erhöht werden.

Diese bei 136° schmelzende, in glänzenden Blättchen und flachen Nadeln krystallisirende Säure besitzt die Zusammensetzung der Dibromsebacin-säure.

Analyse: Ber. Procente: C 33.33, H 4.44, Br 44.44,  
Gef. » » 33.44, » 4.50, » 44.58, 44.58.

Diese löst sich in Alkohol, Aether, Essigsäureäthylester und heissem Benzol ausserordentlich leicht, in Chloroform, Eisessig und Aceton sehr reichlich, schwer in kaltem Benzol und so gut wie gar nicht in Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

Auch die niedriger, und zwar von 119° an, schmelzenden Fractionen besitzen noch die Zusammensetzung der Dibromsebacin-säure; so gaben die Antheile von

119—123° Schmp.	44.27 pCt. Brom,
122—124,5° »	44.17 » »
125—129° »	44.57 » »
128—132° »	44.23 » »

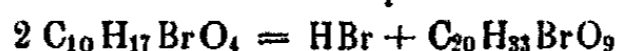
ferner bei vollständiger Analyse

124—127.5° Schmp. . . . .	C 33.59, H 4.56, Br. 44.75
127—129° » . . . . .	» 33.41, » 4.62, » 44.37
gegen den berechneten Werth . . .	» 33.33, » 4.44, » 44.44

Ob hier mit der bei 136° schmelzenden Dibromsebacin-säure ein leichter sich verflüssigendes Isomeres gemengt ist, oder ob die niedrigeren Schmelzpunkte lediglich durch spurweise Verunreinigung mit dem öligen Bromirungsproducte bedingt sind, habe ich nicht voll-

kommen sicher entscheiden können. Da aus diesen leichter schmelzenden Antheilen aber durch Wiederholung der Reinigungsverfahren Säure von 136° Schmp. erhalten werden konnte, scheint mir die Nichtexistenz einer isomeren Säure wahrscheinlich zu sein.

Die öligen Antheile der gebromten Rohsäure waren wesentlich ärmer an Brom, doch enthielten anfangs auch die aus der Natriumsalzlösung zuerst abgeschiedenen, nicht erstarrenden Fractionen mehr Halogen als sich für Monobromsebacinsäure berechnet. Aus ihnen einen einheitlichen Körper zu isoliren, ist mir nicht gelungen. Da die von Dibromsebacinsäure mehr und mehr befreiten Oele in Aether immer schwerer löslich werden, sich dagegen mit Alkohol und Eisessigsäure in jedem Verhältnisse mischen, so suchte ich sie durch Ausfällen aus letzteren Lösungsmitteln zu reinigen, erhielt aber schliesslich ein Oel, welches nur etwa halb so viel Brom wie Monobromsebacinsäure enthielt und auch bei der Verbrennungsanalyse Zahlen ergab, die den Werthen der Formel  $C_{20}H_{33}BrO_2$ , d. h. eines aus 2 Mol. Monobromsebacinsäure unter Austritt von 1 Mol. Bromwasserstoff entstandenen Kondensationsproductes



sehr nahe kommen. Auch die Versuche, durch Anwendung der für die Bildung von Monobromsebacinsäure nach dem Volhard'schen Verfahren berechneten Ingredienzmengen die gesuchte Verbindung zu gewinnen, scheiterten an der Unmöglichkeit, sie von vorhandenen Beimengungen zu trennen. Solche sind aber in diesem Falle stets in Form von Dibromsebacinsäure und unveränderter Sebacinsäure ohne Schwierigkeit nachweisbar. Indem man die Lösung der erhaltenen Rohsäure in Natriumbicarbonatlösung mit Salzsäure fractionirt ausfällt, erhält man die ersten Antheile fast krystallinisch; sie bestehen grösstentheils aus leicht rein abscheidbarer Sebacinsäure. Später erst folgen die Oele und zuletzt wieder krystallinische Niederschläge von Dibromsebacinsäure.

Auch die Versuche, Monobromsebacinsäure in Form ihrer Salze rein zu gewinnen, misslangen. Dass die Oele diese Säure enthalten, geht indessen aus ihrer Ueberführbarkeit in Monooxysebacinsäure hervor.

Meine Bemühungen, zu höher gebromten Derivaten der Sebacinsäure zu gelangen, waren dagegen von Erfolg begleitet, und zwar bei mehrtägigem Erwärmen von Sebacinsäure mit etwas mehr als den für die Bildung einer Tetrabromsebacinsäure berechneten Mengen von Bromphosphor und Brom. Als das Rohproduct auch hier in Natriumbicarbonatlösung aufgenommen und durch allmählichen Zusatz von Salzsäure fractionirt gefällt wurde, zeigten die zuletzt abgeschiedenen Antheile, also die stärksten Säuren, einen sehr hohen Bromgehalt.

So waren nach 60stündigem Erwärmen von 100 g Sebacinsäure mit 330 g Phosphortribromür und 1000 g Brom abgeschieden worden:

1. Fraction: zähes dunkelbraunes Oel,
2. » schwach gefärbt, noch etwas klebrige Krystalle mit 58.05 pCt. Brom,
3. » weisse Krystalle, bei 151—153° schmelzend mit 59.43 pCt. Brom.

In einem anderen Versuche waren 100 g Sebacinsäure mit 225 g PBr<sub>3</sub> und 500 g Brom 2 Wochen lang erwärmt worden. Die Fractionen gaben:

- |   |                 |
|---|-----------------|
| 1. ein zähes schwarzes Oel mit . . . . .            | 62.43 pCt. Brom |
| 2. » hellbraunes » » . . . . .                      | 50.71 » »       |
| 3. » gelbes » » . . . . .                           | 53.75 » »       |
| 4. gelbliche, noch klebrige Krystalle mit . . . . . | 59.94 » »       |
| 5. weisse Krystalle mit mehr als . . . . .          | 60 » »          |

Zur Isolirung der Tetrabromsebacinsäure benutzte ich nach mannigfachen ergebnisslosen Versuchen die Schwerlöslichkeit ihres Natriumsalzes, indem ich die krystallinischen Producte so lange mit einer gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat zusammenrieb, bis keine Kohlensäure mehr entwickelt wurde. Das feste, stark aufgeblähte Salz wurde abgepresst und seine gesättigte, kalte, wässrige Lösung im trockenen Vacuum verdunstet. Es schossen wasserklare Säulen an, deren freigemachte Säure zuerst ölig ausfiel, aber sehr schnell erstarrte, den Schmelzpunkt 165° und die Zusammensetzung der Tetrabromsebacinsäure, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, besass.

Analyse: Ber. Procente: C 23.17, H 2.70, Br 61.77.

Gef. » » 23.27, » 2.87, » 61.40—61.79.

Besser noch ist es, das Natriumsalz, dessen wässrige Lösung selbst in der Kälte bald sauer wird, aus siedendem Alkohol umzukrystallisiren. Die daraus gewonnene Säure ist ganz dieselbe. Sie krystallisirt in Blättchen, schmilzt scharf bei 165°, zersetzt sich dann, löst sich in Eisessigsäure und Aether sehr leicht, gut in Benzol, Chloroform und Weingeist, nicht in Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

Das aus Wasser krystallisirte Natriumsalz hat die Formel C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> + 9 H<sub>2</sub>O.

Analyse: Ber. Procente: H<sub>2</sub>O 21.65, Na 6.27.

Gef. » » 22.38, » 6.36.

An trockener Luft verwittert es sofort und verliert im Vacuum alles Wasser. Beim Erhitzen zersetzt es sich schon unterhalb 100°.

In den Mittelfractionen habe ich vergeblich nach einer Tribromsebacinsäure (mit 54.67 pCt. Brom) gesucht. Es wurden immer,

sogar in den wiederholt umgelösten und fractionirt gefällten Oelen, über 59 und bis 60.5 pCt. Halogen gefunden. Damit ist bewiesen, dass fast nur Tetrabromsebacin säure entstanden war.

### B. Oxysebacin säuren.

#### 1. Dioxysebacin säure.

Nahezu reine Dibromsebacin säure wurde in Form der wässrigen Lösung ihres neutralen Natriumsalzes eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht und die stark sauer gewordene Flüssigkeit nach dem Erkalten direct ausgeäthert. Es ging nur eine geringe Menge einer Säure in den Aether über, welche nach dem Verdunsten als harzige, gummiartige, in heissem Wasser fast in jedem Verhältniss, in kaltem Wasser nicht ganz leicht lösliche Masse zurückblieb. Nach vollkommenem Austrocknen im Exsiccator liess sie sich zu einem feinen Pulver zerreiben, welches bei 100° zu erweichen begann, aber erst bei 120° geschmolzen war. Die Analyse führte zur Formel der Dioxysebacin säure,  $C_{10}H_{16}(OH)_2O_4$ :

Analyse: Ber. Procents: C 51.28, H 7.69.  
Gef. „ „ 50.80, 50.85, „ 7.59, 7.59.

In trockenem Aether ist sie fast unlöslich, von wasserhaltigem dagegen wird sie etwas reichlicher aufgenommen. Diese Eigenschaften sind selbstverständlich dem Ausäthern der wässrigen Lösung in hohem Grade hinderlich. Beim Verdunsten derselben hinterbleibt daher neben Bromnatrium die Hauptmenge der Säure. Beide lassen sich durch absoluten Alkohol von einander trennen.

Zur vollständigen Reinigung der Säure ist es zweckmässig, dieselbe zunächst wieder in das neutrale Natrium Salz zu verwandeln, dessen Lösung mit Kupfer- oder Zinksulfat auszufällen, die ausgewaschenen Niederschläge in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen, und die filtrirte Lösung neben Schwefelsäure zu verdunsten. Man erhält dann die Dioxysebacin säure in blumenkohlartigen Krusten, welche bei 124° schmelzen, in kaltem Wasser leicht, in warmem fast in jedem Verhältnisse löslich sind, von absolutem Aether so gut wie nicht, leicht dagegen von absolutem Alkohol und Aceton aufgenommen werden. In Benzol, Chloroform und Petroläther ist sie ganz unlöslich.

Die von Claus beschriebene Oxysebacin säure zu erhalten, ist mir, so oft ich auch die Umwandlung der Dibromsebacin säure vorgenommen habe, nie gelungen. Die zahlreichen, mit den verschiedenen Präparaten ausgeführten Analysen gaben stets der Formel der Dioxysebacin säure entsprechende und niemals jener der Oxysebacin säure nahekommende Werthe, obschon sich beide im Kohlenstoffgehalte sehr wesentlich von einander unterscheiden:

Ber. für Dioxysebacinsäure,  $C_{10}H_{16}(OH)_2O_4$ : C 51.28, H 7.69.  
 » » Oxysebacinsäure,  $C_{10}H_{15}(OH)O_4$ : » 54.56, » 7.41.

Das hellgrüne amorphe Kupfersalz löst sich — ganz wie weinsaures Kupfer — in Natronlauge mit tiefblauer Farbe auf.

## 2. Monooxysebacinsäure.

Das Natronsalz des öligen Antheils der Bromirungsproducte der Sebacinsäure zersetzt sich beim Kochen der wässrigen Lösung ebenfalls in kurzer Zeit. Dabei scheidet sich ein bräunliches Oel ab, das beim Ausschütteln mit Aether leicht aufgenommen wird und beim Verdunsten wieder in gleicher Beschaffenheit zurückbleibt. In kochendem Wasser ist es etwas löslich und scheidet sich beim Erkalten und theilweisen Verdunsten grösstentheils wieder als Oel ab. Dasselbe ist vollkommen bromfrei und liefert nach dem Trocknen im Exsiccator der Formel der Monooxysebacinsäure,  $C_{10}H_{17}(OH)O_4$ , sehr nahe kommende Werthe.

Analyse: Ber. Procente: C 55.01, H 8.25.  
 Gef. » » 55.33, 55.16, » 8.04, 8.01.

Von kaltem Wasser wird es so gut wie gar nicht, von wasserhaltigem Aether und absolutem Alkohol dagegen leicht gelöst.

Als die von der ausgeätherten und mit viel kochendem Wasser behandelten öligen Säure getrennte wässrige Lösung verdunstet wurde, schieden sich weisse Krusten ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt  $116^{\circ}$  besaßen und ebenfalls zur Formel der Monooxysebacinsäure entsprechende Analysenwerthe gaben

Gef. Procente: C 54.67, 54.88, H 8.21, 8.31.

In der ursprünglichen ausgeätherten wässrigen Lösung waren noch beträchtliche Mengen eines sauren Natriumsalzes vorhanden. Dasselbe wurde mit Natronlauge neutralisirt, mit Kupfervitriol ausgefällt und das Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die beim Verdunsten der wässrigen Lösung in blumenkohlartigen Krusten krystallisirende Säure schmolz bei  $122^{\circ}$  und war Dioxysebacinsäure.

Analyse: Ber. Procente: C 51.28, H 7.69.  
 Gef. » » 50.97, 51.13, » 7.73, 7.63.

## C. Oxydation der Oxysebacinsäuren.

Um womöglich Aufschluss über die Constitution der Oxysäuren zu erhalten, wurden dieselben mit überschüssiger Salpetersäure von 1.3 spec. Gew. gekocht, bis die Entwicklung rother Dämpfe aufhörte. Die beim Eindampfen zurückbleibenden Krystallmassen wurden darauf aus siedendem Wasser und Aether umkrystallisirt und dadurch jedesmal ohne Mühe in zwei Bestandtheile, nämlich eine in kaltem Wasser

schwerlösliche, körnig-kristallinische und eine leichtlösliche, in Prismen anschliessende Säure zerlegt.

1. Dioxysebacin säure ergab dabei:

a) körnige Krystalle, welche um  $145^{\circ}$  herum schmolzen und durch die Analyse als Adipinsäure,  $C_6H_{10}O_4$  (Schmp.  $148^{\circ}$ ), erkannt wurden.

Analyse: Ber. Procente: C 49.31, H 6.85.  
Gef. » » 49.41, 49.39, » 6.89, 6.97.

b) Glasglänzende Prismen, welche im Capillarröhrchen bei  $97.5$  bis  $99^{\circ}$  schmolzen und nach dem Trocknen zwischen  $181$  und  $185^{\circ}$  sublimirten. Sie waren Oxalsäure.

Analyse: Ber. Procente: C 26.67, H 2.22.  
Gef. » (nach dem Trocknen): » 26.45, » 2.27.

Das in Wasser und Essigsäure unlösliche Calciumsalz gab nach dem Trocknen den der Formel  $C_2CaO_4 + H_2O$  entsprechenden Metallgehalt.

Analyse: Ber. Procente: Ca 27.40.  
Gef. » » 27.10.

2. Krystallinische Monoxysebacin säure. Die in kaltem Wasser schwer lösliche Säure bildete weisse Körner. Sie erwiesen sich als Korksäure,  $C_8H_{14}O_4$  (Schmp.  $140^{\circ}$ ).

Analyse: Ber. Procente: C 55.17, H 8.04.  
Gef. » » 54.59, » 8.01.

Die leichter lösliche, in Prismen krystallisirende Säure war abermals Oxalsäure, die getrocknet analysirt wurde

Analyse: Ber. Procente: C 26.67, H 2.22.  
Gef. » » 26.69, » 2.31.

und das charakteristische Calciumsalz lieferte.

3. Oelförmige Monoxysebacin säure.

In kaltem Wasser schwer lösliche Körner von Korksäure, wie oben.

Analyse: Gef. Procente: C 54.99, H 7.93.

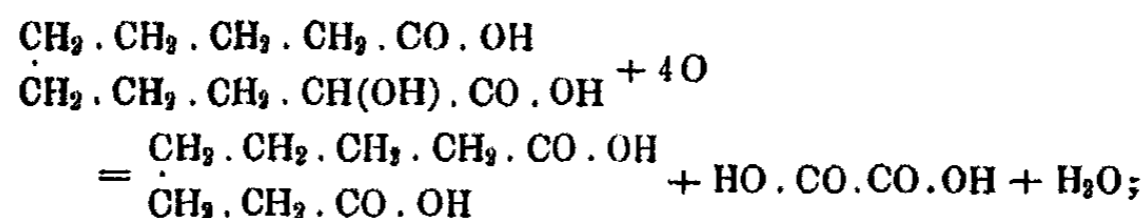
In kaltem Wasser leichter lösliche Prismen von Oxalsäure.

Analyse: Gef. Procente: C 27.02, H 2.38.

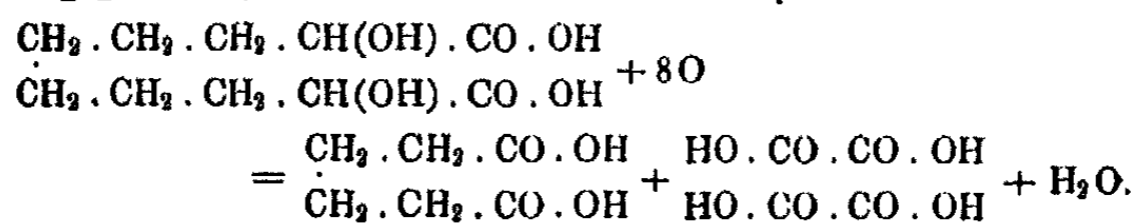
Danach sind die Oxysebacin säuren, so weit sie dargestellt wurden, sämmtlich  $\alpha$ -Oxysäuren. Bei ihrer Oxydation mittels Salpetersäure tritt die Spaltung — ganz wie es C. Hell und R. Rempel<sup>1)</sup> an der Monoxykorksäure beobachteten — zwischen dem  $\beta$ - und  $\gamma$ -ständigen Kohlenstoffatom ein, wodurch Oxalsäure entsteht.

Auf diese Weise geht die Monoxysebacin säure in Oxalsäure und Korksäure über:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 821.



wogegen Dioxysbacinsäure Oxalsäure und Adipinsäure liefert:



**226. Otto Best: Oxyterpenylsäure, ein Oxydationsproduct des Carvols.**

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig; mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 26. April.)

Schüttelt man Carvol mit einer vierprocentigen Lösung von Kaliumpermanganat, so findet unter bemerkbarer Erwärmung energische Oxydation und Ausscheidung von Mangansuperoxyd statt, bis man auf je 30 g Carvol etwa 2½ L der Oxydationsflüssigkeit (100 g Permanganat) verbraucht hat. Die jetzt rothgefärbte Flüssigkeit entfärbt man durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade und filtrirt sie vor der Saugpumpe von dem Braunsteinschlamm ab.

Sie enthält die Kaliumsalze der Essigsäure und zweier nicht flüchtiger organischer Säuren. Die erstere wurde durch Destillation eines Theiles der stark mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung im Dampfstrom und Ueberführung der übergegangenen Säure in ihr Silbersalz nachgewiesen. Dieses hatte alle Eigenschaften und auch den Metallgehalt des Silberacetates (64.42 und 64.41 statt 64.67 pCt. Silber).

Von den nichtflüchtigen Säuren lässt sich nur die eine (flüssige) ausäthern, die andere (krystallinische) dagegen geht nur spurweise in den Aether über. Um sie zu gewinnen, säuert man die rohe Lösung der Oxydationssalze mit Chlorwasserstoff an, dampft unter wiederholtem Wasserzusatz bis zur Entfernung aller Essigsäure ein, und äthert nun sorgfältig — am besten mit dem Hagemann'schen Apparate — aus. Der Aether hinterlässt eine stark gefärbte syrupförmige Säure, aus welcher sich bei längerem Stehen einige Krystalle der zweiten Säure abscheiden. Letztere bleibt grösstentheils im Wasser gelöst und krystallisirt bis auf geringe Mengen aus, wenn man die Lösung so weit eindampft, dass sie beim Abkühlen eben noch kein

Chlorkalium abscheidet. Die Mutterlauge giebt beim Verdunsten einen Salzurückstand, welchem noch etwas der organischen Säure beigemischt ist, die man am besten durch absoluten Alkohol auszieht und durch Verdampfen desselben nach dem Verdünnen mit Wasser gewinnt.

Mit dem flüssigen Oxydationsproducte habe ich mich noch wenig beschäftigt, das feste dagegen eingehend untersucht und dasselbe als Oxyterpenylsäure erkannt.

#### 1. Oxyterpenylsäure.

Die anfangs braun gefärbte krystallinische Säure kann aus Wasser und Weingeist umkrystallisirt und so bald auf ihren Schmelzpunkt (190—192°) gebracht, aber nur sehr schwierig vollkommen farblos erhalten werden. Ihre Salze sind meist leicht löslich und gummiartig und eignen sich daher nicht zur Reinigung der Säure. Eine Ausnahme macht fast nur das Silbersalz, zu dessen Reindarstellung man die Säure in eine wässrige Lösung des Natriumsalzes verwandelt und mit Silbernitrat fractionirt ausfällt. Die ersten Niederschläge fallen dunkel, die späteren schneeweiss nieder. Sie werden gesammelt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt und so als ein weisses anscheinend amorphes Pulver erhalten.

Durch Zersetzen des Silbersalzes mit Salzsäure und Verdunstung des Filtrates gewinnt man die reine Säure, welche aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung in durchsichtigen farblosen Nadelchen krystallisirt und bei 190—192° schmilzt, fast gar nicht von Aether, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff gelöst wird.

Die Analyse ergab für die Säure die Formel  $C_8H_{12}O_5$ .

	Analyse: Ber. Procente:	C 51.06,	H 6.39,
Gef., noch gefärbte Säure	»	» 50.72, 5 0.76,	» 6.07, 6.20.
» reinste	»	» 50.96,	» 6.36.

Das Silbersalz hat die Formel  $C_8H_{11}AgO_5$ :

Analyse: Ber. Procente:	C 32.54,	H 3.73,	Ag 36.61.
Gef.	»	» 32.54, 32.44,	» 3.64, 3.77, 36.42, 36.46.

Durch Kochen der wässrigen Säurelösung mit den Carbonaten der Metalle und Verdunsten des Filtrates wurden die Salze des Calciums, Magnesiums, Zinks, Cadmiums, Kupfers, Kobalts und Nickels als gummiartige Massen dargestellt, aber nicht analysirt.

Durch Titriren mit Zehntel-Normal-Kalilösung konnte leicht der Nachweis geliefert werden, dass die Säure gleichzeitig noch Lacton ist. Beim Kochen ihrer zunächst nur neutralisirten Lösung mit einem Ueberschuss der Kalilösung und Zurücktitriren mit Zehntel-Normal-Salzsäure zeigte sich, dass eine, der zur ersten Neutralisirung verwendeten gleiche Basismenge zur Verseifung des Lactons verbraucht wurde:



Säure	n <sub>10</sub> KOH		1 Mol. KOH auf 1 Mol. C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> berechnet
	verbraucht zum Neutralisiren	zum Verseifen	
0.1885 g	10.0 ccm	10.1 ccm	10.0 ccm
0.2245 >	11.9 >	11.9 >	11.9 >

## 2. Oxydiaterpensäure.

Die Abscheidung der zweibasischen Säure aus ihren Salzen gelang in keiner Weise. Wurde das Kaliumsalz mit Chlorwasserstoff übersättigt und verdunstet, so krystallisirte bei genügender Concentration die Oxyterpenylsäure in den charakteristischen, bei 190—192° schmelzenden Kryställchen heraus. Mit den Salzen der meisten Schwermetalle liess sich die Alkalisalzlösung in der Kälte ohne Bildung von Niederschlägen vermischen. Beim Kochen trat dann regelmässig Fällung der betreffenden Metallhydroxyde aus der neutral bleibenden Lösung ein, indem zweifellos wieder ein Alkalisalz der Oxyterpenylsäure entstand; z. B.



etc. Nur das Silbersalz der Oxydiaterpenylsäure liess sich aus der durch Kochen der Oxyterpenylsäure mit einem Alkaliüberschusse nach Neutralisation des letzteren mit Salpetersäure durch Silbernitrat als weisser Niederschlag ausfällen. Es gab nach dem Auswaschen und Trocknen im Exsiccator zu der erwarteten Formel C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Ag<sub>2</sub>O<sub>6</sub> gut stimmende Analysenresultate.

Analyse: Ber. Procente: C 22.86, H 2.85, Ag 51.43.

Gef. » » 22.70, » 2.95, » 51.20 bis 51.29.

Auch aus dem Silbersalz erhält man, sei es, dass man es durch Salzsäure oder durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wiederum die bei 190—192° schmelzende Oxyterpenylsäure neben gewissen Mengen eines neutralen, in Aether leicht löslichen Körpers von 129° Schmelzpunkt, der weiter unten als Dilacton beschrieben ist.

## 3. Reduction der Oxyterpenylsäure zur Terpenylsäure.

Die Oxyterpenylsäure wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 120—130° leicht reducirt. Die mit Wasser verdünnte Lösung giebt an Aether eine krystallinische, leicht schmelzbare Säure ab, welche aus wässriger Lösung durch langsames Verdunsten in gut ausgebildeten, wasserhellen blättrigen Krystallen erhalten werden, die nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier bei 55—56° schmelzen, bei halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade und bei längerem Verweilen im Exsiccator unter Verwitterung 1 Molekül Wasser verlieren, und dann erst bei 90° wieder flüssig werden. Diese Eigenschaften und die Elementaranalyse beweisen, dass die gewöhnliche Terpenylsäure vorliegt.

Analysen: Ber. für  $C_8H_{12}O_4 + H_2O$ .  
 Procente:  $H_2O$  9.47.  
 Gef. » » 9.63 u. 9.68.

Ber. für  $C_8H_{12}O_4$ .  
 Procente: C 55.81, H 6.98.  
 Gef. » » 55.52 u. 55.48, » 6.85 u. 6.88.

Ueberdies zeigt sie den Lactoncharakter, indem sie beim Titiren 1 Mol. Kaliumhydroxyd zur Neutralisation und beim Kochen mit einem Ueberschusse noch einmal die gleiche Menge zur Bildung von neutralem diaterebinsaurem Salze erfordert:

Entwässerte Säure	$\frac{n}{10}$ KOH		Ber. 1 Mol. $\frac{n}{10}$ KOH
	zum Neutralisiren	zum Verseifen	
0.215 g	12.6 ccm	12.4 ccm	12.5 ccm
0.249 »	14.5 »	14.4 »	14.5 »

#### 4. Versuche zur Darstellung der Ester der Oxyterpenylsäure.

10 g der reinen Oxyterpenylsäure wurden in 200 g absolutem Alkohol gelöst, Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet, nach 12stündigem Stehen der grösste Theil der Flüssigkeit verdampft, der Rest mit Wasser stark verdünnt und ausgeäthert. Es hinterblieb ein Oel, welches unter einem Druck von 32 mm bei  $128^\circ$  theilweise überging. Der krystallinisch erstarrende Rückstand, der an Aether noch etwas Oel abgab und nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist scharf bei  $129^\circ$  schmolz, ist in Aether unlöslich, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, und reagirt an sich neutral, in Wasser gelöst aber bald stark sauer.

Die Elementaranalyse des festen Körpers gab Zahlen, welche denen des erwarteten Aethylesters  $C_{10}H_{16}O_5$  nicht entsprechen, sondern zur Formel  $C_8H_{10}O_4$  führen.

Analyse:

Ber. für  $C_{10}H_{16}O_5$ . Procente: C 55.55, H 7.41.  
 » »  $C_8H_{10}O_4$ . » » 56.47, » 5.88.  
 Gef. » » 56.20, » 5.90.

Das Oel ist wahrscheinlich theilweise der gesuchte Ester, enthält aber gewisse Mengen der krystallinischen Substanz und giebt daher nicht stimmende Verbrennungszahlen.

Ganz ebenso verläuft die Reaction, wenn statt des Weingeistes Holzgeist angewendet wird, dagegen erhält man den Methylester der Oxyterpenylsäure, wenn man ihr Silbersalz mit einem Ueberschusse von Jodmethyl übergiesst, nach 24 Stunden im Vacuum eindampft und den Jodsilberrückstand mit Aether auszieht. Es resultirt beim Verdunsten des letzteren ein dickes helles Oel, das bei längerem Verweilen im luftleeren Raum jodfrei wird und dann die der erwarteten Formel  $C_8H_{11}(CH_3)O_5$  entsprechenden Analysenwerthe liefert:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}O_6$ .

Procente: C 53.47, H 6.93.

Gef. » » 53.88, » 6.82.

Immerhin enthält auch dieser Ester schon kleine Mengen der bei  $129^\circ$  schmelzenden Krystalle, welche sich bei längerem Stehen ausscheiden.

Erhitzt man das Silbersalz mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf  $100-105^\circ$ , so ist die Menge der Krystalle weit beträchtlicher und beträgt etwa die Hälfte des Productes; die andere Hälfte ist der Ester. Beide werden durch Aether getrennt. Das im Vacuum von allen flüchtigen Beimengungen befreite Oel gab abermals die dem Methylester entsprechenden Analysenzahlen:

Analyse: Gef. Procente: C 53.78, H 6.80.

Versucht man den Methylester unter gewöhnlichem Druck zu destilliren, so tritt Zersetzung ein, und der Rückstand enthält bald beträchtliche Mengen des festen Körpers  $C_8H_{10}O_4$  von  $129^\circ$  Schmelzpunkt.

##### 5. Versuche zur Darstellung des Methylesters der Oxydiaterpensäure.

Das Silbersalz der zweibasischen Oxydiaterpensäure liefert beim Zersetzen mit Jodmethyl in der Kälte ein in Aether lösliches Oel neben kleinen Quantitäten der Krystalle  $C_8H_{10}O_4$ . Das erstere war jedoch nicht der Ester der Oxydiaterpensäure, sondern jener der einbasischen Oxyterpenylsäure.

Analyse:

Ber. für  $C_{10}H_{18}O_6$ . Procente: C 51.23, H 7.69.

» »  $C_9H_{14}O_5$ . » » 53.47, » 6.93.

Gef. » » 53.77, » 6.94.

Wird das Silbersalz dagegen mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf  $100-105^\circ$  erhöht, so wird fast gar kein Ester, dafür aber eine grosse Menge der in Aether unlöslichen Krystalle von  $129^\circ$  Schmelzpunkt erhalten. Ihre Analyse führte abermals zur Formel  $C_8H_{10}O_4$ .

Analyse: Ber. Procente: C 56.47, H 5.88.

Gef. » » 56.48, » 5.88.

##### 6. Die krystallinische Verbindung $C_8H_{10}O_4$ , das Dilacton der Oxydiaterpensäure.

Die bei allen Versuchen zur Darstellung der Ester gebildete, kleinkrystallinische, bei  $129^\circ$  schmelzende Verbindung  $C_8H_{10}O_4$  entsteht auch aus der Oxyterpenylsäure direct, wenn man sie im luftverdünnten Raume zu destilliren versucht.

Beim Erhitzen von 10 g der Säure unter einem Druck von 10 mm geht anfangs Wasser über. Bei  $310^\circ$  destillirte eine in der Vorlage

alsbald erstarrende Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Chloroform und Weingeist sich leicht reinigen liess und dann scharf bei 129° schmolz. Die Ausbeute belief sich auf fast 6 g oder 60 pCt.

Noch reichlicher ist sie, wenn die Oxyterpenylsäure etwa 2 Stunden im Oelbade auf 195—200° erhitzt wird und beläuft sich dann auf 80 pCt. vom Säuregewichte oder ca. 88 pCt. der theoretischen Menge an reiner Verbindung.

Zur Bestimmung des Moleculargewichts wurde einmal die Gefriermethode in eisessigsaurer und andererseits die Siedepunktmethode in alkoholischer und Chloroform-Lösung angewendet.

Es wurde gefunden:

a)	nach der Gefriermethode in Eisessig . . .	221
b)	» » Siedemethode » Aether . . .	185
c)	» » » » Chloroform . . .	202

Es geht daraus hervor, dass das Molekül der Formel  $C_8H_{10}O_4$  (170) entsprechen muss und nicht die doppelte Grösse haben kann.

Wie schon erwähnt wurde, nimmt die wässrige Lösung des Dilactons alsbald saure Reaction an. Sie lässt sich daher, wenn auch etwas langsam, titriren und man kann auf diese Weise die Doppellactonnatur der Verbindung schlagend darthun, indem auch an ihr sich zeigt, dass die gleiche Menge Alkali, welche zur Neutralisation in der Kälte erforderlich ist, beim Erhitzen die Verseifung der zweiten Lactongruppe bewerkstelligt.

Dilacton	$n/10$ KOH		1 Mol. KOH auf $C_8H_{10}O_4$
	in der Kälte	beim Erhitzen	
0.2575 g	15.2 ccm	— ccm	15.15 ccm
0.1960 »	11.5 »	11.4 »	11.5 »
0.2105 »	12.4 »	12.3 »	12.4 »

Merkwürdige Resultate lieferte die nähere Untersuchung der durch Aufspaltung der Lactonringe entstehenden Verbindungen.

Als ein Molekül des Dilactons mit einem Molekül Kali zusammengebracht und nach Eintritt der Neutralität die Lösung mit einem Molekül Chlorwasserstoff versetzt und der alkoholische Auszug des Verdampfungsrückstandes verdunstet wurde, blieb nicht die erwartete Oxyterpenylsäure, sondern das bei 129° schmelzende Dilacton zurück. Dasselbe wurde durch Lösen in absolutem Aether von einer kleinen Menge Chlorkalium getrennt und analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}O_4$ .

Procente: C 56.47, H 5.88.

Gef. » » 56.00, » 5.87.

Oxyterpenylsäure hatte sich gar nicht gebildet und konnte auch als Zwischenproduct nicht entstanden sein, da dieselbe bei der Zersetzung ihrer Salze und Eindampfen der wässrigen Lösung nicht in das Dilacton übergeht.

Wurde dagegen das Dilacton mit etwas mehr als 2 Molekülen Aetzkali in verdünnter Lösung eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade und darauf mit der dem Kali äquivalenten Menge Salzsäure verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, so liess sich die in diesen übergegangene organische Substanz durch Extraction mit Chloroform in das in diesem lösliche Dilacton von 129° Schmelzpunkt und die unlösliche, aus Wasser krystallisirbare und dann bei 190—192° schmelzende Oxyterpenylsäure zerlegen. Aus 0.517 g Dilacton wurden so 0.310 g Oxyterpenylsäure und 0.212 g Dilacton wieder gewonnen.

Dass durch Erwärmen des Dilactons mit 2 Molekülen Kali in wässriger Lösung in der That das Salz der Oxydiaterpensäure entsteht, zeigte die Analyse des durch Silbernitratzusatz gefällten Silber-salzes  $C_8H_{12}Ag_2O_6$ .

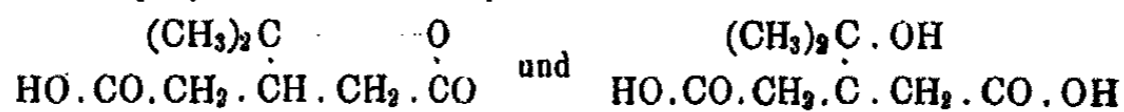
Analyse: Ber. Procente: C 22.86, H 2.85, Ag 51.43.

Gef. » » 22.45, » 2.96, » 51.31.

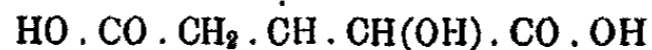
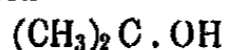
Als 0.8225 g desselben mit der genau entsprechenden Menge Normal-Salzsäure zersetzt und die filtrirte Lösung verdampft wurde, hinterliess sie 0.342 g eines Gemenges, dem durch Chloroform 0.208 g bei 129° schmelzenden Dilactons entzogen werden konnte, während 0.127 g Oxyterpenylsäure zurückblieben, die nach einmaligem Umkrystallisiren bei 190—192° schmolz.

#### 7. Theoretisches.

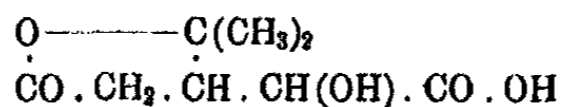
Durch seine theilweise gleichzeitig mit dieser Arbeit im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchung hat S. B. Schryver<sup>1)</sup> für die Terpenylsäure und Diaterpensäure die Constitutionsformeln



festgestellt. Von letzterer muss sich die Oxydiaterpensäure in der Weise ableiten, dass ein zweites, zu einer der Carboxylgruppen in  $\gamma$ -Stellung befindliches Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt ist. Diese Substitution kann nur eine der beiden an sich gleichwerthigen Methengruppen treffen, sodass man für die Constitution der Oxydiaterpensäure den Ausdruck

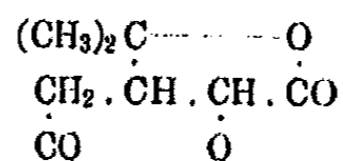


erhält. Diese Formel erklärt vollständig auch das auffällige Verhalten der Säure, die sich theilweise zu der sehr beständigen Oxyterpenylsäure



<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 68, 1327.

anhydriert, theilweise dagegen sich in das Dilacton verwandelt,



in welches die Oxyterpenylsäure nur bei Temperaturen übergeht (190–200°), bei welchen erfahrungsgemäss Umlagerungen innerhalb des Moleküls stattfinden können.

**227. W. Massot: Ueber die Condensation von Aceton mit Malonsäure zu  $\beta$ -Dimethylacrylsäure.**

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Leipzig; mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 26. April.)

Claisen's Methode der Darstellung ungesättigter Säuren durch Condensation von Aldehyden mit Malonsäure beim Erhitzen eines Gemenges beider mit Eisessigsäure oder Essigsäureanhydrid scheint nach einer kurzen Notiz von Komnenos<sup>1)</sup> zu versagen, wenn man statt der Aldehyde Ketone verwendet; wenigstens soll in dem längere Zeit auf 100° erwärmten Gemische von Aceton, Malonsäure und Eisessigsäure keine Spur der zu erwartenden Isopropylidenessigsäure nachgewiesen werden können.

Diese Erfahrung ist wohl die Ursache davon gewesen, dass in der Folge ähnliche Versuche kaum mehr angestellt zu sein scheinen. Bei neueren Angriffen ist es nun gelungen, wenigstens das Aceton zur Einwirkung auf Malonsäure zu bringen, freilich muss als wasserentziehendes Mittel Essigsäureanhydrid benutzt werden.

Erhitzt man ein Gemenge von 1 Mol. Malonsäure mit überschüssigem Aceton (am besten 4 Mol.) und etwas mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrid — alle Ingredienzien in vollkommen reinem Zustande — am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so tritt bald lebhaftere Entwicklung von Kohlensäure ein. Am dritten Tage hört dieselbe auf. Destillirt man jetzt den Acetonüberschuss und die Essigsäure ab, so erhält man einen dickflüssigen dunklen Rückstand, dessen weitere Destillation am besten im Wasserdampfströme vorgenommen wird. Man unterbricht sie, sobald das Uebergehende nicht mehr milchig getrübt erscheint. Nach kurzer Zeit beginnt im Destillate die Abscheidung nadelförmiger Krystalle, deren Menge bald so gross wird, dass das Ganze zum Krystallbrei erstarrt. Derselbe wird auf

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 218, 168.

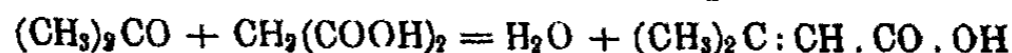
dem Filter abgesogen und, mit dem Verdampfungsrückstande der Aether-ausschüttelung der Mutterlauge vereinigt, zunächst der Destillation unterworfen. Weitaus die Hauptmenge geht zwischen 190 und 200° als bald erstarrende Flüssigkeit über und wird dadurch von einem in nur sehr geringer Quantität entstandenen, schwerer flüchtigen Producte getrennt, das aus heissem Wasser oder warmem Petroläther umkrystallisirt und so als gelbes Pulver von 109—110° Schmp. gewonnen wird. Seine Menge ist so gering, dass nur eine einzige Analyse davon gemacht werden konnte, welche zur Formel  $C_9H_8O$ , wahrscheinlich  $C_8H_8O_4$ , führte.

Analyse: Ber. Procente: C 57.14, H 4.76.  
Gef. » » 57.76, » 4.78.

Es ist eine Säure, die aber nicht weiter untersucht werden konnte.

In gleicher Weise lässt sich das Hauptproduct reinigen. Im 14fachen Gewichte heissen Wassers gelöst, scheidet es sich beim Erkalten fast vollständig in langen schneeweissen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bald bei 69° constant wird.

Die Verbindung ist die nach der Gleichung



entstandene »Isopropylidenessigsäure« oder »Dimethylacrylsäure, für welche bisher der Schmp. 69.5—70° angegeben worden ist<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_5H_8O_2$ .

Procente: C 60.00, H 8.00.  
Gef. » » 60.23, » 7.88.

Die Säure verbindet sich leicht mit 1 Mol. Brom, wenn sie in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und im Düstern mit etwas mehr als der erforderlichen Menge des Halogens versetzt wird. Das Dibromür scheidet sich dabei theilweise sofort in kurzen würfelförmlichen Krystallen ab. Lösungsmittel und Halogenüberschuss lassen sich im trockenen Luftstrom abdunsten und der Rückstand aus warmem Petrolhexan umkrystallisiren. Auch hier werden kurze dicke Prismen erhalten, die bei 105.6—106.8 schmelzen<sup>2)</sup>. Sie sind  $\alpha . \beta$ . Dibromisovaleriansäure,  $C_5H_8Br_2O_2 = (CH_3)_2 . CHBr . \dot{C}HBr . CO . OH$ .

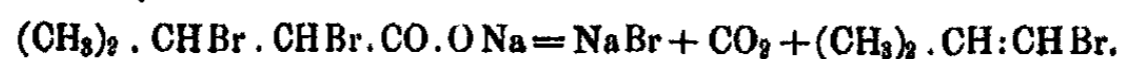
Analyse: Ber. Procente: C 23.09, H 3.07, Br 61.54.  
Gef. » » 22.93, 23.27, » 3.20, 3.16, » 61.72.

Die Lösungen ihrer neutralen Alkalisalze trüben sich beim Erwärmen unter Kohlensäureentwicklung und scheiden ein Oel ab, welches roh zwischen 90 und 94°, nach wiederholtem Durchfractioniren zwischen

<sup>1)</sup> Miller, Ann. d. Chem. 200, 264. Ustinoff, s. d. pr. Chem. [2] 34, 479.

<sup>2)</sup> Ustinoff, Seite 483, giebt 105—106° an.

98 und 99° destillirt. Dasselbe ist seiner Entstehung nach  $\alpha$ -Bromisobutylen,

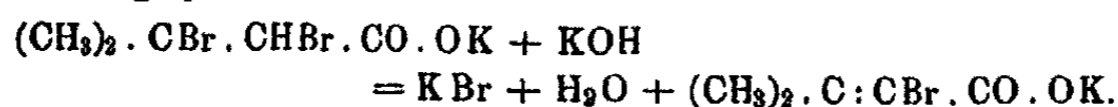


und stimmt in allen Eigenschaften mit der aus Isobutylendibromür durch alkoholische Kalilösung dargestellten Verbindung, dem sogen. Isocrotylbromür<sup>1)</sup> vollständig überein. Ein von mir bereitetes Präparat zeigte nicht nur denselben Siedepunkt, sondern auch gleiches specifisches Gewicht. Dasselbe wurde an letzterem zu 1.3205, an dem aus dem Säurebromür dargestellten Oele zu 1.3193, beide bei 2.3° gegenüber Wasser von 4° gefunden.

Auch die aus ihnen durch Addition von Brom dargestellten Tribromüre sind identisch. Dieselben sind schwere Oele, welche bei einem Drucke von 57 mm bei 121–123° resp. 121–124° destillirten und der Formel  $\text{C}_4 \text{H}_7 \text{Br}_3$  entsprechende Bromgehalte aufwiesen.

	Berechnete Procente:	Br	81.36,
Gef. im Tribromür aus Dimethylacrylsäure	»	»	80.82,
» » » » Isobutyldibromür	»	»	81.13.

Wird das Dibromür der  $\beta$ -Dimethylacrylsäure, nachdem es vorsichtig und unter Abkühlung mit 10 proc. Kalilauge gesättigt ist, mit einem gleichen Ueberschusse derselben versetzt und einige Zeit stehen gelassen, so findet man einen Theil der Säure in ölförmiges  $\alpha$ -Bromisobutylen verwandelt, während in einem anderen Theile nur Bromwasserstoff abgespalten ist:



Die klare wässrige Lösung des Salzes lässt beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag fallen, der — aus Petrolhexan umkrystallisirt — farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 87.5–88.5° bildet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung der erwarteten  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -Dimethylacrylsäure.

Analyse: Ber. für $\text{C}_5 \text{H}_7 \text{Br} \text{O}_2$ .					
Procente: C	33.52,	H	3.91,	Br	44.69.
Gef. »	33.51, 33.70,	»	3.93, 4.00,	»	44.75.

So wurden z. B. aus 30 g Dibromür 5.87 g Bromisobutylen und 12.65 g  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -Dimethylacrylsäure, entsprechend 29.67 g zersetzten Dibromürs erhalten.

Wird fein zerriebene  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -Dimethylacrylsäure in bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure eingetragen, so geht sie bei längerem Zusammenstehen wieder in  $\alpha\beta$ -Dibromisovaleriansäure über, deren

<sup>1)</sup> Caventon, Ann. d. Chem. 127, 96, giebt 82–92°; Butlerow, Zeitschr. f. Chem. 1870, 524, 88–92° an.



Schmelzpunkt bei 105.6 — 106.8° liegt. Ihr Bromgehalt wurde zu 61.74 pCt. statt 61.54 pCt. gefunden.

Schwieriger als dieses Dibromür ist aus der  $\beta$ -Dimethylacrylsäure das Chloradditionsproduct rein zu gewinnen. In die Schwefelkohlenstofflösung der Säure eingeleitetes Chlorgas ruft nämlich selbst im Dunkeln reichliche Chlorwasserstoffentwicklung hervor.

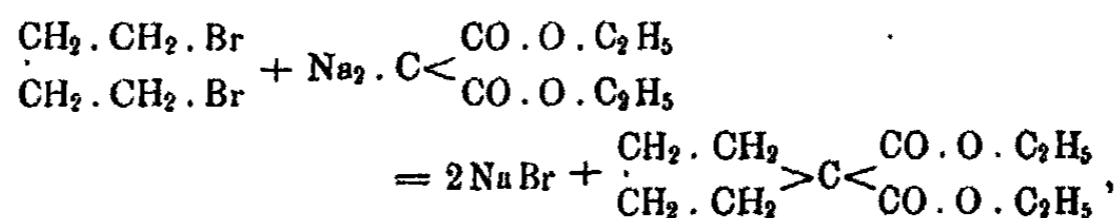
Wird die mit dem Gase vollkommen gesättigte Lösung nach einigem Stehen im trockenen Luftstrome abgedunstet, so hinterbleibt ein nicht zum Krystallisiren zu bringendes Oel, dessen Chlorgehalt stets den für  $C_5H_8Cl_2O_2$  berechneten Werth (41.52 pCt.) übersteigt, denn es gaben drei verschiedene Präparate 42.20, 42.63 und 45.56 pCt. Bei vorsichtigem Zusatz von 2 Mol. Aetzkali scheidet sich ebenfalls ein Oel aus, das zwischen 63 — 69° siedet und wohl im Wesentlichen  $\alpha$ -Chlorisobutylen (Siedep. nach Schéshukow<sup>1)</sup> 62—65°, nach Oeconomides<sup>2)</sup> 66 — 70°) ist, aber eine chlorreichere Beimengung enthält. Es lieferte nämlich 44.53 statt 39.23 pCt. Chlor. Daneben ist das Salz der einfach gechlorten  $\alpha$ -Dimethylacrylsäure in sehr geringer Menge gebildet, welche nur schwer von einer beim Ansäuern mitfallenden schmierigen Substanz getrennt werden kann. Sie krystallisirt in Nadelchen, welche zwischen 80—81° schmelzen und 25.79, anstatt (nach der Formel  $C_5H_7ClO_2$ ) 26.39 pCt. Chlor lieferten.

#### 228. W. Stauss: Neue Synthese der Pentamethencarbonsäure.

(Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium Leipzig; mitgetheilt von J. Wislicenus.)

(Eingegangen am 26. April.)

Die von C. Gaertner<sup>3)</sup> im hiesigen Laboratorium aus dem Ketopentamethen durch Addition von Cyanwasserstoff, Ueberführung des Productes in die Oxysäure,  $C_5H_8(OH) \cdot CO \cdot OH$ , und Reduction derselben mittels Jodwasserstoff dargestellte Pentamethencarbonsäure lässt sich auch aus dem Tetramethenbromür gewinnen, indem man dasselbe auf Dinatriummalonsäureester reagiren lässt, den entstandenen Dicarbonsäureester,



<sup>1)</sup> Beilstein, Handbuch, 3. Aufl., 1, 161.

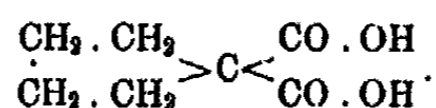
<sup>2)</sup> Bull. Soc. Chim. 35, 498.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 275, 331.

verseift und aus der daraus frei gemachten Pentamethendicarbonsäure Kohlensäure abspaltet.

Das Tetramethendibromür wurde aus Aethylendicyanür dargestellt, indem letzteres durch Behandlung der siedenden, absolut alkoholischen Lösung mit Natrium in Tetramethendiamin <sup>1)</sup> und dieses nach Demjanow <sup>2)</sup> in Tetramethenglycol übergeführt wurde. Letzteres lieferte dann, ebenso wie das nebenbei gebildete Tetramethenoxyd durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure das Tetramethenbromür. Trotz mancher Versuche, die Nebenprocesse, welche die Ausbeute am Glycol aus dem Diamin in ausserordentlichem Grade beeinträchtigen, möglichst zu vermeiden, erhielt auch ich relativ sehr geringe Ausbeuten, so dass ich schliesslich aus mehreren Kilo Aethylenbromür nur etwa 40 g Tetramethylenbromür in Händen hatte.

Die Einwirkung des letzteren auf Dinatriummalonsäureester geht bei Wasserbadhitze leicht von statten. Der beim Abdampfen des Alkohols bleibende Rückstand giebt beim Zusatze von Wasser ein Oel, den Ester, der durch Erwärmen mit wässrig-alkoholischer Kalilösung leicht verseift wird. Nachdem aller Alkohol durch mehrmaliges Abdampfen mit Wasser entfernt war, wurde die Lösung mit Salpetersäure neutralisirt, mit Bleinitrat ausgefällt, das gut gewaschene Bleisalz in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das stark saure, vom Bleisulfid getrennte Filtrat hinterliess beim Verdunsten die in farblosen glänzenden Prismen krystallisirende, nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 176—178° unter Kohlensäureentwicklung schmelzende Pentamethen-1.1-Dicarbonsäure,



Analyse: Ber. Procente: C 53.16, H 6.31.

Gef. » » 52.79, » 6.32.

Durch Erhitzen auf 180—190° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung wird die zweibasische Säure in die einbasische Pentamethencarbonensäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \cdot \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ , umgewandelt,

welche als mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel erhalten wird. Dasselbe erstarrte, obgleich es nicht vollkommen rein war, bei etwa —9° krystallinisch (nach Gaertner die reine Säure bei —7°). Zur vollen Identificirung wurden daraus das Calcium- und Silbersalz dargestellt, mit den Gaertner'schen Salzen verglichen und analysirt.

Das pentamethencarbonsaure Calcium, durch Digestion der Säure mit Wasser und kohlensaurem Calcium gewonnen, krystallisirte

<sup>1)</sup> Ladenburg, diese Berichte 19, 780.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 912 und Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1892, 346—355.

beim Verdunsten der wässrigen Lösung vollkommen wie das Gaertner'sche Salz in langen, farblosen, strahligen Prismen, welche bei 100° das Krystallwasser verloren und bei der Analyse Werthe lieferten, welche der Formel Gaertner's  $(C_6H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$  entsprechen:

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  25.28, Ca 11.24.  
Gef. » » 24.80, » 11.92.

Bei Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Calciumsalzes fiel pentamethensaures Silber,  $C_5H_9AgO_2$ , als weisser Niederschlag, welcher beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen silberglänzenden und ziemlich lichtbeständigen Schüppchen anschoss, die bei der Analyse recht befriedigende Ergebnisse lieferten.

Analyse: Ber. Procente: C 32.58, H 4.07, Ag 48.87.  
Gef. » » 32.67, » 4.04, » 49.27.

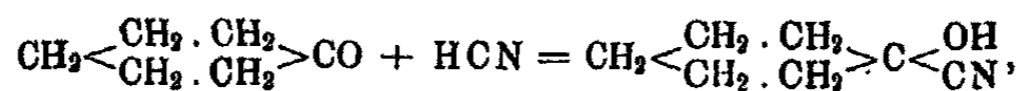
### 229. Hans Bucherer: Synthese der Hexahydrobenzoesäure.

[Aus dem I. technischen Universitätslaboratorium Leipzig; mitgetheilt von J. Wisliconus.]

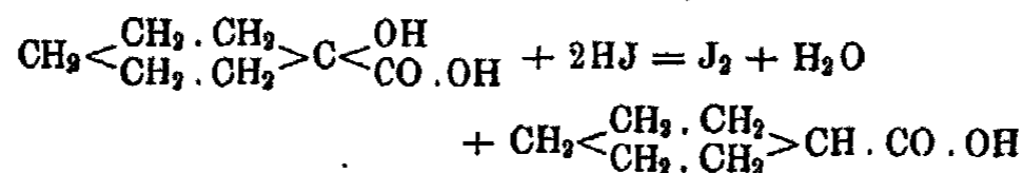
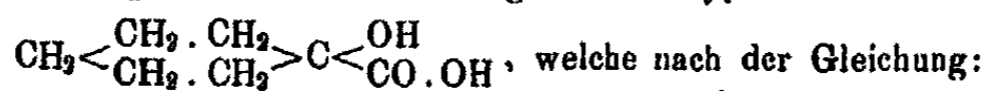
(Eingegangen am 26. April.)

Vor Kurzem hat Karl Gaertner<sup>1)</sup> im hiesigen Laboratorium die Pentamethencarbonsäure oder Cyklopentanmethylessäure durch Addition nascirender Blausäure an Ketopentamethen, Verseifen des gebildeten Oxynitriles und Reduction der  $\alpha$ -Oxypentamethencarbonsäure mit Jodwasserstoff dargestellt.

In analoger Reactionsfolge ist es mir jetzt gelungen, aus dem Keton der Pimelinsäure, dem Ketoexamethen oder Cyklohexanon die Hexahydrobenzoesäure synthetisch zu gewinnen:



dieses giebt bei der Verseifung die  $\alpha$ -Oxypentamethencarbonsäure:



reducirt wird.

Je 10 g Pimelinketon, nach dem Verfahren Mager's<sup>2)</sup> dargestellt, wurden in 100 g Aether gelöst, auf etwa 10 g gepulvertes

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 333.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 275, 362.

Cyankallium gegossen und unter Eiskühlung und Durchschütteln allmählich tropfenweise mit einem geringen Ueberschusse rauchender Salzsäure versetzt. Die abgehobene ätherische Schicht hinterliess beim Abdestilliren ein etwas gefärbtes, stickstoffhaltiges Oel, welches sich in rauchender Salzsäure löste. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade trennte sich die Lösung bald in zwei Schichten. Nach 6 Stunden war die Umsetzung vollendet. Beim Abkühlen krystallisirte aus der wässrig salzsauren Schicht viel Salmiak aus, während das leichtere Oel krystallinisch erstarrte. Diese Masse wurde in Aether aufgenommen, beim Verdunsten desselben unverändert wieder gewonnen und durch wiederholtes Lösen in wenig Benzol und Ausfällen mit Petroläther in farblosen Blättchen erhalten, welche zwischen 106 und 107° schmelzen.

Die Analyse ergab, dass die erwartete  $\alpha$ -Oxyhexamethencarbonsäure,  $C_7H_{12}O_3$  vorlag:

Ber. Procente: C 58.34      H 8.33.  
Gef.    »    » 58.53 u. 58.54    » 8.49 u. u. 8.38.

Sie löst sich bei Zimmertemperatur in etwa der 14 fachen Wassermenge und krystallisirt bei langsamem Verdunsten dieser Lösung in schönen, glasglänzenden dicken Prismen mit schiefer Endfläche. In Aether, Alkohol und Benzol ist sie leicht löslich.

Ihr Calciumsalz, aus Wasser krystallisirt, entspricht der Formel  $C_{14}H_{22}CaO_6 + 3H_2O$ . Lufttrocken gab es bei 100° 13.65 statt 14.21 pCt. Wasser ab. Das trockne Salz lieferte 12.27 statt 12.28 pCt. Calcium.

Das durch Zusatz von Silbernitrat zur neutralen Ammon- oder Calciumsalzlösung entstehende Silbersalz fällt in Blättchen aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können.

Analyse: Ber. Procente: C 33.47    H 4.33    Ag 43.03.  
Gef.    »    » 33.54    » 4.37    » 43.01.

Da aus 10 g Keton 14.5 g der reinen Säure oder 90 pCt. der berechneten Menge gewonnen wurden, so war die Ausbeute eine so gut wie quantitative. Sehr schlecht dagegen kann sie ausfallen, wenn man der mit Cyankalium versetzten ätherischen Lösung des Ketons einen grossen Ueberschuss von rauchender Salzsäure schnell zusetzt. Neben geringen Mengen der Oxysäure entsteht dann bei der Weiterverarbeitung ein stickstofffreies dickes Oel, welches ein Condensationsproduct des Ketons zu sein scheint.

Die Oxysäure wurde in Mengen von je 1 g mit 1 g rothem Phosphor und 5 g Jodwasserstoffsäure von 1.7 spec. Gew. in zugeschmolzenen Röhren auf 190—200° etwa 8 Stunden lang erhitzt. Aus mehreren vereinigten Reactionsgemischen destillirte dann im Wasserdampfstrom ein Oel über, welches ausgeäthert und schliesslich aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurde. Es schied sich in der Kälte in grossen

Blättern aus, deren Schmelzpunkt bei  $30.5-31^{\circ}$  constant war, d. h.  $3^{\circ}$  höher als Aschan<sup>1)</sup> und etwa  $1.5^{\circ}$  höher lag als Markownikoff<sup>2)</sup> für die Hexahydrobenzoesäure angiebt.

Sie ist nach der Formel  $C_7H_{12}O_2$  zusammengesetzt:

Analyse: Ber. Procente: C 65.63      H 9.37.  
Gef.      »      » 65.05 u. 65.81      » 9.33 u. 9.13.

Das Calciumsalz, durch Sättigen der heissen wässrigen Säurelösung mit Kalkmilch, Einleiten von Kohlensäure, längeres Kochen und Abfiltriren der Lösung vom Calciumcarbonat dargestellt, krystallisirte beim Erkalten in langen Nadeln, welche trocken gepresst die Formel  $C_{14}H_{22}CaO_4 + 5H_2O$  besaßen, bei langem Liegen aber unter Verwitterung 2.17 pCt. an Gewicht verloren und dann bei  $100^{\circ}$  einen nochmaligen Gewichtsverlust von  $21.41^{\circ}$ , im Ganzen demnach von 23.58 pCt. erlitten. Es giebt demnach beim Liegen an der Luft  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser ab (ber. 2.34 pCt.), im Ganzen bei  $100^{\circ}$  aber 5 Mol. (ber. 23.44 pCt.) Ein andermal gab das an der Luft zu constantem Gewicht gebrachte Salz bei  $100^{\circ}$  21.88 pCt. Wasser ab; es muss daher die Formel  $C_{14}H_{22}CaO_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$  haben, welche 21.60 pCt. verlangt. In dem getrockneten Salze wurden 13.55 pCt. Calcium statt 13.60 pCt. für die Formel  $C_{14}H_{22}CaO_4$  gefunden. Nach Markownikoff enthält das Calciumsalz 5 Mol. Krystallwasser<sup>3)</sup> und verwittert leicht an der Luft, während ihm Aschan<sup>4)</sup> die Formel  $C_{14}H_{22}CaO_4 + 4H_2O$  giebt. Aschan scheint sein Calciumsalz indessen<sup>5)</sup> aus 50 procentigem Alkohol umkrystallisirt zu haben.

Das Silbersalz wurde aus der mit Ammoniak nahezu neutralisirten Lösung der Säure in feinen gelblichen Schüppchen gefällt, ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das deutlich Schuppen bildende, nun farblose Salz ergab bei der Analyse die Formel  $C_7H_{11}AgO_2$ .

Ber. Procente: C 35.74    H 4.68    Ag 45.96.  
»      » 35.88    » 4.65    » 46.11 u. 46.08.

Markownikoff beschreibt es als weissen Niederschlag, der nur  $35.27-35.41^{\circ}$  Kohlenstoff gab, Aschan als käsige Fällung, welche sich aus heissem Wasser in mikrokrySTALLINISCHEN Flocken abschied und 35.32 pCt. Kohlenstoff lieferte.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 271, 262.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3358.

<sup>3)</sup> loc. cit. S. 3360.    <sup>4)</sup> loc. cit. S. 263.    <sup>5)</sup> S. 260.

280. Em. Schöne: Zur Frage über das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd.

(Eingegangen am 23. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Im gegenwärtigen Jahrgange dieser Berichte, S. 920, hat Ilosvay von Nagy Ilosva eine Replik auf meine Kritik seiner im Jahre 1889 im Bulletin de la société chimique erschienenen Arbeiten über das Ozon und Wasserstoffhyperoxyd der Luft veröffentlicht. Dasselbe enthält im Wesentlichen eine einfache Wiederholung seiner Behauptungen, welche der Gegenstand meiner Widerlegungen waren, und giebt nichts Neues, was zur Stütze dieser Behauptungen oder zur Entkräftung meiner Einwendungen dienen könnte. Ich kann mich also der Hauptsache nach damit begnügen, auf meinen im Jahrgang 1893 dieser Berichte, S. 3011, erschienenen Artikel zu verweisen.

Inzwischen wird wohl auch das diesjährige 2. Heft von Fresenius' Zeitschrift der analytischen Chemie zur Ausgabe gelangt sein; in demselben wird man S. 137ff eine ausführlichere, und zwar auf neu von mir ausgeführte, experimentale Untersuchungen gegründete Widerlegung der Thesen des Hrn. Ilosvay von Nagy Ilosva vorfinden.

Neu ist in seinem Artikel, dass er für das oxydirende Agens der Luft, welches nach ihm früher die freie salpetrige Säure<sup>1)</sup> sein sollte, jetzt die von ihm theils »Stickstoffhyperoxyd« (S. 924, Z. 3 v. u.), theils »Stickstoffperoxyd« (S. 921, Z. 23 v. o. und S. 923, Z. 13 v. u.) benannte Verbindung  $N_2O_4$  hält. Dieses Stickstoffperoxyd soll ein constanter Bestandtheil der Atmosphäre und die Ursache verschiedener oxydirender Wirkungen sein.

Abgesehen davon, dass für diese neue Behauptung weder in den früheren Publicationen des Hrn. Ilosvay von Nagy Ilosva noch

<sup>1)</sup> Hr. Ilosvay von Nagy Ilosva sagt (S. 921): »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 nur in Form von Nitrit anwesend sein kann«. Auf den ersten dieser beiden Sätze habe ich zu erwidern, dass ich mir in diesem Punkte durchaus keine ausschliesslich eigene Meinung anmaasse, sondern mich vorzugsweise auf die auf einen Ueberfluss von Thatsachen gegründete Meinung derjenigen Naturforscher stütze, die sich mit der experimentalen Untersuchung dieser Frage beschäftigt haben. Was den zweiten Satz betrifft, so erlaube ich mir die Aufmerksamkeit seines Verfassers zu lenken auf die ziemlich umfangreiche Literatur über das Verhältniss des Ammoniaks zu den Säuren des Stickstoffs, welches in vielen Tausenden von Bestimmungen in den aus normaler, von localen Einflüssen freier Luft niedergefallenen Wässern gefunden ist, worauf ich schon in diesen Berichten 26, 3014 (1893) hingewiesen habe.

in seiner letzten ein einziger stichhaltiger experimenteller Beweis vorgebracht wird, und dass die constante Gegenwart eines so leicht und schnell sich zersetzenden Körpers, wie die Verbindung  $N_2O_4$  in der normalen Luft höchst problematisch ist, — fällt diese Behauptung angesichts der Thatsache, dass richtig bereitete und richtig angewendete Guajakinctur allein (ohne Diastase) weder von den natürlichen noch von den künstlich bereiteten, atmosphärischen Niederschlägen, weder sogleich, noch nach Stunden oder Tagen gebläut wird, sowie dass ebenso Jodkaliumstärke allein (ohne Eisenvitriol) augenblicklich sich nicht färbt; im letzteren Falle beginnt eine anfänglich sehr schwache, sehr allmählich sich verstärkende Bläuung erst nach kürzerer oder längerer Zeit, und auch das nur, wenn durch die in einer anderen Probe auf Zusatz von Eisenvitriol (oder bei Anwendung von Guajakinctur auf Zusatz von Diastase) augenblicklich und gleich in voller Stärke hervorgerufene Bläuung die Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd nachgewiesen ist. Dies ist der Fall auch bei dem während der stärksten Gewitter gefallenen Regen, und das erklärt sich dadurch, dass das durch den Blitz gebildete Stickstoffperoxyd,  $N_2O_4$ , sich in der an dampfförmigem und flüssigen Wasser reichen Luft sofort zersetzt, die sauren Zersetzungsproducte aber einen Ueberschuss von Ammoniak (oder dessen Carbonat) zur sofortigen Bildung von neutralen Salzen vorfinden.

Entscheidend in dieser Controverse, welche nicht von mir, sondern von Hrn. Ilosvay von Nagy Ilosva durch seine Artikelserie im Bull. de la soc. chim. hervorgerufen ist, — ist und bleibt die Frage: Sind die beiden Reagentien Jodkalium-Stärke-Eisenvitriol und Guajak-Diastase charakteristisch für Wasserstoffhyperoxyd oder nicht? Hr. Ilosvay von Nagy Ilosva ist und bleibt im Irrthum, wenn er behauptet, dass irgend welche Oxyde des Stickstoffs oder neutrales Nitrit dieselben Reactionen geben, wie das Hyperoxyd; und es ist doch garnicht so schwierig, sich durch den richtig angestellten Versuch von diesem Irrthum zu überzeugen. Wie dieser Versuch anzustellen ist, kann in meiner im diesjährigen 2. Heft von Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie erscheinenden Abhandlung nachgesehen werden. In derselben wird man auch andere irrthümliche Angaben meines geehrten Herrn Gegners experimentell widerlegt finden, z. B. diejenige, dass Thallohydroxyd ein für Ozon unbedingt verlässliches Reagens sein soll, oder dass die Kohlensäure der Luft bei Gegenwart von Ammoniumnitrit die Zuverlässigkeit der Jodkalium-Stärke-Eisenvitriol-Reaction auf Wasserstoffhyperoxyd beeinträchtigen soll, und andere.

Ich bin bereit, das Zugeständniss zu machen, dass es nicht ausschliesslich das Hyperoxyd gerade des Wasserstoffs ist, dessen Gegen-

wart in den natürlichen und künstlichen Condensationsproducten des atmosphärischen Wasserdampfs in den beiden Reagentiencombinationen die momentane Bläuung hervorruft; daran mögen ihren Antheil haben auch die dem Wasserstoffhyperoxyd analogen Hyperoxyde organischer Radicale, welche unter dem Einflusse des Sonnenlichts sich bilden aus flüchtigen Substanzen, die dem in kräftiger Vegetation befindlichen Pflanzenreiche entstammen, unter ihnen vielleicht auch das Hyperoxyd des Kohlensäureradicals, worauf kürzlich von A. Bach<sup>1)</sup> hingewiesen ist. Dass aber das Stickstoffperoxyd,  $N_2O_4$ , oder die salpetrige Säure an der Hervorbringung dieser Reactionen betheiligt sein sollen, kann in keinem Falle zugestanden werden.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, 8./20. April 1894.

**291. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Chemische Analyse des Meteoriten von Zabrodje.**

(Eingegangen am 28. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Dieser Meteorit fiel am 10./22. September 1893 im Dorfe Zabrodje, Gouvernment Wilna, nieder. Ueber die Umstände, die den Fall des Meteoriten begleiteten, ist Folgendes in der Wilnaer Zeitung berichtet: »Den 10. September, ungefähr 2 Stunden vor Sonnenaufgang, bemerkten die Bauern des Dorfes Zabrodje einen kugelförmigen Aeroliten von der Grösse eines Bauernhauses, der auf der Höhe von Wolken sich von Nordost nach Südwest bewegte. Das Erscheinen des Aeroliten war mit lautem Geräusch begleitet. In demselben Augenblicke fiel ein Stein auf das Haus des Bauern Schumschik nieder, wobei der Aerolit im Dache ein  $\frac{1}{3}$  Arschin langes und  $\frac{1}{4}$  Arschin breites Loch gemacht hat und in einer Wand auf 5 Balken eine Furche hinterliess«.

Dieser Meteorit gehört zu den Chondriten. Er wiegt 3155 g und hat die Gestalt eines stumpfen Kegels mit ovaler Grundfläche. Die Höhe des Kegels beträgt 9 cm, die Durchmesser der Grundfläche betragen 14 und 17 cm. Seine Oberfläche ist mit einer  $\frac{1}{2}$  mm dicken schwarzen Rinde bedeckt. Unter dieser Rinde befindet sich eine harte dunkelgraue Silicatmasse von feinkörniger Structur, in welcher glänzende hellgraue Metallkörner zerstreut sind, deren einige die Länge von 2 mm erreichen. Ausserdem kommen in der Silicatmasse noch Schwefeleisen und kleine schwarze Krystalle von Chromeisen vor. Das specifische Gewicht des Meteoriten ist 3.71 bei 20°. Die für

<sup>1)</sup> A. Bach, Compt. rend. 116, 1145; Moniteur scientifique 1893, 669; im Auszuge in diesen Berichten 27, 340.



die chemische Analyse nöthige Menge des Meteoriten hat uns Hr. Prof. Prendel zur Verfügung gestellt.

Nachdem wir zur Analyse ein gleichmässiges Pulver vorbereitet hatten, theilten wir es in drei Theile: ein Theil diente zur Bestimmung der in Salzsäure löslichen und unlöslichen Silicate, der andere zur Bestimmung der gediegenen Metalle und der Schwefelverbindungen, der dritte zur Bestimmung der Phosphorsäure.

Der Schwefel wurde nach Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat als Schwefelsäure bestimmt und aus der gefundenen Menge des Schwefels der Gehalt an Schwefeleisen berechnet.

Die Bestimmung der Metalle führten wir nach der Methode von Bossingault aus und haben folgende Resultate erhalten.

in 100 Theilen des Meteoriten	in 100 Theilen des Nickeloisens
Fe . . . 7.95	Fe . . . 85.4
Ni . . . 1.3	Ni . . . 13.96
Co . . . 0.06	Co . . . 0.64

Auf Grund dieser Ergebnisse können wir die Zusammensetzung der Legirung in dem Meteoriten durch die Formel  $\text{NiFe}_8$  ausdrücken (Taënit).

Phosphor findet sich im Meteoriten nur als Phosphorsäure (die Bestimmung des Phosphors in den gediegenen Metallen ergab nur Spuren davon).

Die Analyse des in Salzsäure löslichen Theiles (A = 59.08) ergab:

Metalle	{ Fe . . . . 7.95	} S . . . 2.4	
	{ Ni . . . . 1.3		{ Fe . . . 4.2
	{ Co . . . . 0.06		
	FeS . . . . 6.6		
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . 0.19		
In Salzsäure lösliches Silicat	{ SiO <sub>2</sub> . . . . 16.1		
	{ MgO . . . . 15.9		
	{ CaO . . . . 0.6		
	{ FeO . . . . 9.72		
	{ MnO . . . . 0.42		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . 0.03		
	58.87 (statt der berechneten 59.08)		

Ausserdem sind noch in diesem Theile (A) Spuren von Kupfer vorhanden.

Der in Salzsäure lösliche Antheil des Silicats beträgt 42.77 pCt. des Meteoriten. Die Analyse dieses Antheils ergab Folgendes:

		0	
SiO <sub>2</sub>	37.65	20.08	
MgO	37.18	14.87	} 20.57
CaO	1.4	0.4	
FeO	22.72	5.05	
MnO	0.98	0.22	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	0.03	
	100.00		

Das Gewichtsverhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure zum Sauerstoff der Basen kennzeichnet das lösliche Silicat als ein Monosilicat, nämlich Olivin von der Zusammensetzung  $3(\text{MgO})_2 \cdot \text{SiO}_2 + (\text{FeO})_2 \cdot \text{SiO}_2$ , in dem ein kleiner Theil MgO durch CaO und ein unbedeutlicher Theil FeO durch MnO ersetzt ist.

Die Analyse des Antheils B (40.92 pCt.).

Bei der Analyse des in Salzsäure unlöslichen Theiles (B) haben wir auf zweifache Art verfahren: eine Portion wurde mit kohlensaurem Natron-Kali geschmolzen, die andere mit Fluorwasserstoffsäure behandelt. Als Resultat beider Analysen hat sich ergeben, dass der Antheil B nur aus Silicaten und FeCrO<sub>4</sub> besteht und quantitativ wie folgt zusammengesetzt ist:

SiO <sub>2</sub>	23.29 pCt.
MgO	6.47 »
CaO	1.72 »
FeO	4.12 »
MnO	0.69 »
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.09 »
Na <sub>2</sub> O	1.21 »
K <sub>2</sub> O	0.41 »
FeCrO <sub>4</sub>	0.7 »
	40.7 pCt.

Die unzersetzbaren Silicate (40 pCt. des Meteoriten) enthalten auf 100 Theile der Silicate:

		0	
SiO <sub>2</sub>	58.23	31.05	
MgO	16.17	6.47	} 14.1
CaO	4.3	1.23	
FeO	10.3	2.29	
MnO	1.73	0.39	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.23	2.46	
Na <sub>2</sub> O	3.02	1.05	
K <sub>2</sub> O	1.02	0.21	
	100.00		

Das Gewichtsverhältniss des Sauerstoffes der Kieselsäure zum Sauerstoffe der Basen (31:14) zeigt, dass die durch Salzsäure unzersetzten Silicate aus einem Gemenge von Di- und Trisilicaten bestehen. Für die Anwesenheit des Trisilicats in unserem Meteoriten spricht der Ueberschuss der Kieselsäure, sowie die beträchtliche Menge der Thonerde und der Alkalien. Man kann daher annehmen, dass 11.26 pCt. der Masse das Trisilicat Albit bildet —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  und 28.74 pCt. das Bisilicat Bronsit von der Zusammensetzung  $10(\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2) + 3(\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2)$ . Die Zusammenstellung aller Ergebnisse der ausgeführten Analyse ergibt uns Folgendes:

- 1) In Salzsäure lösen sich 59.08 pCt. des Meteoriten.
- 2) In Salzsäure unlöslich — 40.92 pCt.
- 3) Der Meteorit besteht aus:

NiFe <sub>8</sub> . . . . .	9.31 pCt.
FeS . . . . .	6.6 >
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0.19 >
FeCrO <sub>4</sub> . . . . .	0.7 >
Olivin . . . . .	42.77 >
unlösliches Silicat . . . . .	40 >
	99.57 pCt.

- 4) Die ganze Silicatmasse beträgt 82.77 pCt. des Meteoriten und hat folgende Zusammensetzung:

SiO <sub>2</sub> . . . . .	39.39 pCt.
MgO . . . . .	22.37 >
CuO . . . . .	2.32 >
FeO . . . . .	13.84 >
MnO . . . . .	1.11 >
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2.12 >
Na <sub>2</sub> O . . . . .	1.21 >
K <sub>2</sub> O . . . . .	0.41 >
	82.77 pCt.

- 5) Der Meteorit enthält beträchtliche Mengen Schwefel- und Nickeleisen.

6) Die Zusammensetzung des Nickeleisens ist durch die Formel NiFe<sub>8</sub> ausgedrückt (Taënit).

Odessa, Universität.

## 282. J. Finckh: Ueber Geruchsverhältnisse der Alkylsulfide.

(Eingegangen am 1. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

V. Merz und W. Weith beobachteten vor geraumer Zeit (nach mündlicher Mittheilung), dass Amylsulfid (Isamylsulfid) beim Erhitzen mit pulverigem Kupfer auf circa 300°, scheinbar ohne eine erhebliche Zersetzung zu erfahren, seinen widerwärtigen Geruch verliert. Diese Beobachtung ist nicht weiter verfolgt worden.

Ich habe nun einige bezügliche Versuche mit dem Amyl- und im Anschlusse daran auch mit Aethyl- und Methylsulfid unternommen.

Amylsulfid. — Angewandt gewöhnliches, recht unangenehm riechendes Handelspräparat. Destillirte in der Hauptsache von 206 bis 215°, namentlich 210—213° (uncorr.)

Je 6 ccm der Verbindung wurden mit 15—20 g reinem trockenem Kupferpulver 6—8 Stunden auf 290—300° erhitzt. Kupfer schwarz geworden. Das Versuchsrohr öffnete sich unter nicht ganz unerheblichem Druck. Es entwich mit fahlgelber Flamme brennbares Gas. Ich habe die organische Substanz vom Kupfer abdestillirt. Letzteres roch widerwärtig.<sup>1)</sup> Das Destillat war schwach gelblich gefärbt. Neue Destillation brachte eine völlig farblose Flüssigkeit. Sie siedete noch ungefähr wie vor dem Erhitzen mit Kupfer. Dagegen war der ursprüngliche Geruch kaum zu erkennen bzw. ätherisch geworden.

Das obige Präparat ist noch ein- bis zweimal in der gleichen Weise mit Kupfer behandelt worden. Druck in den Versuchsrohren nunmehr null oder so gut als null. Auch hatte das Kupfer seine Farbe nur wenig geändert und zeigte, nachdem die organische Substanz abdestillirt worden war, kaum noch einen Geruch. Die übergegangene Flüssigkeit, wieder destillirt, siedete ganz überwiegend von 206—212° und bei erneuter Fractionirung 209—211° (uncorr.) Ihr Geruch hatte gar nichts Knoblauchartiges mehr, sondern war süßlich, übrigens angenehm ätherisch.

Die Analyse der Verbindung stimmte genügend auf Schwefelamyl,  $(C_5H_{11})_2S$ .

Ber. Procente: C 68.96, H 12.65, S 28.39.

Gef. „ „ 69.50, „ 12.29, „ 18.17.

Aethylsulfid. — Verwendet künstliche Verbindung. Sie besass den bekannten widerwärtigen Geruch. Siedete beinahe vollständig von 89—93° (Wasser 99°).

Verfahren in der Hauptsache wie beim Amylsulfid. Mengenverhältniss von Sulfid und Kupferpulver unverändert. Versuchsdauer und

<sup>1)</sup> Das mit Weingeist, dann mit Aether ausgekochte Kupfer erwies sich als ganz merklich schwefelhaltig geworden.

Temperatur: 6—8 Stunden und 260—280°. Kupfer schwarzroth bis schwarz resp. schwefelhaltig geworden. Beim Oeffnen der Versuchsröhren entwich etwas brennbares Gas. Das Destillat vom Kupfer, dem höchst unangenehm riechende Substanz anhing, zeigte bloss noch wenig den widrigen Geruch des Ausgangssulfids. Es siedete zu  $\frac{1}{5}$  von 90—92.5°. Diese Fraction ist noch ein- bis zweimal, gleich wie oben, mit Kupfer behandelt worden. Druck meistens nicht vorhanden. Schwefelkupfer nur spurenweise gebildet.

Das neue Destillat (vom Kupfer) siedete fast complet zwischen 90—92.5°, hauptsächlich von 91—92°.

Sein Geruch erinnerte nun (nach dreimaligem Erhitzen mit Kupfer) nur noch sehr schwach beim ersten Anriechen an denjenigen des ursprünglichen Sulfids und glich darauf wohl am ehesten demjenigen des gewöhnlichen Aethers bei ziemlich starker Verdünnung.

Der Schwefelgehalt solcher Präparate bewies das Vorliegen von reinem Aethylsulfid,  $(C_2H_5)_2S$ .

Analyse: Ber. Procente: S 35.55.

Gef. » » 35.15, 35.44.

Methylsulfid. — Die Ausgangsverbinding destillirte fast gänzlich von 37—38.5°. Sie ist mit stark überschüssigem Kupferpulver auf 220—230°, 260—280° und schliesslich circa 300° erhitzt worden. Schwefelkupfer hatte sich nur wenig gebildet. Doch entstand bei der höheren Temperatur sehr merklich ein bläulich brennendes Gas. Das Methylsulfid verlor seinen widerwärtigen Geruch bei diesem Erhitzen mit Kupfer mehr und mehr, aber nicht rückstandslos, noch übrigens schliesslich ätherisch und zugleich an Meerrettig erinnernd.

Siedepunkt von derartigem Präparat: 37.5—38°.

Schwefelgehalt gef. 51.33, ber. 51.61 pCt.

Die eben mitgetheilten Beobachtungen lassen schliessen, dass der den Schwefeläthern zugeschriebene widerwärtige Geruch nicht ihnen, sondern (ähnlich wie beim käuflichen Schwefelkohlenstoff) in kleiner Menge eingemischten fremden Stoffen zukommt, welche beim Erhitzen mit Kupferpulver zerstört werden oder aber sich an dasselbe hängen, worauf neues Kupferpulver (wenigstens auf Schwefeläthyl und Schwefelamyl) so gut wie nicht mehr einwirkt.

Selbstverständlich ist nun zu ermitteln, ob Quecksilber, pulveriges Silber oder eventuell andere Metalle, dann partielle Oxydationen oder überhaupt incomplete chemische Processe die widrigen Stoffe in den Schwefeläthern nicht rascher beseitigen, als gerade das Kupfer.

Versuche, erwähnte Riechstoffe den Alkylsulfiden mittels Olivenöl, Paraffin, Wachs u. dergl. unter nachfolgender Destillation zu entziehen, sind, wenigstens bis jetzt, erfolglos geblieben.

Noch sei erwähnt, dass Aethylmercaptan seinen abscheulichen Geruch beim Erhitzen mit Kupferpulver, wobei allerdings beträchtliche Zersetzung unterlief, in erheblichem Betrage einbüsste und in einem Fall (Präparat vom Siedepunkt 35—40°) schliesslich eher ätherartig roch.

Was von den Geruchsverhältnissen der Schwefeläther gesagt worden ist, trifft möglicher Weise auch zu für diejenigen der Schwefelalkohole.

Universität Zürich, I. chemisches Laboratorium, Ende Wintersemester 1893.

233. C. Paal und F. Kretschmer: Zur Kenntniss der Amidosulfonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 1. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Die Amidosulfonsäure ist durch die bequeme, von Raschig<sup>1)</sup> aufgefundene Darstellungsmethode, welche auf der Einwirkung von schwelliger Säure auf salzsaures Hydroxylamin beruht, eine leicht zugängliche Substanz geworden.

Ueber das Verhalten der Säure gegen organische Verbindungen liegen bis jetzt nur wenige Erfahrungen vor. F. Krafft und E. Bourgeois<sup>2)</sup> studirten die Einwirkung einiger Alkohole und des Benzalchlorids auf Amidosulfonsäure. Sie fanden, dass erstere mit der Säure alkylschwefelsaure Ammonsalze bilden, während aus Benzalchlorid und Amidosulfonsäure die leicht zersetzliche Benzoylimidosulfonsäure entsteht.

Da es nicht ausgeschlossen schien, durch Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen zum Sulfamid<sup>3)</sup>,  $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ , bezw. zu Substitutionsproducten desselben vom Typus  $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$  zu gelangen, so haben wir Versuche in dieser Richtung angestellt, welche jedoch ein anderes, allerdings nicht unerwartetes Resultat ergaben.

Beim Erhitzen der Amidosulfonsäure mit alkoholischem Ammoniak wurden nur amidosulfonsaures und äthylschwefelsaures Ammon erhalten. Nachdem wir auf diese Weise nicht zum gewünschten Ziele gelangten, hofften wir dasselbe bei Anwendung des noch unbekanntes Aethylesters an Stelle der freien Amidosulfonsäure zu erreichen. Zur

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 241, 161.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 472.

<sup>3)</sup> W. Traube, diese Berichte 25, 2472 und 26, 607.

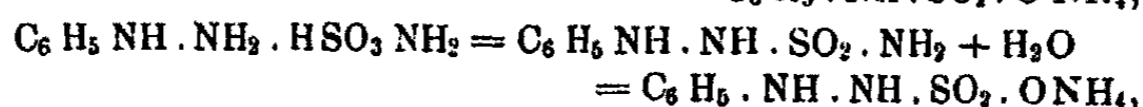
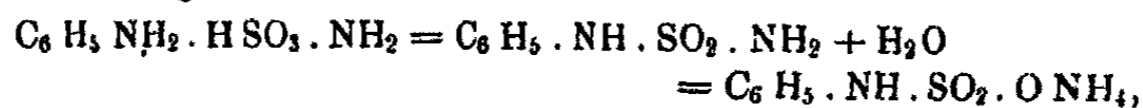
Darstellung des Esters wurde amidosulfonsaures Silber mit Jodäthyl in Reaction gebracht. Es gelang jedoch nicht, den sehr leicht zersetzlichen Ester in analysenreiner Form darzustellen, weshalb von weiteren Versuchen vor der Hand Abstand genommen wurde.

Auch die Einwirkung primärer aromatischer Amine auf Amidosulfonsäure führt nicht zu Sulfamidderivaten, sondern es bilden sich die Ammonsalze aromatischer Sulfaminsäuren.

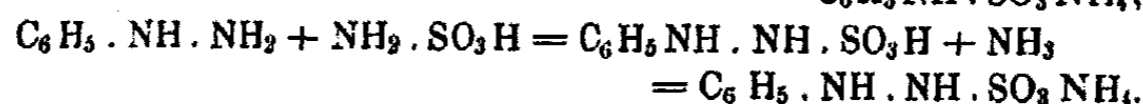
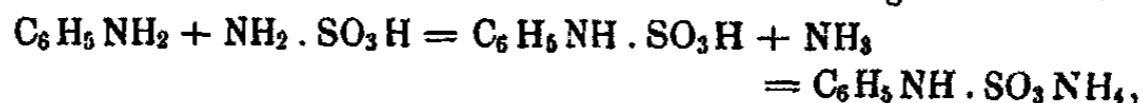
So entsteht z. B. aus Anilin und Amidosulfonsäure phenylsulfaminsaures Ammon,  $C_6H_5NH \cdot SO_2 \cdot ONH_4$ .

In analoger Weise wirkt, wie wir gefunden haben, auch Phenylhydrazin ein unter Bildung von phenylhydrazidosulfonsaurem Ammon,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot ONH_4$ , welches durch Oxydation mit Quecksilberoxyd glatt in benzolazosulfonsaures Ammon,  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot ONH_4$ , übergeht. Die Kaliumsalze dieser beiden Säuren wurden auf anderem Wege schon vor längerer Zeit von E. Fischer<sup>1)</sup> dargestellt.

Die Einwirkung des Anilins bezw. Phenylhydrazins kann in zweierlei Art erfolgen. Entweder spaltet sich aus den beim Zusammenbringen der Componenten entstandenen Salzen in der Wärme Wasser ab unter intermediärer Bildung der betreffenden substituirten Sulfamide, welche wieder Wasser addiren und dabei in die Ammonsalze übergehen:



oder die Basen vereinigen sich mit der Amidosulfonsäure beim Erhitzen unter Austritt von Ammoniak, welches sogleich von den in der ersten Phase entstandenen freien Sulfaminsäuren gebunden wird:



Welche der beiden Auffassungen die richtige ist, liess sich vorläufig nicht entscheiden, da es bis jetzt nicht gelungen ist, irgend welche Zwischenproducte zu isoliren.

#### Salze der Amidosulfonsäure.

Das Silbersalz,  $NH_2SO_3Ag$ , wurde kürzlich von P. Eitner<sup>2)</sup> aus Amidosulfonsäure und Silbernitrat dargestellt. Wir erhielten dieses Salz schon vor längerer Zeit durch Sättigen einer concentrirten wässe-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 190, 97, 73 und Strecker und Römer, diese Berichte 4, 784.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2886.

rigen Lösung der Säure mit Silbercarbonat und Fällen des in Wasser leicht löslichen Salzes mit einem grossen Ueberschuss von Alkohol in nahezu quantitativer Ausbeute. Es wurde so in weissen, glänzenden, lichtbeständigen Nadeln gewonnen, welche sich beim Erhitzen unter Bildung eines gelblichen Sublimats zersetzen, wobei zugleich der Geruch nach Ammoniak und schwefliger Säure bemerkbar wird.

Analyse: Ber. für  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Ag}$ .

Procente: Ag 52.94.

Gef. » » 52.39, 52.28.

Das Kupfersalz bildet sich beim Digeriren einer wässrigen Lösung der Säure mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd in der Wärme. Aus der ziemlich stark eingengten Lösung krystallisirt es in kleinen blauen Nadeln.

Das Bleisalz, aus Amidosulfonsäure und Bleicarbonat, wie das vorhergehende Salz dargestellt, wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol als farbloses Oel gefällt, welches nach einiger Zeit in kurzen Nadeln krystallisirt. Beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung tritt langsam Zersetzung unter Abscheidung von Bleisulfat ein.

#### Aethylester, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ .

Jodäthyl wirkt auf das mit Alkohol verriebene amidosulfonsaure Silber schon in der Kälte ein, wobei sich die Mischung erwärmt und die gelbe Farbe des Jodsilbers annimmt.

Die Reaction beendigt man durch schwaches Erwärmen. Der Ester wird durch absoluten Alkohol, in welchem er sich löst, vom Jodsilber getrennt.

Nach dem Abdampfen des Alkohols hinterbleibt die Verbindung als farblose zähe Flüssigkeit, die nicht unzersetzt destillirt und sich in jedem Verhältnisse in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether löst. Bei längerem Stehen, besonders an feuchter Luft, setzen sich aus der Flüssigkeit Krystalle ab, welche durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether in glänzenden Blättern erhalten wurden. Diese Substanz, welche wir anfänglich für den reinen Ester hielten, erwies sich als äthylschwefelsaures Ammoniak. Diese Umwandlung des Amidoesters in das Ammonsalz geht besonders rasch in wässriger Lösung vor sich. Auch beim Erhitzen des rohen Esters mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre auf  $160^\circ$  wurde äthylschwefelsaures Ammon erhalten.

#### Amidosulfonsäure und Anilin.

Amidosulfonsaures Anilin,  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ .

Amidosulfonsäure wird in Wasser gelöst und dazu ein wenig mehr als die berechnete Menge Anilin gegeben, welches sich rasch löst. Aus der concentrirten wässrigen Lösung krystallisirt das Salz



in grossen farblosen Blättern, die sich mässig in heissem Alkohol, gar nicht in Aether lösen. Aus Alkohol erhält man es ebenfalls in weissen, glänzenden Blättern vom Schmp. 148—149°.

Bei längerem Erhitzen der alkoholischen Lösungen tritt partielle Zersetzung ein, ebenso wird auch die wässrige Lösung schon in der Kälte unter Grünfärbung langsam verändert.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}N_2SO_3$ .

Procente: S 16.84.

Gef. » » 16.94.

Phenylsulfaminsaures (anidosulfonsaures) Ammon,  
 $C_6H_5NH \cdot SO_3 \cdot NH_4$ .

Zur Darstellung dieses Salzes erhitzt man 1 Th. feingepulverte Amidosulfonsäure mit 5—6 Th. frisch destillirtem Anilin in einem Kölbchen zum Sieden. Die Säure löst sich allmählich zum grösseren Theil in der siedenden Flüssigkeit auf, wobei sich geringe Wasserabspaltung und schwacher Ammoniakgeruch bemerkbar machen. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Ammonsalzes, sodass die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei geseht. Man unterbricht nun das Erhitzen und behandelt den erkalteten Kolbeninhalt zur Entfernung des unangegriffenen Anilins mit Aether.

Der krystallinische Rückstand wird zur Reinigung aus wenig Wasser unter Zusatz von Alkohol umkrystallisirt. Ist das Salz gefärbt, was manchmal vorkommt, besonders wenn zu lange erhitzt wurde, so behandelt man seine wässrige Lösung in der Wärme mit Thierkohle. Man erhält dann das Salz in weissen Blättchen, welche sich mässig in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr schwer in heissem Alkohol, gar nicht in Aether, Ligroin, Essigäther und Benzol lösen. Die Krystalle zersetzen sich bei höherer Temperatur unter Schwärzung.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}N_2SO_3$ .

Procente: S 16.84.

Gef. » » 16.52.

*Amidosulfonsäure und Phenylhydrazin.*

Amidosulfonsaures Phenylhydrazin,  $NH_2SO_3H \cdot NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ , wurde wie das entsprechende Anilinsalz (s. o.) dargestellt. Es krystallisirt in grossen, weissen Nadeln, welche sich leicht in Wasser und heissem Alkohol lösen und nicht ganz scharf bei 124° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{11}N_3SO_3$ .

Procente: C 35.17, H 5.37, S 15.61.

Gef. » » 34.82, » 5.49, » 15.55.

Phenylhydrazidosulfonsaures (benzolhydrazosulfonsaures) Ammon,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3 \cdot NH_4$ .

1 Th. feingepulverte Amidosulfonsäure wird in einem Kolben mit 6 Th. Phenylhydrazin gemischt, wobei unter Freiwerden von Wärme Salzbildung eintritt. Man erhitzt hierauf vorsichtig zum schwachen Sieden. Die Säure wird vom Phenylhydrazin im Gegensatz zum Anilin leicht und vollständig gelöst. Die Reaction tritt unter schwacher Wasser- und Ammoniakabspaltung ein. Erhitzt man zu stark, so geht die Einwirkung weiter, die Gasentwicklung wird heftig und schliesslich verwandelt sich die ganze Masse in amorphe, undelinirbare Producte, welche theilweise unter Schäumen aus dem Gefässe herausgedrängt werden. Um einer derartigen unerwünschten Zersetzung vorzubeugen, empfiehlt es sich, wenn die Reaction heftig zu werden droht, etwas kaltes Phenylhydrazin nachzugießen. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem aus Blättchen bestehenden Krystallbrei des Ammonsalzes, welches durch Waschen mit Aether von überschüssigem Phenylhydrazin und geringen Mengen färbender Producte befreit wird.

Die Ausbeute ist bei gelungener Operation quantitativ. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man die Verbindung in glänzenden, flachen, weissen Nadeln, welche bei  $208^\circ$  unter Zersetzung schmelzen und sich leicht in Wasser, ziemlich schwer in heissem Alkohol, fast gar nicht in Aether und Benzol lösen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{11}N_3SO_3$ .

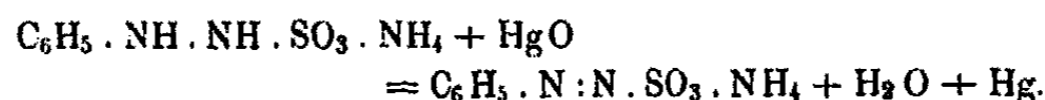
Procente: C 35.17, H 5.37, N 20.49.

Gef. » » 35.16, 35.36, » 5.63, 5.52, » 20.51, 20.89.

Die wässrige Lösung des Ammonsalzes giebt mit Quecksilberchlorid eine hellgraue Fällung und mit Silbernitrat einen Silber Spiegel.

Benzolazosulfonsaures Ammon,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3 \cdot NH_4$ .

Wie schon Eingang erwähnt, wird das vorstehend beschriebene Hydrazosalz durch Quecksilberoxyd leicht zu der in der Ueberschrift genannten Azoverbindung oxydirt:



Behufs Darstellung wird das phenylhydrazidosulfonsaure Ammon in der 6–8fachen Menge absolutem Alkohol suspendirt, ein Ueberschuss von Quecksilberoxyd zugegeben und die Mischung ungefähr  $\frac{1}{4}$  Stunde rückfliessend gekocht. Die Oxydation geht rasch und vollständig vor sich, wobei das gebildete Azosalz mit rothgelber Farbe in Lösung geht. Aus der filtrirten und passend eingeengten Lösung

krystallisirt es in schönen, gelben Blättchen oder flachen Nadeln, welche bei  $205^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Das Salz ist in Alkohol viel leichter löslich wie die Hydrazoverbindung; auch von Wasser wird es in reichlicher Menge aufgenommen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N_3SO_3$ .

Procente: C 35.47, H 4.43, S 15.76.

Gef. » » 34.90, » 4.77, » 16.26.

Die wässrige Lösung des Ammonsalzes giebt durch Umsetzung mit conc. Kali- und Natronlauge die entsprechenden Alkalisalze in Form gelber Blättchen.

Das Silbersalz,  $C_6H_5.N:N.SO_3Ag$ , fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur mässig concentrirten, wässrigen Lösung des Ammonsalzes in prächtigen, goldglänzenden Blättern aus, welche sich schwer in Wasser, gar nicht in Alkohol und Aether lösen.

Das Salz verpufft beim Erhitzen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N_3SO_3Ag$ .

Procente: Ag 36.86.

Gef. » » 36.47.

Wird das in wenig Wasser fein vertheilte Silbersalz mit der berechneten Menge Salzsäure zersetzt, so resultirt eine rothe Lösung der freien Benzolazosulfonsäure, welche aber infolge ihrer Unbeständigkeit bis jetzt nicht in fester Form erhalten werden konnte.

Aethylester,  $C_6H_5.N:N.SO_3.C_2H_5$ . Jodäthyl wirkt auf das mit Alkohol verriebene benzolazosulfonsaure Silber ziemlich energisch unter Erwärmung ein. Die Reaction wurde durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet. Der so entstandene Ester löst sich im Alkohol mit dunkelrother Farbe. Wendet man an Stelle dieses Lösungsmittels Essigäther oder Benzol an, so ist eine Einwirkung des Jodäthyls auf das Silbersalz — selbst bei längerem Erhitzen — kaum wahrzunehmen. Die alkoholische Lösung des Esters, durch Filtration vom Jodsilber getrennt, wird in vacuo über Schwefelsäure verdunstet. Es hinterbleibt ein zähflüssiges, dunkelrothes, ziemlich leicht zersetzliches Oel von eigenthümlichem Geruche, welches, da es weder unzersetzt flüchtig ist, noch fest wurde, nicht weiter gereinigt werden konnte. Der Ester ist in jedem Verhältnisse mischbar mit Alkohol und Essigäther, schwer in Aether und Ligroin löslich.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_2SO_3$ .

Procente: S 14.95.

Gef. » » 16.06.

Der Ester wird durch Alkalien leicht verseift; beim Kochen mit Wasser tritt ebenfalls ziemlich rasch Zersetzung ein. Selbst bei län-

gerem Stehen in der Kälte macht sich eine von geringer Gasentwicklung begleitete Veränderung bemerkbar.

Wir beabsichtigen, das Verhalten der Amidosulfonsäure gegen eine Reihe aliphatischer und aromatischer, primärer und sekundärer Amine und gegen asymmetrische Hydrazine zu untersuchen.

**234. H. Wichelhaus: Krystallform des  $\beta$ -Methylnaphtalins.**  
(Eingegangen am 1. Mai.)

Das nach meiner Beschreibung<sup>1)</sup> rein dargestellte  $\beta$ -Methylnaphtalin sublimiert bei sehr geringer Wärme und zwar so gut, dass messbare Krystalle erhalten werden.

Die Messungen wurden ausgeführt, um Vergleiche der Formen mit denjenigen des Naphtalins anzustellen. Doch ist es bisher nicht möglich gewesen, die zu sicheren Schlüssen berechtigende Ausbildung an Krystallen der beiden Verbindungen zu finden.

Ich theile daher die von Hrn. Dr. A. Fock gemachten Beobachtungen als solche mit:

$\beta$ -Methylnaphtalin,

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 1.3040 : 1 : ?$

$\beta = 76^\circ 44'$ .

Beobachtete Formen:  $c = \{001\}$  OP und  $m = \{110\} \infty P$ .

Die Krystalle bilden grosse glänzende Tafeln von einer Länge bezw. Breite bis zu 15 mm und einer Dicke bis zu 1 mm. Als Randflächen wurden einzig diejenigen des Prismas beobachtet, so dass die Bestimmung der Constanten eine unvollständige bleibt.

Beobachtet:

$m : m = (110) : (\bar{1}10) = 103^\circ 32'$

$m : c = (110) : (001) = 81^\circ 50'$

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis. Durch die Basis treten keine optischen Axen aus.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3918.

## 235. A. Hantzsch: Zur Kenntniss des Urethans.

(Eingegangen am 2. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Bei meinen zahlreichen Versuchen, an Körpern von der Structurformel  $\begin{matrix} a \\ > \\ b \end{matrix} C : N . R$  Stereoisomerie für den Fall nachzuweisen, dass R nicht nur OH oder NH . C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, sondern auch ein beliebiges anderes Radical bedeutet, hatte ich mich bereits früher mit dem Urethan beschäftigt, um aus diesem die Condensationsproducte von der Structurformel  $\begin{matrix} a \\ > \\ b \end{matrix} C : N . COOC_2H_5$  in dem oben angedeuteten Sinne auf Stereoisomerie zu prüfen. Diese Versuche haben zwar auch jetzt noch nicht das gewünschte Resultat ergeben, wohl aber einige mittheilenswerthe Beobachtungen zu Tage gefördert.

Urethan und Chloral. Bekanntlich liefert das Chloral, abweichend von den übrigen Fettaldehyden, welche mit Urethan Condensationsproducte von der Form  $\begin{matrix} R \\ > \\ H \end{matrix} C < \begin{matrix} NH . COOC_2H_5 \\ NH . COOC_2H_5 \end{matrix}$  erzeugen, ein aus gleichen Molekülen der Componenten gebildetes Chloralurethan,  $\begin{matrix} CCl_3 \\ > \\ H \end{matrix} C < \begin{matrix} OH \\ NH . COOC_2H_5 \end{matrix}$ , welches durch eine eigenthümliche, von Moscheles<sup>1)</sup> entdeckte Reaction, nämlich durch Behandlung seiner Alkalilösung mit Essigsäureanhydrid, in das Anhydroderivat,  $\begin{matrix} CCl_3 \\ > \\ H \end{matrix} C : N . COOC_2H_5$  übergeführt wird.

Die Untersuchung dieses dem obigen Typus entsprechenden Körpers auf die Existenz von Stereoisomeren, ist mir von Hrn. Moscheles freundlichst überlassen worden, wofür demselben auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Beim Versuche, ob das Anhydrochloralurethan vielleicht in Gestalt einer alkalistabilen und säurestabilen Modification auftreten könnte, wurden zwar bisher nicht die gewünschten Isomeren erhalten, wohl aber ein eigenartiges Umwandlungsproduct des Anhydrochloralurethans. Versetzt man die alkoholische Lösung des letzteren mit der gleichmolekularen Menge von Natriumäthylat, und erwärmt gelinde, so scheidet sich alsbald Kochsalz ab; die Flüssigkeit wird neutral und lässt beim Verdünnen mit Wasser ein rasch erstarrendes Oel fallen. Diese aus Alkohol oder Aether umkrystallisirte Substanz entspricht der Formel C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>,

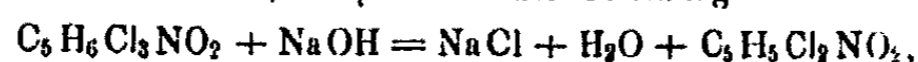
Analyse: Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>.

Procente: C 32.8, N 7.7, Cl 39.0.

Gef.            » 32.1,    » 7.7,    » 38.7.

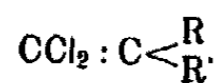
<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1803.

sie ist also aus dem Anhydrochloralurethan durch Verlust von Chlorwasserstoff herzuleiten, entsprechend der Gleichung



und kann nicht anders als nach der folgenden Strukturformel constituiert sein:  $\text{CCl}_2 : \text{C} : \text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Sie erinnert hiernach, auch hinsichtlich ihrer Bildung, an die aus den Condensationsproducten des Chlorals mit aromatischen Kohlenwasserstoffen,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$ , erzeugten Verbindungen von der Formel



Dichloräthylenurethan, wie diese Verbindung in Ermangelung einer präziseren Bezeichnung genannt werde, bildet sternförmig gruppirte Nadelchen vom Schmelzpunkt  $37^\circ$ , ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, und riecht schon bei gewöhnlicher Temperatur eigenthümlich angenehm würzig nach Nelken. Ihre weitere Untersuchung, sowie die der analogen Anhydroderivate des Chlorals bleibt vorbehalten.

Urethan und Glyoxylsäure. Da die Glyoxylsäure wie das Chloral sich bekanntlich äusserst leicht hydratisirt, hätte man auch eine analoge Reaction derselben gegenüber Urethan, d. i. die Bildung eines Additionsproductes aus gleichen Molekülen und aus diesem die Bildung eines Anhydroderivates,  $\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{H} \end{smallmatrix} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  erwarten können, welches in seiner einen Configuration der Fumarsäure, in seiner anderen der Maleinsäure besonders ähnlich hätte sein müssen. Allein abweichend von Chloral liefert die Glyoxylsäure, gleichviel ob man die Componenten für sich erwärmt oder mit ein paar Tropfen Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, stets nur ein aus 2 Molekülen Urethan und 1 Molekül Säure gebildetes Condensationsproduct  $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ .

Dasselbe lässt sich aus heissem Wasser oder Alkohol umkrySTALLISIREN und bildet weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt  $156^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$ .

Procente: N 11.9.

Gef. » » 12.0.

Urethan und Trichloracetylcyanid. Das Trichloracetylcyanid, nach Claisen dargestellt, wurde deshalb gewählt, weil nach verschiedenen Erfahrungen bekanntlich negative Gruppen in der Nähe der Doppelbindung die Existenz der beiden Stereoisomeren begünstigen<sup>1)</sup>; jedoch scheiterten diese Versuche an der leichten, be-

<sup>1)</sup> Ein neues Beispiel hierfür dürfte in den durch die schönen Untersuchungen von Krückeberg (Journ. f. prakt. Chem. 47, 375 und 391, sowie 49, 321) bekannt gewordenen zwei Modificationen des »Benzolazocyan-

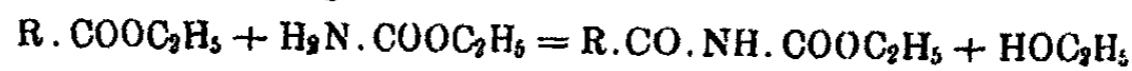
kannlich schon durch Wasser erfolgenden Zersetzung des Cyanids in Blausäure und Derivate der Trichloressigsäure; mit Urethan speciell entstand ein nicht krystallisirendes Oel; und nicht nur durch Anilin, sondern auch durch dessen Nitroderivate entstanden die entsprechenden Anilide der Trichloressigsäure; so z. B. aus Paranitranilin Trichloracet-*p*-nitranilid,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , welches in glänzenden Säulen vom Schmelzpunkt  $142^\circ$  krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: N 9.8.

Gef. » » 9.7.

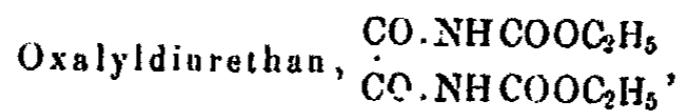
Urethan und aromatische Aldehyde wurden bisher nur durch Vermittelung von Säuren, und zwar zu Producten condensirt, welche ebenfalls aus 2 Molekülen Urethan und 1 Molekül Aldehyd zusammengesetzt sind. In der Erwartung, unter anderen Bedingungen vielleicht Condensationsproducte aus gleichen Molekülen, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  zu erhalten, versuchte ich die Condensation von Urethan mit Benzaldehyd vermittels Natriumäthylat. Dieselbe findet allerdings auch beim längeren Stehen bei gewöhnlicher Temperatur statt, führte indess ebenfalls nur zu dem bekannten, für meine Zwecke unbrauchbaren Benzylidendiurethan,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:(\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)_2$ .

Jedoch wurde bei dieser Gelegenheit auch die Condensation von Urethan mit Säureäthern durch Natriumäthylat, im Sinne der Gleichung



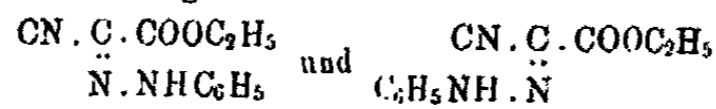
versucht. Dieselbe vollzieht sich zwar nicht bei den Fettsäureäthern, wohl aber beim Oxalsäureäther.

Die Lösung von 2 Molekülen Urethan in 1 Molekül Oxaläther erwärmt sich durch Zusatz von 2 Molekülen Natriumäthylat erheblich und erstarrt zu einem festen Kuchen; beim weiteren Zufügen von verdünnter Salzsäure hinterbleibt das



welches sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether nur schwer löst. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei  $170^\circ$ .

essigäthers,  $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , vorliegen. Dieselben zeigen so sehr die typischen Eigenthümlichkeiten stereoisomerer Stickstoffverbindungen, dass man, allerdings im Gegensatze zu der Meinung des Autors, die Isomerie jedenfalls durch die Configurationsformeln



auszudrücken haben wird, und nicht durch eine der von ihm bevorzugten Strukturformeln.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}N_2O_6$ .

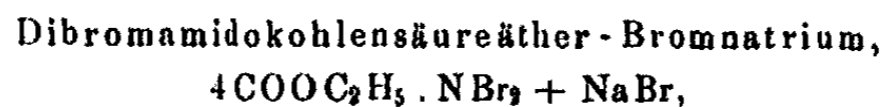
Procente: C 41.4, H 5.2, N 12.1.

Gef. » » 40.8, » 5.3, » 12.3.

Bemerkenswerth ist, dass der Oxalester, der einzig von allen Estern bereits mit freiem Hydroxylamin reagirt<sup>1)</sup>, ebenfalls allein mit Urethan condensirt werden kann.

Die Einwirkung von Brom auf Urethan bei Anwesenheit eines Alkalis bezweckte die Darstellung des am Stickstoff bromirten Urethans, des Dibromamidocarbonsäureäthers,  $COOC_2H_5 \cdot NBr_2$ , nach dem Vorgange A. W. Hofmann's, der auf ähnliche Weise zuerst Acetdibromamid gewonnen hat. Aus dieser Substanz hätten dann vielleicht Körper mit Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff erhalten werden können. Der erste Theil dieser Aufgabe konnte sehr leicht, der letztere aber wiederum nicht gelöst werden.

Versetzt man ein Gemisch von 1 Molekül Urethan mit 4 Atomen Brom unter Umschütteln allmählich mit Sodalösung, so zeigt sich das Ende der Reaction dadurch an, dass das anfangs aus der Lösung abgeschiedene, durch überschüssiges Brom dunkel gefärbte dicke Oel in eine gelbe, krystallinische Masse von sandiger Beschaffenheit verwandelt wird. Dieses Product ist nach dem Auswaschen mit Wasser, wobei es sich nur wenig löst, völlig rein, besteht jedoch nicht aus dem gesuchten Dibromid allein, sondern ist eine Doppelverbindung:



aus der sich das Natriumbromid nicht durch Waschen mit Wasser entfernen lässt. An Glührückstand ergab sich nach obiger Formel

Ber. Procente: Natr. = 9.4.

Gef. » » 9.6.

Zur Bestimmung des gesammten Broms wurde die Substanz mit verdünntem Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, und aus der genau neutralisirten Lösung der nunmehr gebildete Bromwasserstoff mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Silbernitrat und Kaliumchromat als Indicator bestimmt. Freilich ist der Endpunkt nicht so scharf zu erkennen, als bei Abwesenheit der organischen Substanz.

Analyse: Ber. für  $(COOC_2H_5 \cdot Br_2)_4, NaBr$ .

Procente: Brom 64.7.

Gef. » » 65.1, 65.0, 65.01.

Schärfer lässt sich das nur an Stickstoff gebundene Brom der Doppelverbindung durch deren Zersetzen mit Jodkalium und verdünnter Salzsäure und Titration des hierbei nach der Gleichung



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 801.



gebildeten freien Jods mit Thiosulfat ermitteln. Nur muss man, um nicht den Prozess durch Nebenreactionen zu beeinträchtigen, die fein zerriebenen Krystalle in einer Lösung von überschüssigem Jodkalium und Salzsäure (Essigsäure giebt nicht so scharfe Resultate) unter Umrühren möglichst rasch lösen.

So wurden, unter Umrechnung des wirksamen Broms auf Dibromamidoäther

berechnet für  $4 \text{ COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{NBr}_2$ , Na Br.

Procente Dibromamidoäther: 90.5,  
gef. „ „ 88.7, 89.0.

Die Differenz von ca. 1 pCt. ist durch partielle Zersetzung des Körpers zu erklären; sie wird noch etwas grösser, wenn man Essigsäure statt Salzsäure verwendet; denn dieselbe Substanz ergab hierbei einen Gehalt von 87.7—87.9—88.0—88.1 pCt. Dibromid. Diese Nebenreactionen, die wohl auf einer oxydirenden Wirkung des an Stickstoff gebundenen Broms auf das Alkoholradical beruhen (s. unten), und daher die Menge des ausgeschiedenen Jods etwas vermindern, treten in verdünnter Lösung und beim Stehen derselben noch mehr in den Vordergrund. So gaben Proben derselben Substanz, welche die obigen Zahlen geliefert hatte, als sie erst völlig in Wasser gelöst und sodann mit Jodkalium und Essigsäure versetzt worden waren, durch Titration mit Thiosulfat je nach der Zeitdauer erst 84.8, sodann 81.5 und weiterhin 79.9 pCt. unverändertes Dibromid.

Dibromamidokohlensäureäther-Bromnatrium schmilzt unter Zersetzung gegen  $136^\circ$ , löst sich in reinem Wasser nur schwierig mit gelber Farbe auf, und zersetzt sich in diesem sowie in etwas feuchtem Zustande langsam von selbst, während die trockene Verbindung beliebig lange unverändert aufbewahrt werden kann. Sie wird nahezu in quantitativer Ausbeute erhalten; beispielsweise lieferten 8.9 g Urethan und 32 g Brom 24.4 g trockene Substanz.

Eine ganz analoge Doppelverbindung mit Bromkalium,  $4 \text{ COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{NBr}_2 + \text{KBr}$ , von denselben Eigenschaften entsteht, wenn man mit Pottasche statt mit Soda arbeitet (ber. KBr Procente: 10.8, gef. 10.9).

Chemisch zeigen diese Verbindungen völlig das Verhalten der an Stickstoff halogenisirten Körper und speciell das des Acetdibromamids<sup>1)</sup>. Sie werden durch Ammoniak und Ammoncarbonat explosionsartig zersetzt und reagiren auch sonst vielfach wie freies Brom. Die Lösung in Alkali enthält unterbromige Säure.

<sup>1)</sup> Auch Acetdibromamid,  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NBr}_2$ , lässt sich bequemer und in besserer Ausbeute erhalten, wenn man die Mischung von Acetamid und Brom nicht nach A. W. v. Hofmann mit Alkalien, sondern mit concentrirten Lösungen von Alkalicarbonaten behandelt. Das Dibromamid scheidet sich alsdann sofort in fast reinem Zustande aus.

Schon durch kalten Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. s. w. zersetzen sich die Doppelverbindungen in ihre Componenten; es bleibt Alkalibromid zurück, und beim Verdunsten des Lösungsmittels der freie Dibromamidokohlensäureäther als ein gelbrothes, bisher nicht erstarrendes Oel von scharfem Geruch, welches sich in Wasser nicht löst, mit Wasserdämpfen unter partieller Zersetzung verflüchtigt wird und durch Schütteln mit Natrium- oder Kaliumbromid unter Rückbildung obiger Doppelverbindungen wieder erstarrt. Auch der freie Dibromamidoäther zersetzt sich mit trockenem Ammoniak in ätherischer Lösung nur in Urethan und Stickstoff.

Versuche, das Dibromamid oder dessen Doppelverbindungen durch Herausnahme des Broms in Azodicarbonsäureäther zu verwandeln, wurden vielfach angestellt. Besonders mit Natriumamalgam schienen sie anfangs erfolgreich zu sein. Ueberschichtet man die feste Doppelverbindung mit absolutem Aether, und fügt unter Schütteln vorsichtig Natriumamalgam hinzu, so entfärbt sich die anfangs rothe Aetherlösung, namentlich im Sonnenlichte, sehr rasch und bisweilen unter merklicher Erwärmung, die sich bis zum Sieden des Aethers steigern kann. Dem Anscheine nach verlief der Prozess unter glatter Herausnahme des Broms, in Wirklichkeit jedoch viel complicirter. Je nach der Menge des Amalgams, der Temperatur, Verdünnung u. a. entstehen verschiedene Producte: der Rückstand besteht meist aus pulverigem Bromnatrium, dem sich jedoch bisweilen gegen Ende der Reaction ein röthliches zähes Oel beimengt; die ätherische Lösung ist meist geruchlos, bisweilen jedoch riecht sie äusserst stechend und raucht dann an der Luft. Der beim Verdunsten hinterbleibende Rückstand wird beim Stehen langsam, rascher durch Zusatz von Wasser oder verdünnter Salzsäure fest. Dieses am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu reinigende Product erwies sich als

Monobromäthylidendiurethan,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ .

Dasselbe ähnelt dem bereits bekannten Monochlorderivat in hohem Grade; es bildet geruchlose, weisse Nadeln vom Schmp.  $142-143^\circ$  und ist nur in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}_4$ .

Procente: N 9.9.

Gef.        \*        » 10.0.

Mit dieser Auffassung steht das Verhalten im Einklang. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es in Urethan und Bromaldehyd gespalten, welch' letzterer sich durch seinen äusserst stechenden Geruch zu erkennen giebt.

Danach hat das Natriumamalgam überhaupt gar nicht gewirkt; das Dibromid hat vielmehr ähnlich wie freies Brom den zur Lösung

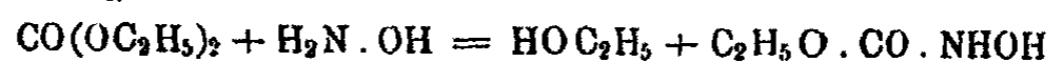
benutzten Aether in Bromaldehyd verwandelt. Dieses ist anfangs als solches vorhanden, condensirt sich aber durch den gleichzeitig gebildeten Bromwasserstoff sodann mit regenerirtem Urethan. In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung steht der Umstand, dass Natrium oder Natriumamalgam auf eine Lösung des Dibromamids in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform überhaupt nicht einwirkt. — Auch der freie Dibromamidocarbonsäureäther zersetzt sich in feuchtem Zustand langsam in ähnlicher Weise, entwickelt Bromwasserstoff und liefert eine weisse, der obigen ähnliche Substanz vom Schmp. 120°, die jedenfalls Dibromäthylidendiurethan,  $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CH}(\text{NHCOO C}_2\text{H}_5)_2$ , ist. Auch das entsprechende Dichlorderivat schmilzt bei derselben Temperatur. — Auf eine genaue Verfolgung dieses Prozesses, der nunmehr erheblich an Interesse verloren hatte, wurde verzichtet.

Auch alle übrigen, zahlreich angestellten und sehr verschiedenartigen Versuche, das Dibromamid in irgend welche einfachen Umwandlungsproducte überzuführen, scheiterten vollkommen; insbesondere können die an Stickstoff gebundenen Bromatome ebenso wenig wie die des Acetdibromamids direct substituirt werden.

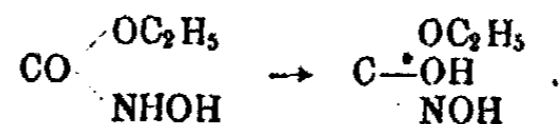
236. A. Hantzsch: Ueber Oxyurethan und einige Reactionen der Benzhydroxamsäure.

(Eingegangen am 2. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Nach meiner neulich erschienenen Mittheilung werden Fettsäureäther durch Hydroxylamin in alkalischer Lösung leicht und glatt in Hydroxamsäuren übergeführt. Dieser Reaction folgt auch der Kohlensäureäther; derselbe verwandelt sich hierdurch gemäss der Gleichung



in Oxycarbaminsäureäther oder Oxyurethan. Dieser Körper dürfte jedoch vielmehr in seiner begünstigten tautomeren Form als Oximidoätherkohlenensäure beständig sein.



Die erwähnte Reaction vollzieht sich beim Kohlensäureäther schwieriger als bei den echten Fettsäureäthern. Kohlensäureäther wird beim Schütteln von 1 Molekül Hydroxylamin mit 2 Molekülen Natron in wässriger Lösung nur langsam und unter gleichzeitig erfolgender partieller Verseifung zu Carbonat gelöst. Immerhin ist in der wässrigen Lösung die Hydroxamsäure durch die

Eisenchloridreaction und das schleimige grüne Kupfersalz nachweisbar, auch der angesäuerten Flüssigkeit durch Aether, freilich schwierig und unvollständig, zu entziehen. Vollständiger gelingt die Reaction in alkoholischer Lösung. Man versetzt die alkoholische Lösung von 1 Molekül salzsaurem Hydroxylamin mit 2 Molekülen Natriumäthylat und das Filtrat vom Kochsalz mit 1 Molekül Kohlensäureäther. Nach längerem Stehen bei gelinder Wärme wird das Oxyurethan aus seinem Natriumsalz durch Einleiten von Kohlendioxyd in Freiheit gesetzt, und hinterbleibt im Filtrate vom Natriumbicarbonat nach dem Abdestilliren des Alkohols von den unten beschriebenen Eigenschaften. Am bequemsten jedoch entsteht die Substanz aus Chlorkohlensäureäther: derselbe löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Schütteln in einer mit Soda übersättigten conc. Hydroxylaminlösung unter so lebhafter Erwärmung, dass man ihn nur in kleinen Portionen hinzufügen soll. Hierbei bleibt meist eine dem käuflichen Chlorkohlensäureäther beigemengte kleine Menge von Kohlensäureäther nach Beendigung der Reaction intact zurück. Man säuert die klar filtrirte Lösung mit mässig starker Schwefelsäure an, und zieht wiederholt mit viel Aether aus. Der mit entwässertem Glaubersalz getrocknete Aetherrückstand, im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, ist das reine Oxyurethan.

Analyse: Ber. für  $C_3H_7NO_3$ .

Procente: C 34.3, H 6.7, N 13.3.

Gef. » » 33.9, » 6.6, » 13.2.

Oxyurethan ist eine farb- und geruchlose, bisher auch nicht im Kältegemisch zum Erstarren zu bringende Flüssigkeit; in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Mit Eisenchlorid giebt es eine dunkelviolette Färbung. Gegen Säuren ist es beständiger als die eigentlichen Hydroxamsäuren: es reducirt Fehling's Lösung erst nach anhaltendem Kochen und Eindampfen mit Salzsäure.

Bei dieser Gelegenheit mögen noch einige Versuche angeführt werden, welche in der Absicht unternommen wurden, Hydroxam-

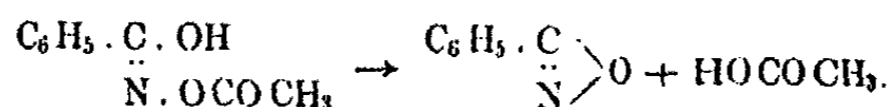
säuren  $\begin{matrix} R.C.OH \\ \vdots \\ N.OH \end{matrix}$  intramolecular zu anhydrisiren, d. i. in Ver-

bindungen von der Formel  $\begin{matrix} R.C \\ \vdots \\ N \end{matrix} > O$  zu verwandeln.

Oxyurethan erzeugt nach anhaltendem Erwärmen mit Phosphor-pentachlorid, nicht aber mit Phosphorpentoxyd, beim Eingiessen in Eiswasser ein gelbliches, durch längere Berührung mit Wasser wieder verschwindendes Oel: dasselbe ist jedoch chlorhaltig und dürfte eher die Verbindung  $C_2H_5O.CNOH.Cl$ , als die gesuchte anhydridähnliche Substanz darstellen.

Die Versuche wurden deshalb auf Benzhydroxamsäure übertragen, und zwar, nachdem einfache Entziehung von Wasser ebenso wenig gelungen war, speciell auf das zu diesem Zwecke bereitete

Benzhydroxamsäure-Acetat,  $C_6H_5 \cdot C(OH) : N \cdot O \cdot COCH_3$ ; denn unter Berücksichtigung der Umstände, dass sich die analog configurirten Acetate der Aldoxime viel leichter als die Aldoxime selbst intramolecular zersetzen, d. i. in Essigsäure und Nitrile übergehen, hätte auch das Acetat der Hydroxamsäure leichter als die Hydroxamsäure zerfallen und alsdann unter Abspaltung von Essigsäure das gewünschte Anhydrid liefern können:



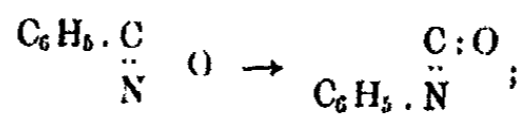
Benzhydroxamsäure-Acetat (nach Lossen's ursprünglicher Bezeichnung Benzacethydroxamsäure) entsteht aus Benzhydroxamsäure sowohl durch Digestion mit Acetylchlorid als auch mit Essiganhydrid, und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt. Es schmilzt zwar nur 1° höher als Benzhydroxamsäure, unterscheidet sich jedoch von ihr scharf dadurch, dass es Eisenchlorid nicht färbt und kein Kupfersalz erzeugt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9NO_3$ .

Procente: N 7.8,  
Gef. » » 7.8.

Benzhydroxamsäureacetat ist recht beständig; es lässt sich z. B. völlig unverändert aus heissem Wasser umkrystallisiren. Beim stärkeren Erhitzen entsteht, wie aus der Säure selbst, Phenylisocyanat. Bemerkenswerth ist jedoch, im Sinne der obigen Erörterungen, dass das Acetat, welches durch gelindes Erwärmen mit Kalilauge glatt zu Benzhydroxamsäure verseift wird, durch Kaliumcarbonat in ganz anderer Weise zersetzt wird. Die in der Kälte bereitete Lösung trübt sich bei gelindem Erwärmen, und scheidet alsdann massenhaft Diphenylharnstoff ab, während zugleich etwas Anilin nachgewiesen werden kann. Diese Reaction tritt bei der freien Benzhydroxamsäure selbst beim Kochen mit Pottaschelösung nicht ein; sie kann danach wohl nur so erklärt werden, dass das Benzhydroxamsäureacetat in der That wie das Benzaldoximacetat durch Alkaliencarbonate zuerst intramolecular Essigsäure abspaltet und dass hierdurch wirklich die oben ge-

suchte Verbindung  $C_6H_5 \cdot \overset{\overset{O}{|}}{\underset{\underset{N}{|}}{C}}$  entsteht. Letztere erfährt dann gewissermaassen eine Beckmann'sche Umlagerung, indem das Kohlenwasserstoffradical vom Kohlenstoff zum Stickstoff wandert und der letztere seine Bindung an Sauerstoff völlig preisgibt.



d. i. es entsteht Phenylisocyanat bzw. dessen Umsetzungsproduct mit Wasser, Diphenylharnstoff.

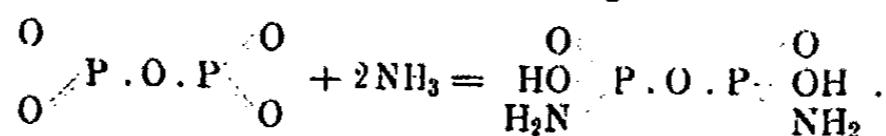
Für die Unterstützung, welche mir Hr. Dr. van Rietschoten bei dieser, sowie bei der vorhergehenden Arbeit gewährt hat, sage ich demselben meinen besten Dank.

Würzburg, im April 1894.

### 237. H. Biltz: Ueber Phosphorpentoxyd.

(Eingegangen am 26. April.)

Untersuchungen von Stenstone und Beck<sup>1)</sup> und Threlfall<sup>2)</sup> über Phosphorpentoxyd veranlassen mich, einige Versuche, die ich mit derselben Substanz vor zwei Jahren angestellt habe, zu veröffentlichen. Ich machte die Beobachtung, dass bei verschiedenen Reactionen des Phosphorpentoxyds ein mehr oder weniger deutlicher Geruch nach gelbem Phosphor auftritt; es interessirte mich, festzustellen, in welchen Fällen dies geschieht, und worauf die Erscheinung beruht. Veranlasst wurden die Versuche durch die Bemerkung, dass Phosphorsäureanhydrid mit Ammoniakgas unter lebhafter Reaction und starker Erwärmung eine rothbraune Masse giebt, die beim Uebergiessen mit Wasser sich nach einiger Zeit bis auf eine sich in Flocken abscheidende, wie rother Phosphor aussehende Masse auflöst, wobei ein Geruch nach Phosphor in ganz hervorragendem Maasse auftritt. Bei dem Zusammentreffen von Phosphorpentoxyd und Ammoniak vereinigen sich beide Körper nach der Gleichung



Das Reactionsproduct, die Phosphaminsäure, ist von H. Schiff<sup>3)</sup> entdeckt und näher untersucht worden, auch die Abscheidung von rothen Flocken ist von ihm beobachtet und als auf Bildungen von rothem Phosphor beruhend erklärt worden; da seine Arbeit der Erforschung des Hauptproductes der Reaction gewidmet war, so untersuchte er die rothe Masse nicht näher, auch erwähnt er das Auf-

<sup>1)</sup> Journ. chem. soc. 63, 475 1893.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. 35, 14 1893.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 103, 163, 1857. Graham Otto, Anorganische Chemie, 5. Auflage, 2, 2 404.

treten freien Phosphors nicht. Hierauf lenkte ich meine Aufmerksamkeit, da mir das Auftreten einer niedrigeren Oxydationsstufe oder von freiem Phosphor bei einer Reaction der so stabilen höchsten Oxydationsstufe desselben sehr auffallend erschien.

Das zu den Versuchen verwandte Phosphorperoxyd war frei von elementarem Phosphor: einmal zeigte es nicht den Geruch desselben, dann gab es beim langsamen Zerfliessen an feuchter Luft eine klare geruchlose Lösung, die weder Partikelchen von rothem Phosphor erkennen liess, noch die empfindliche Scherer'sche Reaction auf gelben Phosphor gab. Schliesslich konnte beim Mischen des Präparats mit der mehrfachen Menge Wasser in wiederholten Versuchen auch nicht die geringste Menge freien Phosphors nachgewiesen werden.

#### Einwirkung von Phosphorperoxyd auf Ammoniak.

Ammoniakgas, welches mehrfach mit Kalk und Kalihydrat getrocknet war, wurde in ein weites Glasrohr geleitet, in dem wechselnde Mengen Phosphorperoxyd — bis zu 40 g — sich befanden. Sofort trat unter starker Erwärmung Reaction ein; der Rohrinhalt sinterte zusammen und färbte sich tief dunkelrothbraun. Nach wenigen Minuten war der Process beendet und der Gasstrom passirte nun ungehindert das Rohr. Nach dem Abkühlen wurde die erhärtete Masse aus dem Rohr herausgezogen; dies gelingt ohne Schwierigkeit, wenn man durch Umdrehen des Glasrohrs während der Operation ein Festsetzen des Productes verhindert hat. Mit Wasser erhält man eine trübe Lösung die sich nach einigem Stehen klärt. Sie zeigt intensiv den Geruch nach Phosphor und leuchtet beim Umschütteln im Dunkeln prächtig. Daneben treten Blasen von Phosphorwasserstoffgas auf, die beim Zerplatzen an der Luft mit grüner Flamme verbrennen. Durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff kann der gebildete gelbe Phosphor leicht ausgezogen werden. Er hinterbleibt beim Verdunsten der Schwefelkohlenstofflösung und oxydirt sich unter Leuchterscheinung an der Luft sofort, nachdem die letzten Antheile des Lösungsmittels sich verflüchtigt haben. Ein Versuch, bei dem übrigens durchaus nicht auf die Gewinnung allen freien Phosphors besonderer Werth gelegt wurde, ergab 13 mg gelben Phosphor aus 25 g Phosphorperoxyd; bei dieser wie bei den folgenden Bestimmungen ist der Phosphor als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht worden.

Bequemer bestimmt man die Menge des gebildeten gelben Phosphors nach der Lipowitz'schen Methode, indem man die Lösung mehrere Tage mit Stückchen reinen Schwefels stehen lässt; diese werden, wenn der Geruch nach Phosphor verschwunden ist, sauber abgespült und mit Salpetersäure erwärmt; aus dem Filtrat wird die ent-

standene Phosphorsäure gefällt und in üblicher Weise zur Wägung gebracht.

Nach dieser Methode fand ich, dass bei Anwendung von 10 g Phosphorpentoxyd bis zu 5 mg gelber Phosphor in Freiheit gesetzt werden.

Die rothe flockige Masse entspricht etwa 1 bis 2 cg Phosphor; die Gesamtmenge des entstandenen Phosphors beträgt also nur wenige Zehntel Procent von dem verwandten Pentoxyd.

Weitere Untersuchungen ergaben nun zunächst, dass der gelbe Phosphor nicht das erste Product der Reaction ist. Die zusammengesinterte Masse zeigt nämlich, ehe sie mit Wasser in Berührung gebracht wird, den Geruch nach Phosphor nicht. Etwa 40 g wurden schnell gröblich gepulvert und mit warmem Schwefelkohlenstoff extrahirt; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb keine Spur eines Rückstandes zurück. Es muss also angenommen werden, dass sich der Phosphor erst beim Lösen des Reactionproductes in Wasser bildet.

H. Schiff hatte die rothbraune Ausscheidung für rothen Phosphor gehalten. Dass sie dies nicht ist, zeigt schon die Beobachtung, dass sie mit alkoholischem Kali beim Erwärmen oder mit wässriger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur Phosphorwasserstoff entwickelt, was rother Phosphor nicht thut. Feucht giebt sie weisse Dämpfe von sich, die nach Phosphorwasserstoff riechen. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure reducirt der Körper diese zu schwefliger Säure, während er selbst zu Phosphorsäure oxydirt wird. Nach all dem lag die Vermutung nahe, dass der betreffende rothe Körper ein Suboxyd des Phosphors sei. Eins der von Gautier beschriebenen wasserstoffhaltigen konnte es nicht sein, da es, wie spätere Versuche zeigten, auch aus wasserstofffreien Substanzen entstehen konnte; demnach vermuthete ich, dass es mit dem von Le verrier<sup>1)</sup> entdeckten Suboxyd  $P_4O$ , welches bei langsamer Oxydation einer Lösung von Phosphor in Phosphortrichlorid durch den Luftsauerstoff entsteht, identisch sei; dieser Körper ist in neuerer Zeit von Reinitzer und Goldschmidt<sup>2)</sup> als Reactionproduct von Zink und Phosphoroxychlorid gewonnen worden. Die Eigenschaften des so erhaltenen Präparats sind dieselben wie bei dem von Phosphorsäureanhydrid von mir erhaltenen. Die Identität beider durch die Analyse zu bestätigen machte einige Schwierigkeiten, da das Phosphorsuboxyd sich mit Ammoniak zu einer dunkelgefärbten Verbindung vereinigt; diese Doppelverbindung war wesentlich das Product unserer Reaction. In der That ist auch das durch Einwirkung von Ammoniak auf

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [I] 14, 18 1838. Ann. d. Chem. 27, 167 1838.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 845 1880.



Phosphorsäureanhydrid erhaltene Präparat viel dunkler gefärbt als der orangefarbene Körper, der beim Erwärmen von Phosphorsäureanhydrid für sich, wie später gezeigt werden wird, entsteht. Das Ammoniak ist nur locker gebunden und wird zum Theil beim Erwärmen oder Stehenlassen mit Wasser abgespalten und kann im Filtrat nachgewiesen werden. Infolgedessen zeigten die Analysen des durch Abfiltriren, Auswaschen mit Wasser, Alkohol, Aether und Trocknen im Vacuumexsiccator gereinigten geruchlosen -- also phosphorfreien Präparates einen wechselnden, nicht unerheblich geringeren Phosphorgehalt, als der Formel  $P_4O$  entspricht. Ein dieser Formel annähernd entsprechendes Resultat wurde erst erhalten, als das Rohpräparat durch längeres Auswaschen mit angesäuertem Wasser von Ammoniak vollständig befreit war.

Es gaben 0,2239 g Substanz 0,6970 g  $Mg_2O_2O_7$ ; dem entspricht ein Gehalt von 86,91 pCt P; ber. 88,54 pCt.

Hiernach erscheint es sicher, dass die aus Phosphorpenoxyd erhaltene Verbindung identisch mit dem Levoirier'schen Phosphor-suboxyd ist. Die Eigenschaften beider Körper erklären aber vollkommen das Verhalten des aus Phosphorpenoxyd erhaltenen Reactionsproductes beim Eintragen in Wasser. Die beim Lösen der Phosphaminsäure frei werdende Wärme befördert die Zersetzung eines Theiles des als Nebenproduct entstandenen Phosphor-suboxyds, eine Zersetzung, bei der neben Phosphorsäure freier Phosphor und Phosphorwasserstoff entsteht. Letzterer entweicht in kleinen Blasen, die an der Luft mit grüner Flamme verbrennen, und weisse Dampf-wölkchen oder kleine Dampfzungen bilden.

#### Entstehung des Phosphor-suboxyds.

Die merkwürdige Bildung einer niedrigen Oxydationsstufe des Phosphors besteht nicht in einer Reduction von Phosphorpenoxyd durch das Ammoniakgas. Es würde dann Stickstoff entweichen, und dies ist nicht der Fall, wie speciell festgestellt wurde. Dass eine chemische Einwirkung des Ammoniaks die Bildung des rothen Körpers nicht bewirke, wurde ferner dadurch bewiesen, dass sich derselbe rothe Körper bildet, wenn Phosphorsäureanhydrid für sich in einem beliebigen Gase erhitzt wird. Ja sogar im Vacuum und merkwürdiger Weise auch in einer Atmosphäre von Sauerstoff geht derselbe Reductionsprocess vor sich. Bei  $150^\circ$  war selbst bei mehrstündigem Erhitzen eine Veränderung des Phosphorsäureanhydrids nicht wahrzunehmen, nur Spuren sublimirten in die kälteren Partien des Rohres. Erst von  $200^\circ$  ab, besser bei  $250^\circ$ , bei welcher Temperatur die Sublimation lebhaft vor sich geht, bilden sich beim Erhitzen rothe Stellen in der etwas zusammenbackenden Masse; diese nehmen an Umfang und Zahl allmählich zu und erweisen sich ihren Reactionen nach als

dasselbe Suboxyd, welches früher erhalten war. Bei diesen Versuchen passirte das Glasrohr ein sehr langsamer Strom verschiedener Gase, von denen atmosphärische Luft, Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff zur Verwendung kamen; ein wesentlicher Unterschied in der Menge des gebildeten Suboxyds konnte bei den verschiedenen Gasen nicht beobachtet werden. Bei noch höherer Temperatur, bis  $270^{\circ}$ , bilden sich grössere Mengen Suboxyd, wogegen, wie schon Hautefeuille und Percy<sup>1)</sup> fanden, die Sublimation des Anhydrids fast ganz nachlässt. Erst bei Rothgluth wird die Destillation wieder lebhaft.

Das im Vorhergehenden beschriebene Auftreten von Phosphorsuboxyd resp. elementarem Phosphor ist durchaus nicht an die Gegenwart von Ammoniak gebunden, wenngleich es in diesem Fall am ergiebigsten vor sich geht. Wie schon erwähnt, zeigt Phosphorpentoxyd beim Erhitzen für sich, im Vacuum oder in einer beliebigen Gasatmosphäre dieselbe Erscheinung, nur ist die Ausbeute geringer. So erhielt ich aus 10 g Phosphorsäureanhydrid bei  $2\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf  $250^{\circ}$  kaum 4 mg Phosphorsuboxyd. Viel energischer geht die Reaction beim Ueberleiten von Wasserdampf über Phosphorpentoxyd vor sich. Dabei tritt häufig eine so starke Erwärmung ein, dass das Glasrohr zerspringt. Bei quantitativer Verfolgung eines Versuches ergab sich die Bildung von 6 mg Phosphorsuboxyd aus 10 g Phosphorsäureanhydrid. Dabei zersetzt das heisse Wasser sogleich einen Theil des Suboxyds unmittelbar nach der Bildung zu Phosphorwasserstoff, der deutlich nachzuweisen war; in Folge dessen war nur ein Theil des wirklich gebildeten Phosphorsuboxyds quantitativ bestimmt worden.

Sehr instructiv ist das Verhalten von Phosphorsäureanhydrid beim Erhitzen für sich im trocknen Reagenzrohr. Am besten gelingt der Versuch, wenn man etwa 1 g Substanz im Röhrchen mittels eines Bunsenbrenners etwa fünf Minuten gelinde erwärmt. Dabei bilden sich bald braune Stellen im Pulver, die, falls die Temperatur richtig gewählt ist, an Zahl und Umfang zunehmen; wird nun stärker erhitzt, so dass das übrige Phosphorpentoxyd zusammenschmelzen beginnt, so sieht man Gasblasen von den braunen Stellen sich erheben, die beim Zerplatzen mit grünlicher Flamme unter Bildung eines weissen Rauches verbrennen — offenbar zersetzt sich bei höherer Temperatur das zunächst gebildete Suboxyd in Phosphor und Phosphorpentoxyd, wie schon Reinitzer und Goldschmidt fanden. Der Phosphor verdampft und verbrennt bei Berührung mit der Luft.

Zu erwähnen ist ferner, dass sowohl die leichter als auch die schwerer flüchtige Modification des Phosphorpentoxyds die Reaction eingehen kann. Um dies zu constatiren, werden etwa 10 g des käuf-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 99, 33, 1885.

lichen Präparats in einem langen Glasrohr, das sie etwa zur Hälfte erfüllten, im Kohlensäurestrom bei  $230^{\circ}$  einer langsamen Sublimation unterworfen, bis nichts mehr in den kälteren Theil des Rohres übergang. Nach dem Abkühlen leitete ich Ammoniakgas über Rückstand und Sublimat; beide bildeten mit gleicher Leichtigkeit den rothen Körper. Dagegen konnte ich durch Erwärmen des sublimirten Phosphorpentoxyds auf  $250^{\circ}$  kein Phosphorsuboxyd erhalten, vielmehr sublimirte dasselbe leicht weiter, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Im Allgemeinen scheint die Bildung von Suboxyd aus dem käuflichen Phosphorpentoxyd durch Erwärmung veranlasst zu werden, nur beim directen Erhitzen und bei solchen Reactionen, bei denen eine starke Wärmeentwicklung stattfindet, geht sie vor sich. Erleichtert wird die Bildung von Phosphorsuboxyd durch die mit einer chemischen Reaction verbundene Lockerung im Molekül; denn gerade bei solchen Reactionen — Umwandlung zu Phosphaminsäure durch Aufnahme von Ammoniak und zu Phosphorsäure durch Aufnahme von Wasser — zeigt sich die Nebenreaction besonders deutlich. Dass eine stärkere Erwärmung zu ihrem Eintritt unentbehrlich ist, geht daraus hervor, dass Ammoniakgas in der Kälte von Phosphorpentoxyd ohne Rothfärbung der Masse und ohne Abscheidung von Phosphor in demselben Maasse absorbirt wird, als in der Wärme. In einigen Versuchen, bei denen sich das Phosphorpentoxyd enthaltende Rohr in einer Eiskochsalzmischung befand und das Ammoniak in langsamem Strome dazu geleitet wurde, entstand ein absolut weisses Präparat von Phosphaminsäure und ihrem Ammoniumsalz, das sich in Wasser ohne jedes Zischen zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit auflöste; diese zeigte die von Schiff beschriebenen Reactionen der Phosphaminsäure, speciell die interessanten Löslichkeitsverhältnisse des Eisensalzes, das in schwefelsaurer Lösung unlöslich, in ammoniakalischer dagegen leicht löslich ist.

Zu demselben Resultate, die Veranlassung der Reaction betreffend führte die Beobachtung des Verhaltens von Phosphorpentoxyd zu Wasser. Während, wie schon angegeben, beim langsamen Zerfliessen und ebensowenig beim Eintragen von Phosphorpentoxyd in viel Wasser keine Spur von Suboxyd oder Phosphor entsteht, tritt ein deutlicher Phosphorgeruch auf, wenn man wenig Wasser zum Pentoxyd tropfen lässt; die Temperatur der Reaction ist in diesem Fall so hoch, dass die Umsetzung vor sich geht. Allerdings ist die Menge Phosphor, die dabei frei wird, zu gering, als dass sie mit Sicherheit quantitativ bestimmt werden könnte. Ebenso tritt ein schwacher aber deutlicher Geruch nach Phosphor beim Eintragen von Phosphorsäureanhydrid in starke Natronlauge auf — ebenfalls eine Reaction, bei der eine stärkere Wärmeentwicklung stattfindet, als beim Eintragen in Wasser

allein. Dass schliesslich die energische Einwirkung von Wasserdampf auf Phosphorpentoxyd grössere Mengen Suboxyd entstehen lässt, ist oben angegeben worden.

Analog dem Ammoniak, so war anzunehmen, müssten Amine wie Anilin einwirken. Dass Anilin auf Phosphorsäureanhydrid einwirkt, war schon von Schiff beobachtet worden, doch ist das Product der Einwirkung von ihm nicht näher untersucht worden. Ich constatirte, dass sich beim Mischen von käuflichem Phosphorpentoxyd mit Anilin, selbst mit siedendem Anilin, kein Phosphorsuboxyd bildet.

Die richtige Erklärung der im Vorhergehenden genauer beschriebenen Reaction scheint nur darin zu bestehen, dass das käufliche Phosphorpentoxyd kein einheitliches Präparat ist, sondern geringe Mengen von niedrigeren Oxyden des Phosphors, vielleicht von Phosphortrioxyd,  $P_2O_3$ , enthält. Solche niederen Oxyde sind durch die oben citirten Arbeiten von Thelfall, ferner von Shenstone und Beck nachgewiesen worden; durch die Arbeiten, namentlich der beiden letztgenannten, ist eine Methode ermittelt worden, ein von niederen Oxyden freies Präparat von Phosphorpentoxyd herzustellen.

In der That giebt ein nach dieser Vorschrift durch Sublimation über glühenden Platinschwamm im Sauerstoffstrom gereinigtes Phosphorpentoxyd mit Ammoniak die beschriebene Reaction nicht mehr, ebensowenig wie es beim Mischen mit wenig Wasser den charakteristischen Geruch, den käufliches Phosphorpentoxyd zeigt, giebt. Die Bildung von Phosphorsuboxyd ist also keine Reaction des reinen Phosphorpentoxyds, sondern der sauerstoffärmeren Beimengungen.

Ein Gehalt von Phosphortrioxyd im käuflichen Phosphorpentoxyd würde die beobachteten Erscheinungen erklären. Thorpe und Tutton fanden, dass sich Phosphortrioxyd beim Erwärmen<sup>1)</sup> bis  $200^\circ$  nicht zerlegt, dass aber bei einer  $210^\circ$  übersteigenden Temperatur die Bildung einer gelbrothen, später dunkelrothen Substanz, die sie für rothen Phosphor oder Phosphorsuboxyd ansehen, vor sich geht. Phosphortrioxyd löst sich in kaltem Wasser<sup>2)</sup> fast ohne jede Zersetzung langsam auf; dagegen tritt beim Mischen mit heissem Wasser eine äusserst energische Reaction ein, wobei sich reichliche Mengen des rothen Körpers ausscheiden. Auch beim Lösen von Phosphortrioxyd in concentrirter Natronlauge<sup>3)</sup> oder in warmer verdünnter Natronlauge tritt die gleiche Nebenreaction ein. Es sind dies also dieselben Bedingungen, unter denen das käufliche Phosphorpentoxyd die Ausscheidung von Phosphorsuboxyd giebt. Schwierig würde sich nur die Beobachtung erklären lassen, dass ein während mehrerer Stunden auf  $230^\circ$  erwärmtes Präparat von Phosphorpentoxyd, aus dem das bei  $173^\circ$

<sup>1)</sup> Chem. Soc. 57, 552, 1890.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. 57, 567, 1890.

<sup>3)</sup> Chem. Soc. 57, 569, 1890.

siedende Phosphortrioxyd also entfernt sein müsste, in gleicher Weise Suboxyd zu bilden im stande war, wie die überdestillirten Antheile, in denen man das Phosphortrioxyd vornehmlich erwarten sollte; möglich, dass durch einfaches Erwärmen sich nicht alles Phosphortrioxyd entfernen lässt, möglich aber auch, dass andere sauerstoffärmere Oxyde in dem käuflichen Phosphorpenoxyd enthalten sind.

Greifswald, Universitätslaboratorium.

**238. Robert Otto: Unabhängigkeit der Bildung von Brenztraubensäure in einer wässrigen Weinsäurelösung von Mikroorganismen.**

(Eingegangen am 7. Mai.)

Kürzlich habe ich in diesen Berichten<sup>1)</sup> Mittheilung von einer nicht uninteressanten Beobachtung gemacht, wonach in einer etwa 25procentigen wässrigen Lösung von Weinsäure, die jahrelang unter den Reagentien in meinem Privatlaboratorium gestanden hatte, reichliche Mengen von Pyrotraubensäure entstanden waren, und in Aussicht gestellt, von sachverständiger Seite feststellen zu lassen, ob etwa diese Umwandlung durch Mikroben veranlasst worden sei. Mit grosser Bereitwilligkeit hat sich auf meinen Wunsch dieser Aufgabe Hr. Prof. Dr. Gärtner in Jena unterzogen<sup>2)</sup> und mir über das Ergebniss seiner bacteriologischen Untersuchungen Nachstehendes gütigst mitgetheilt.

Die Untersuchung der uns zugestellten Flüssigkeit<sup>3)</sup> erwies sich völlig resultatlos, sowohl nach gewöhnlicher Entnahme, als nach Sedimentirung und Centrifugirung: Bacterien oder auch Schimmel wurden nicht gefunden, ein Resultat, welches uns nicht überraschte, einerseits weil eine solche Säureconcentration das Bacterienleben im Allgemeinen nicht gestattet, andererseits weil die Flüssigkeit weder diffuse Trübung, noch Flocken, noch Häutchen erkennen liess; das geringe Sediment enthielt krümelige Massen, keine Pilze u. s. w.

Es wurde trotz des negativen Befundes gezüchtet auf:

- a) gewöhnlicher Nährgelatine;
- b) Nährgelatine, die mit Weinsäure in verschiedenem Procentverhältniss versetzt war;

<sup>1)</sup> Vergl. die betr. Notiz: »Freiwillige (?) Bildung von Brenztraubensäure in einer wässrigen Lösung von Weinsäure«, 27, 338.

<sup>2)</sup> Ich kann nicht umhin, diesem dafür auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

<sup>3)</sup> D. i. die pyrotraubensäurehaltige Weinsäurelösung in dem Originalglase.

c) Nähragar;

d) Nähragar mit Weinsäurezusatz (wie b).

Während a und b bei gewöhnlicher Temperatur gehalten wurden, stand c und d im Brütapparat bei 37° C.

e) Pflaumenmus  $\left\{ \begin{array}{l} \alpha \text{ bei } 20^{\circ} \\ \beta \text{ bei } 37^{\circ} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{ohne} \\ \text{mit} \end{array} \right\} \text{Weinsäure};$

f) Bierwürzelatine mit 0, 5, 15, 25 pCt. Zusatz von Weinsäure;

g) Kartoffelbrei  $\left\{ \begin{array}{l} \alpha \text{ bei } 20^{\circ} \\ \beta \text{ bei } 37^{\circ} \end{array} \right\}$  ( wie bei e) je ein Kölbchen ohne  
h) Landbrodbrei  $\left\{ \begin{array}{l} \alpha \text{ bei } 20^{\circ} \\ \beta \text{ bei } 37^{\circ} \end{array} \right\}$  wie mit Weinsäure.

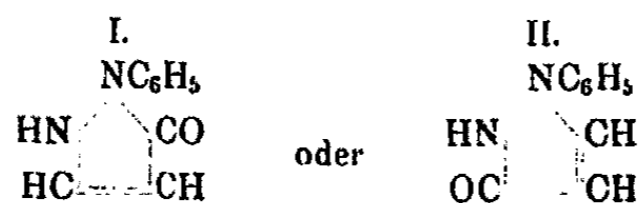
Der Befund aller dieser Experimente, die noch mehrfach variiert wurden, war trotz wochenlanger Beobachtung absolut negativ; weder Bakterien noch Schimmel traten auf.

Ich komme daher zu dem Schluss: an der von Ihnen beobachteten Umwandlung von Weinsäure in Brenzweinsäure sind Bakterien oder Schimmel oder Hefen nicht beteiligt gewesen.

### 239. R. v. Rothenburg: Nochmals (n)-Phenylpyrazolon.

(Eingegangen am 8. Mai.)

Im letzten Hefte der Berichte schreiben die HHrn. S. Ruhemann und R. S. Morrell<sup>1)</sup>, dass dem aus Dicarboxylglutaconsäure-ester erhältlichen Phenylpyrazolon vom Schmp. 118° weder die von F. Stolz<sup>2)</sup>, noch von mir<sup>3)</sup> zugeschriebene Constitution zukommen könne, sondern die Formel:



Hierzu sehe ich mich veranlasst zu bemerken, dass die von mir angenommene Constitution als



mit der zweiten Formel von Ruhemann und Morrell identisch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1090.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 407.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 946.

st; ich ziehe nur meine Schreibweise im Interesse grösserer Uebersichtlichkeit vor.

Die Stellung der Carboxylgruppe war zuerst von mir irrthümlicherweise verwechselt, was ich jedoch bereits berichtet und zugleich meine Constitutionsauffassung begründet habe<sup>1)</sup>.

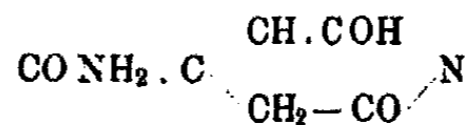
Der bezügliche Einwurf ist also, soweit er meine Auffassung betrifft, hierdurch widerlegt; aber auch die unter I. angegebene Formel ist nicht verschieden von der von Stolz, sondern damit tautomer. Weshalb jene ausgeschlossen ist, habe ich bereits früher erörtert.

Berlin, Mai 1894.

#### 240. S. Ruhemann: Weitere Studien in der Pyridinreihe.

(Eingegangen am 7. Mai.)

Vor Kurzem<sup>2)</sup> habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Allhusen über einige Spaltungsproducte des Citrazinamids berichtet. Diesem Körper wurde die von Riedel aufgestellte Pyridinformel zu Grunde gelegt, und mit Hilfe derselben lassen sich jene Transformationen unter der im Hinblick auf die Arbeiten einer Anzahl von Forschern, zumal derjenigen von v. Baeyer, gerechtfertigten Annahme erklären, dass hierbei Bindungsverschiebungen stattfinden. Die Resultate, welche das Studium der Derivate des Pyridins lieferte, lassen sich gleich gut der centrischen sowohl, wie der Diagonalformel anpassen, wenn man annimmt, dass die centrischen bezw. die Diagonalbindungen mit den peripherischen zu Doppelbindungen zusammentreten können. Dieser Auffassung gemäss wird man dem Citrazinamid in einigen Derivaten die Constitution:



zuertheilen; und ich werde mich dieses Formelbildes bedienen, da es die Bildung der aus jener Substanz entstehenden Zersetzungsproducte in einfachster Weise zu deuten gestattet.

Wie aus den in der angeführten Arbeit mitgetheilten Versuchen hervorgeht, wird das aus dem Citrazinamid erhaltliche Diketodihydroxyisonicotinamid,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$ , und das Phenylhydrazon des Chlordiketohydroxyisonicotinamids<sup>3)</sup>,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_4\text{O}_3$ , durch Alkalien zer-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1099.

<sup>2)</sup> Ruhemann und Allhusen, diese Berichte 27, 579.

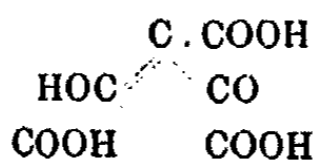
<sup>3)</sup> Dieser Name ist der Verbindung zuzuertheilen, anstatt der in der angeführten Arbeit gebrauchten Bezeichnung.

setzt. Der Pyridinring wird hierbei zunächst gespalten, und es entsteht aus der letzteren Verbindung das Kaliumsalz einer Tricarbonsäure, welche als das Phenylhydrazon der Oxaloxymar - (malein)säure angesprochen wurde. Diese Spaltung des Ringes ist unzweifelhaft dem Einflusse der in jenen Körpern dem Stickstoff benachbarten negativen Gruppen zuzuschreiben.

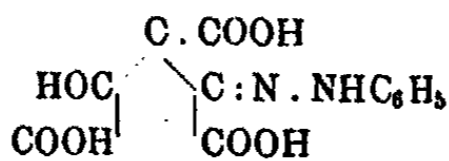
Eine analoge Reaction vollzieht sich bei dem nachstehend beschriebenen, aus dem Methylhydroxypyridin erhaltenen Phenylhydrazon von der Formel  $C_{12}H_{11}N_3O_2$  und bei dem Citrazinamid selbst, welches letzteres dabei in Aconitsäure übergeführt wird, aus deren Ester es durch Einwirkung von Ammoniak entsteht.

Die Sprengung des Pyridinringes in diesen Verbindungen, welche unter dem Einflusse von Alkalien glatt vor sich geht, ist der durch Zinn und Salzsäure erfolgenden Transformation der Citrazinsäure in Tricarballsäure vergleichbar, welche Behrmann und Hofmann <sup>1)</sup> kennen lehrten, und der entsprechenden von Guthzeit und Dressel <sup>2)</sup> beobachteten Bildung von Glutarsäure aus der Aethoxyloxy-pyridindicarbonsäure. Die letzteren Forscher haben weiterhin gezeigt, dass die Spaltung des Ringes unter Herausnahme des Stickstoffs als Ammoniak auch beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre erfolgt und dass die Aethoxyloxy-pyridindicarbonsäure in Glutaminsäure, die Citrazinsäure in Aconitsäure umgewandelt wird.

Die aus dem Diketodihydroxyisonicotinamid zu erwartende Oxytricarbonsäure:



sowohl wie das aus dem Trichlorcitrazinamid erhaltliche Phenylhydrazon dieser Säure:



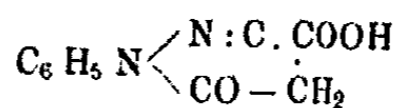
stehen in naher Beziehung zur Aconitsäure. In beiden trägt das eine der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome eine Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe, und in Folge der Anhäufung von Sauerstoff an dieser Stelle sind die Systeme gelockert. Die »Ketosäure« wird sofort bei ihrer Bildung gespalten, und man wird annehmen dürfen, dass sich hierbei zunächst neben Oxalsäure Oxalelessigsäure bildet, welche letztere ihrerseits in Oxalsäure und Essigsäure zerfällt.

<sup>1)</sup> Behrmann und Hofmann, diese Berichte 17, 2691.

<sup>2)</sup> Guthzeit und Dressel, Ann. d. Chem. 262, 124.



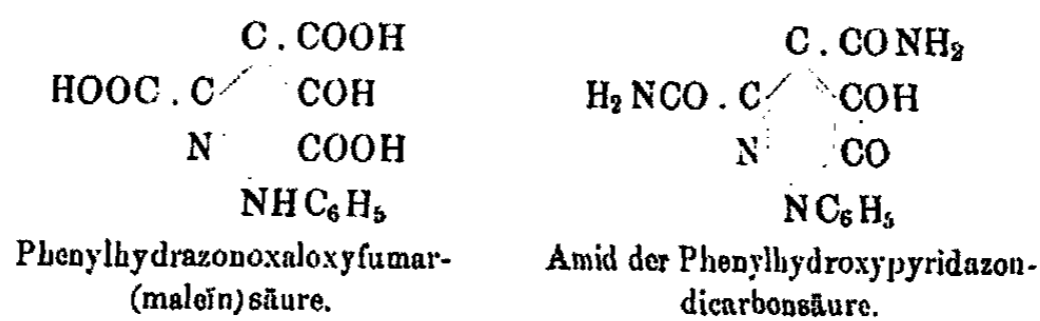
Das Phenylhydrazon der »Ketosäure« ist beständiger, es erleidet jedoch leicht eine ähnliche Zersetzung und liefert Oxalsäure und das Phenylhydrazon der Oxalelessigsäure, welches weiterhin unter Abspaltung von Wasser in die Phenylpyrazoloncarbonsäure:



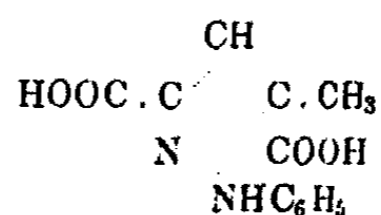
übergeht, welche auch das Product der Einwirkung von Salzsäure auf das Hydrazon des gechlorten Diketohydroxyisonicotinamids bildet.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei dem Dibromtricarbaldehydsäureester<sup>1)</sup>. Derselbe liefert unter dem Einflusse von Alkalien neben Kaliumbromid Oxalsäure und Bernsteinsäure. In der mit Hrn. Allhusen über diesen Gegenstand publicirten Arbeit sind die Gründe angeführt, welche zu der Annahme berechtigen, dass die Bildung von Oxyaconitsäure jener Zersetzung vorangeht.

Die aus dem Phenylhydrazon,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_4\text{O}_3$ , durch Einwirkung von Kalilauge entstehende Oxytricarbonsäure erleidet jedoch, ausser der durch Erhitzen mit Wasser erfolgenden Spaltung in Oxalsäure und Phenylpyrazoloncarbonsäure, noch eine andere Umwandlung. Ihr Ester wird durch Ammoniak in das Amid der Phenylhydroxypyridazondicarbonsäure übergeführt. Diese Transformation wird durch folgende Symbole verständlich:



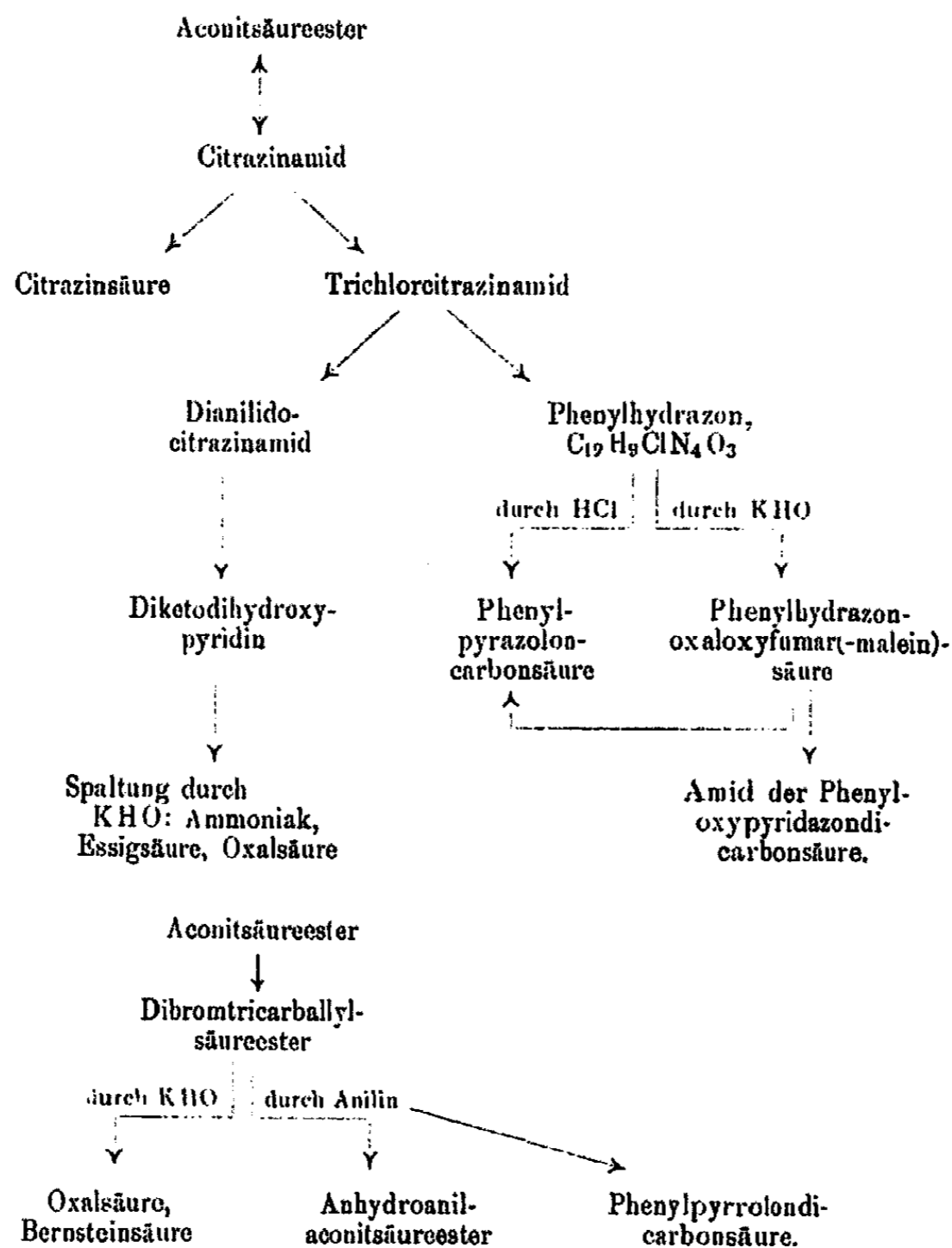
Analog ist der Vorgang, welcher sich bei dem aus dem Methyl-dioxy-pyridin gewonnenen Phenylhydrazon von der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$  abspielt. Durch Erhitzen desselben mit Kalilauge und darauf folgenden Zusatz von Säure scheidet sich die Phenylmethylpyridazonsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ , ab. Es ist sehr wahrscheinlich, dass hier zunächst, wie in dem vorher angeführten Falle, das Kaliumsalz einer Säure von der Formel:



<sup>1)</sup> Ruhemann und Allhusen, Journ. Chem. Soc. 1894, 9.

gebildet wird, welche, aus dem Salze in Freiheit gesetzt, sich alsbald zu dem Pyridazonderivat condensirt. Verbindungen, die sich vom Pyridazon ableiten, sind bereits vor mehreren Jahren von F. Ach<sup>1)</sup> aus dem Anhydrid der Phenylhydrazonlävulinsäure dargestellt worden. Analog constituirt sind die aus dem Citrazinamid und dem Methyl-dioxy-pyridin erhaltenen Derivate jenes Typus.

Die stickstoffhaltigen Ringsysteme, welche sich von der Aconit-säure ausgehend darstellen lassen, sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.



<sup>1)</sup> F. Ach, Ann. d. Chem. 253, 44.

## Experimenteller Theil.

Die Phenylhydrazonoxaloxymumar (-malein)-säure bildet sich, wie bereits angeführt, beim Erhitzen des Hydrazons —  $C_{13}H_9ClN_4O_3$  — mit Kalilauge. Sie ist unzweifelhaft in der alkalischen Lösung als normales Salz enthalten, welches durch Salzsäure in das schwer lösliche saure Salz von der Formel  $C_{13}H_9KN_2O_7$  übergeführt wird. Dass dieses Salz einer Tricarbonsäure entspricht, folgt aus dem Umstande, dass seine wässrige Lösung auf Zusatz von Silbernitrat ein Silbersalz liefert, welches die Zusammensetzung  $C_{13}H_7Ag_3N_2O_7$  besitzt.

Analyse: Ber. Procente: Ag 52.63

Gef. » » 52.92.

Dieses Salz kann zur Isolirung der Säure selbst benutzt werden. Zu diesem Zwecke wird es in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wird, um Zersetzung zu vermeiden, im Vacuum bei einer Temperatur von  $35-40^{\circ}$  eingedampft. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich beim Stehen über Schwefelsäure feine gelbliche Nadeln ab, welche durch Ausbreiten auf Thon von der Mutterlauge befreit werden. Die Säure schmilzt unter Gasentwicklung bei  $130^{\circ}$  und ist sehr leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol. Für die Analyse wurde die Substanz in Vacuo getrocknet.

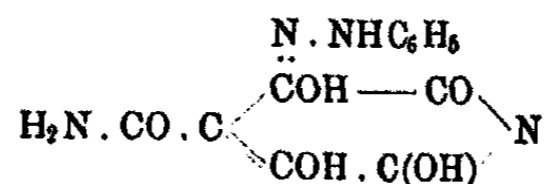
Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}N_2O_7$ .

Procente: N 9.52,

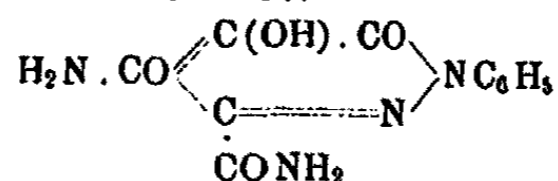
Gef. » » 9.77.

#### Einwirkung von Ammoniak auf den Ester der Phenylhydrazonoxaloxymumar-säure.

Die Tricarbonsäure steht in naher Beziehung zur Aconitsäure, und es lag daher die Vermuthung nahe, dass ihr Ester durch Ammoniak in ein Pyridinderivat verwandelt werden würde, wie dies bei dem Ester der Aconitsäure der Fall ist. Wenn eine solche Reaction stattfindet, so sollte man das gefärbte Phenylhydrazon des Diketo-dihydroxyisonicotinamids von der Formel



erwarten. In der That wirkt Ammoniak mit grosser Leichtigkeit auf den Ester, allein es bildet sich eine farblose Verbindung, welche als das Amid der Phenylhydroxypyridazondicarbon-säure:



zu betrachten ist.

Der Ester wurde aus dem Silbersalze der Säure  $C_{19}H_{10}N_2O_7$  durch Erwärmen mit Methyljodid, Extraction mit Aether und Verdampfen des Lösungsmittels als eine zähe Masse gewonnen, welche nicht weiter gereinigt, sondern direct mit conc. Ammoniak behandelt wurde. Der Ester geht nach kurzer Zeit unter Ausscheidung einer geringen Menge eines nicht weiter untersuchten Productes in Lösung. Aus derselben wird durch Salzsäure das Pyridazonderivat gefällt, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zuhilfenahme von Thierkohle in farblosen Nadeln erhalten wird. Die Substanz schmilzt bei  $237-238^\circ$ , ist schwer löslich in Wasser, wird von Alkalien leicht aufgenommen und giebt in neutraler Lösung auf Zusatz von Silbernitrat ein Silbersalz.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{10}N_4O_4$ .

Procente: C 52.55, H 3.65, N 20.44,  
Gef. » » 52.51, » 3.91, » 20.57.

#### Umwandlung des Citrazinamids in Aconitsäure.

Wie der Pyridinring in den aus dem Citrazinamid entstehenden Verbindungen durch Einwirkung von Kalilauge gesprengt wird, so erleidet auch das Citrazinamid eine analoge Zersetzung. Dieselbe erfolgt jedoch weit schwieriger. Durch Kalilauge wird das Pyridinderivat schon nach kurzer Zeit in das entsprechende Salz der Citrazinsäure umgewandelt, welches jedoch, wie bereits Behrmann und Hofmann<sup>1)</sup> fanden, selbst nach längerem Kochen mit dem Reagens unverändert bleibt.

Erhitzt man jedoch die alkalische Lösung im geschlossenen Rohre auf  $150^\circ$ , so ist die Zersetzung bereits nach wenigen Stunden beendet. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Ammoniak, und die gelb gefärbte Flüssigkeit giebt beim Ansäuern keinen Niederschlag, ein Beweis, dass die Umsetzung vollständig ist. Durch mehrmaliges Schütteln der sauren Lösung mit Aether wird ihr die gebildete Aconitsäure entzogen. Dieselbe bleibt beim Verdunsten des Aethers als nahezu farblose Krystallmasse zurück. Die aus Aether umkrystallisirte Substanz wurde durch den Zersetzungspunkt ( $187^\circ$ ) und durch die Analyse mit der Aconitsäure identificirt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_6O_6$ .

Procente: C 41.37, H 3.44.  
Gef. » » 41.43, » 3.52.

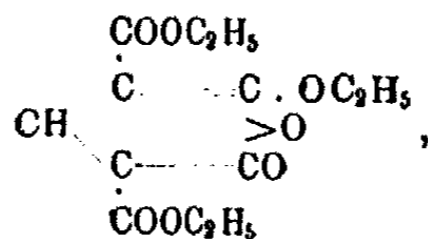
#### Methyldioxy pyridin.

Vor einigen Monaten<sup>2)</sup> habe ich einige Derivate des Pyridins beschrieben, welche aus den Estern der Homologen der Glutacon-

<sup>1)</sup> loc. cit.

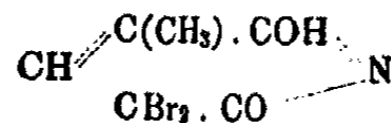
<sup>2)</sup> S. Ruhemann, Journ. chem. Soc. 1893, 874.

säure in analoger Weise entstehen, wie das Citrazinamid aus dem Aconitsäureester. Jene Verbindungen wurden als  $\alpha\alpha'$ -Dihydroxypyridine betrachtet, eine Annahme, welche durch die Analogie gestützt schien, die in ihrem chemischen Verhalten mit dem Citrazinamid einerseits und andererseits mit dem Resorcin besteht. Der einzige Unterschied, welcher sich zwischen den aus den Estern der Glutaconsäuren entstehenden Substanzen und dem Benzolabkömmling zu erkennen gab, war die Thatsache, dass jene mit Eisenchlorid ein gelbes Oxydationsproduct lieferten und nicht die für das Resorcin charakteristische violette Färbung. Die kürzlich erschienene interessante Arbeit des Hrn. Guthzeit<sup>1)</sup>, welche zu der Kenntniss zweier aus dem Aethoxypyridicarbonsäureester,



unter dem Einfluss von Ammoniak entstehenden isomeren Körper führte, liess vermuthen, dass analoge Isomere bei der Einwirkung des Ammoniaks auf die Ester der Glutaconsäuren sich bilden würden. Die eine Klasse findet in den von mir beschriebenen Dioxyridinen ihre Repräsentanten, sie liefern mit Eisenchlorid gelbe Verbindungen. Die andere Reihe scheint in den jenen Körpern entfallenden Mutterlaugen enthalten zu sein. Dampft man dieselben ein, so bleiben zähe, roth gefärbte Massen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und mit Eisenchlorid blaue Fällungen geben. Weitere Versuche werden voraussichtlich lehren, ob hier Isomere der Dioxyridine vorliegen.

Das aus dem Methylglutaconsäureester durch Ammoniak sich bildende Condensationsproduct vom Schmelzpunkte 190—191° wird durch Brom in eine Dibromverbindung übergeführt<sup>2)</sup>. Die nähere Untersuchung derselben hat gezeigt, dass ihr die Constitution:



zukommt und nicht diejenige, welche früher dafür angenommen wurde. Denn durch Einwirkung von Phenylhydrazin wird sie in das

Monophenylhydrazon des Methyldiketohydroxypyridins umgewandelt. Dieser Körper scheidet sich auf Zusatz der Base zu der alkoholischen Lösung des gebromten Pyridinderivates in Form

<sup>1)</sup> Guthzeit, diese Berichte 26, 2795.

<sup>2)</sup> Ruhemann, diese Berichte 26, 1560.

gelbrother Nadeln ab, welche in Alkohol schwer, leicht jedoch in heissem Eisessig löslich sind und sich bei 240° zersetzen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}N_3O_2$ .

Procente: C 62.88, H 4.80, N 18.34.

Gef. » » 63.11, » 5.03, » 18.25.

Phenylmethylpyridazoncarbonsäure (1.5.6.3).

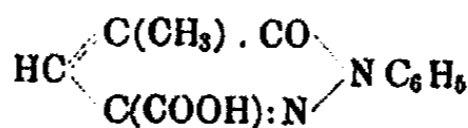
Das Hydrazon,  $C_{12}H_{11}N_3O_2$ , ist beständiger als die entsprechende aus dem Citrazinamid erhältliche Verbindung. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf dem Sandbade tritt keine Zersetzung ein, sie erfolgt jedoch auch in diesem Falle unter dem Einfluss von Kalilauge. Letztere nimmt das Hydrazon beim Erwärmen mit rother Farbe auf, und beim Kochen der alkalischen Lösung unter Rückflusskühlung tritt Ammoniak-Entwicklung ein, welche erst nach mehreren Stunden beendigt ist. Die Reaktionsflüssigkeit erscheint nunmehr gelb und giebt auf Zusatz von Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag. Derselbe löst sich in kochendem Wasser, und beim Erkalten der Lösung scheiden sich farblose, bei 216° schmelzende Nadeln ab.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}N_3O_2$ .

Procente: C 62.60, H 4.35, N 12.17.

Gef. » » 62.41, » 4.54, » 12.44.

Diese Verbindung ist eine starke Säure; sie ist als Phenylmethylpyridazoncarbonsäure:



zu betrachten, und ihre Entstehung aus dem Hydrazon lässt sich in der oben erläuterten Weise erklären.

Schliesslich sage ich Hrn. Allhusen für die Hülfe, die er mir bei dieser Arbeit geleistet hat, meinen besten Dank.

Cambridge, Gonville-Caius College.

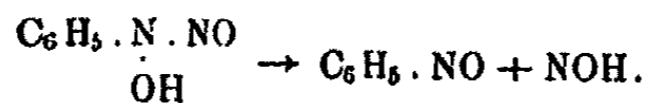
#### 241. Eug. Bamberger: Ueber das Diazobenzolperbromid.

[IX. Mittheilung über Diazoverbindungen]

(Eingegangen am 7. Mai.)

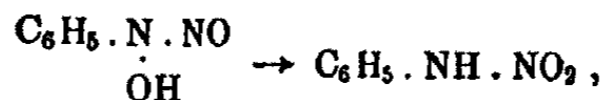
Die Menge des Nitrosobenzols, welches bei der Oxydation einer alkalischen Diazobenzollösung auftritt, ist so gering, dass zur Darstellung dieser interessanten Substanz nach einer anderen Quelle Umschau gehalten werden musste. Ich wandte mich zu dem in der Ueberschrift bezeichneten Perbromid, in der Voraussetzung, dass das-

selbe in seiner Eigenschaft als Tribromphenylhydrazin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{Br} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$  sich durch Alkalien müsse in Nitrosophenylhydroxylamin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{NO}$   $\begin{smallmatrix} \text{OH} \end{smallmatrix}$  umsetzen lassen und ferner, dass letzteres weiterhin in Nitrosobenzol und eine Säure des Stickstoffs zerlegbar wäre:



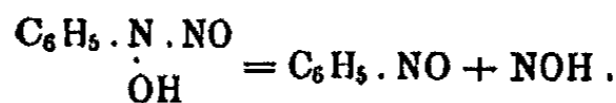
Diese Voraussetzung hat sich insofern als zutreffend erwiesen, als Alkalien aus Diazobenzolperbromid thatsächlich Nitrosobenzol (und salpetrige Säure) erzeugen. Die Ausbeute ist erheblich besser als die nach der früheren Methode zu erzielende und vor allem bietet die Reindarstellung geringere Schwierigkeiten. Handelt es sich nur um wenige Gramme, so ist die Darstellung des Nitrosobenzols auf dem angegebenen Wege sogar eine verhältnissmässig einfache Operation.

Die Herstellung grösserer Mengen ist allerdings eine Aufgabe, welche über die Hilfsmittel eines wissenschaftlichen Laboratoriums hinausgeht. Der Vorgang  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{NO} \begin{smallmatrix} \text{OH} \end{smallmatrix} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}$  spielt sich nämlich nur accessorisch ab; zur Hauptsache lagert sich das Nitrosophenylhydroxylamin in Diazobenzolsäure um:



so dass man neben 30—40 pCt. der letzteren nur etwa 2,5—3 pCt. Nitrosobenzol<sup>1)</sup> erhält. Nebenbei entstehen — von reichlichen Harzmengen abgesehen — Azobenzol, Benzochinon, Orthonitranilin<sup>2)</sup> und, dem Geruch nach zu urtheilen, auch Diphenyl und Carbylamin.

Möglicherweise ist unter den Einwirkungsproducten auch das oben erwähnte Nitrosophenylhydroxylamin als solches enthalten; das rohe diazobenzolsaure Baryum (s. später) zeigt nämlich — im Gegensatz zum gereinigten Salz — die bemerkenswerthe Eigenschaft, beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren intensiven Nitrosobenzolgeruch zu entwickeln:



Dass der Process der Zersetzung des Diazobenzolperbromids durch Alkalien als eine Oxydation des Diazobenzols durch Hypo-

<sup>1)</sup> Bezogen auf das zur Diazotirung verwendete Anilin — Diazobenzolsäure stellt man sehr viel besser aus Isodiazobenzol dar; vergl. diese Berichte 27, 915.

<sup>2)</sup> Vielleicht auch Paranitranilin, auf welches zu prüfen leider versäumt wurde.

bromit anzusehen ist, ist deswegen in hohem Grade unwahrscheinlich, weil die Reaction wesentlich anders verläuft, wenn man eine saure Diazochloridlösung in überschüssiges Alkali enthaltende Bromlösung einträgt. Unter diesen Umständen entsteht das Nitrosobenzol in so winziger Menge, dass es bei Verarbeitung von 30 g Anilin überhaupt nicht zu isoliren war.

*Einwirkung von Natronlauge auf Diazobenzolperbromid.*

In eine<sup>1)</sup> aus 500 g Anilin dargestellte, gut gekühlte Diazobenzol-lösung werden unter stetem Umrühren und unter sorgfältiger Kühlung 1485 g Brom, in Bromkalium gelöst, eingetragen; die zunächst ausfallenden Flocken verwandeln sich bald in eine halbfeste, dunkelrothe, gegen Ende der Operation am Boden angesammelte Masse. Es genügt nicht, die theoretisch berechnete Menge Brom (= 1290 g) zuzusetzen, da unter diesen Umständen ein relativ grosser Theil des Diazobenzols der Reaction entgeht; andererseits ist es nicht empfehlenswerth, auch die letzten Spuren desselben noch in Perbromid überführen zu wollen, da hierzu anscheinend ein sehr beträchtlicher Bromüberschuss erforderlich wäre. Die Bromlösung enthielt auf 720 g Wasser und 360 g Bromkalium 600 g Brom<sup>2)</sup>.

Nachdem die über dem Perbromid stehende, tief braunrothe Flüssigkeit abgegossen ist, wird ersteres durch Verrühren mit möglichst wenig Aether vollständig zum Erstarren gebracht; erst dann wird es — und zwar auf einmal und unter fleissigem Agitiren — in eine auf 0° abgekühlte und mit 3000 g Eisstückchen versetzte Lösung von 1250 g Natriumhydroxyd in 6000 g Wasser eingetragen<sup>3)</sup>. Das Perbromid löst sich mit rothbrauner Farbe entweder vollständig oder mit Hinterlassung geringer Mengen einer braunen Kruste auf. Um die Lösung dauernd auf niedriger Temperatur zu erhalten, kühlt man auch von aussen mit Eis und sorgt event. durch erneuten Zusatz von letzterem dafür, dass die Flüssigkeit während des 10—15 Minuten dauernden Stehens stets genügende Mengen Eisstückchen enthält. Alsdann wird die Lösung 6 Mal mit je 2 L Aether ausgeschüttelt.

*Isolirung des Nitrosobenzols.*

Von der mit Chlorcalcium getrockneten, ätherischen Schicht wird das Lösungsmittel auf dem Dampfbad unter Benutzung eines Hempel-schen Glasperlenaufsatzes abdestillirt, bis die im Kolbenhals condensirten Tropfen beginnen, schwach grünlich gefärbt überzugehen; man

<sup>1)</sup> Die ganze Operation wurde an einem kalten Januartage im Freien ausgeführt.

<sup>2)</sup> vgl. Noelting, diese Berichte 25, 3338.

<sup>3)</sup> Lässt man Natronlauge auf getrocknetes Perbromid einwirken, so ist die Ausbeute an Nitrosobenzol erheblich geringer.



wechselt alsdann die Vorlage und beendigt die Destillation, sobald das Condensat tiefgrün ist. Die gefärbten Antheile desselben werden durch abermaliges Rectificiren mit Hempel'scher Colonne ebenfalls in ein nitrosobenzolfreies, farbloses Destillat und einen tiefgrünen, ätherischen Rückstand zerlegt. Die nämliche Operation ist noch ein oder mehrere Male zu wiederholen. Sämmtliche rückständigen, concentrirt ätherischen Nitrosobenzollösungen werden schliesslich vereinigt der Wirkung eines langsamen Dampfstroms ausgesetzt; dabei geht anfangs tiefgrün gefärbter Aether über, welcher durch Colonnendestillation zunächst in oben angegebener Weise concentrirt und dann durch Abblasen mittels eines kräftigen Luftstroms unter zeitweis erneuertem Zusatz von etwas Petroläther auf Nitrosobenzol verarbeitet wird. Letzteres hinterbleibt in farblosen, völlig reinen Krystallen.

Nach dem Abtreiben des Aethers verflüchtigen sich mit dem nun folgenden Wasserdampf weitere Mengen Nitrosobenzol, anfänglich sich noch als rein weisse Kryställchen im Kühlrohr absetzend, später aber durch mitdestillirendes Azobenzol verunreinigt. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, sobald dieser Zeitpunkt erreicht ist, die Dampfdestillation zu unterbrechen und erst nach völligem Erkalten des Apparats wieder aufzunehmen. Auf diese Weise gelingt es — besonders wenn man den kleinen Kunstgriff öfters wiederholt — noch erhebliche Mengen ungefärbter Nitrosobenzolkrystalle in den jedesmal zuerst übergehenden Dampfdestillaten abzuscheiden. Schliesslich ist das Azobenzol so sehr im Kolben angereichert, dass bei weiterem Abblasen ein theils festes, theils flüssiges Gemisch von Nitrosobenzol und Azobenzol erhalten wird. Diese Partie wird mit Petroläther (Siedep. 40—70°) durchgeschüttelt; dabei erstarrt abermals ein Theil des Nitrosobenzols zu weissen Täfelchen, von welchen die grüngelbe Lösung abgegossen wird. Letztere wird erneuter Dampfdestillation unterworfen und auf diese Weise der grösste Theil des darin noch enthaltenen Nitrosobenzols nutzbar gemacht. Eine vollständige Gewinnung desselben ist natürlich nicht erreichbar; daher beträgt auch die Ausbeute in Wirklichkeit mehr als 2,5—3 pCt., welche Zahlen nur die in reinem Zustand isolirbare Menge bezeichnen.

Das nach dieser Vorschrift gewonnene Präparat ist für die weiteren Zwecke ohne Weiteres verwendbar; müssen die Spuren von Azobenzol, welche noch darinnen sind, entfernt werden, so wäscht man es mit etwas kaltem, niedrig siedendem Ligroïn.

Neben dem Azobenzol, welches das Nitrosobenzol in unverhältnissmässig grosser Menge begleitet, finden sich im Dampfdestillat sehr geringe Mengen von Nitrobenzol (Geruch), Carbylamin (desgl.), Diphenyl (desgl.) und Benzochinon. Letzteres wurde aus dem mit Petroläther ausgeschüttelten Dampfdestillat (s. oben) isolirt; es hinter-

blieb in der wässrigen Schicht und wurde durch Auschloroformiren gesammelt. Krystallform, Flüchtigkeit, Geruch etc. liessen über seine Identität keinen Zweifel.

Der Kolbenrückstand, ein schwarzes, klebriges Harz, wurde nicht untersucht<sup>1)</sup>.

*Isolirung der Diazobenzolsäure.*

Die ausgeätherte alkalische Flüssigkeit enthält Diazobenzolsäure, geringe Mengen bromhaltiger Säuren, salpetrige Säure und eine Substanz, welche sich beim Erwärmen mit Mineralsäuren unter Nitrosobenzolbildung zersetzt; diese — ich vermüthe, Nitrosophenylhydroxylamin — ist vielleicht die Ursache, dass die alkalische Lösung selbst nach oft wiederholtem Ausäthern an einen hindurchgeleiteten Dampfstrom immer noch Nitrosobenzol und Azobenzol abgibt, welche Producte in der Lösung kaum präformirt enthalten sein können, sondern wohl erst unter der Einwirkung der erhöhten Temperatur entstehen; letztere bewirkt auch, dass die Flüssigkeit sich sehr dunkel färbt und Harz abscheidet — Erscheinungen, die übrigens, wenn auch entsprechend langsamer, bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls eintreten.

Die alkalische, vom Nitrosobenzol etc. durch Ausäthern befreite Lösung wurde stark eingedampft, unter den nöthigen Kautelen angesäuert und in der üblichen Weise<sup>2)</sup> (Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Ammoniak etc.) auf Diazobenzolsäure verarbeitet. Letztere erwies sich aber mit bromhaltigen Säuren verunreinigt und war aus diesem Grunde nicht zum Erstarren zu bringen. Sie wurde daher mittels alkoholischem Kali in das (in Alkohol schwerlösliche) Kaliumsalz verwandelt und, nachdem dasselbe mit Sprit gründlich ausgewaschen war, regenerirt; die so gewonnene Säure war bromfrei und krystallisirte aus Ligroin in den charakteristischen Blättern vom Schmp. 46°. Die Analyse ergab:

Ber. für  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$ .

Procente: N 20.29.

Gef. » » 20.24.

Wiederholt man die gleiche Behandlung mit dem im Alkohol gelöst bleibenden Theil des Kaliumsalzes, d. h. isolirt man aus ihm nach der Entfernung des Lösungsmittels die Säure und führt sie abermals in alkoholischer Lösung in das Kaliumsalz über, so lässt sich

<sup>1)</sup> Die Vorschrift ist möglichst genau zu befolgen. Ein von anderer Seite nach obigen Angaben offenbar nicht sorgfältig genug dargestelltes Präparat von »Nitrosobenzol« erwies sich zur Hauptsache als aus Monobrombenzol bestehend, welches bei richtigem Arbeiten überhaupt nicht oder doch nur in minimaler Menge entsteht.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 363.

noch ein beträchtlicher Theil reiner Diazobenzolsäure zur Abscheidung bringen. Man wiederholt die gleiche Operation mit den jedesmaligen alkoholischen Filtraten so lange, als sich noch halogenfreie Diazosäure isoliren lässt.

Von sonstigen Producten findet sich in grösserer Menge neben der Diazobenzolsäure noch Orthonitranilin, welches durch Dampfdestillation erhalten wurde aus:

- 1) dem in Ammoniak unlöslichen Antheil des die Diazobenzolsäure enthaltenden Aetherextractes,
- 2) den alkoholischen Filtraten der Kalisalze,
- 3) den wässrigen Lösungen der abgeschiedenen Kalisalze.

Dieses Orthonitranilin, von dem nicht unbeträchtliche Mengen in reinem Zustand isolirt wurden, muss ebenfalls erst während der Aufarbeitung der alkalischen (vom Nitrosobenzol zuvor befreiten) Lösung gebildet worden sein.

Man kann die Diazobenzolsäure aus letzterer übrigens auch auf folgende, recht einfache Weise gewinnen: nachdem die neutralisirte Flüssigkeit auf dem Wasserbad etwas concentrirt ist, wird durch Zusatz von Chlorbaryum das Barytsalz der Diazobenzolsäure als schwach gelb gefärbter Krystallbrei abgeschieden.

Dieses Salz liefert, mit Schwefelsäure erwärmt, Nitrosobenzol, enthält also Beimengungen eines zweiten Baryumsalzes (Nitrosophenylhydroxylamin?); zur Reinigung wird es gründlich mit heissem Alkohol gewaschen, in dem es sich nur wenig löst. Dann wird es im Scheidetrichter mit eiskalter, sehr verdünnter Salzsäure und Aether durchgeschüttelt und die Diazobenzolsäure in üblicher Weise (Behandlung des Ammonsalzes mit Thierkohle) isolirt. Sie wird so ohne Weiteres rein erhalten.<sup>1)</sup>

Bei dieser recht mühevollen Untersuchung hatte ich mich der vorzüglichen Unterstützung des Hrn. Dr. B. Berlé zu erfreuen.

Zürich, chem.-analyt. Laborat. des eidgen. Polytechnicums.

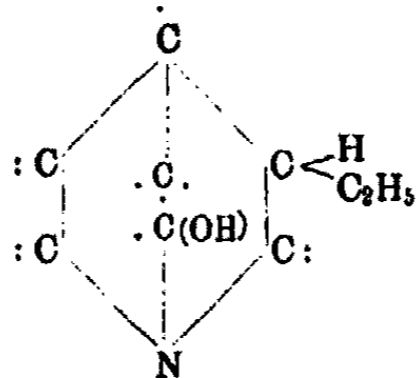
<sup>1)</sup> Durch Umlagerung von  $\alpha$ -Diazobenzolsäuremethylester wird — wie ich kürzlich zeigte (diese Berichte 27, 369) — ein Gemenge von Ortho- und Paranitromethylanilin erhalten. Ich glaubte, dass beide Körper noch nicht beschrieben seien und hatte sie daher damals zum Zwecke der Identificirung gleichzeitig auch durch Methylierung von *o*- resp. *p*-Nitranilin dargestellt. Beide sind aber — worauf mich die HH. Kehrman resp. Meldola gütigst aufmerksam machten — schon früher erhalten worden: Orthonitromethylanilin unrein zuerst von Hempel (Journ. f. prakt. Chem. 41, 164), rein von Kehrman und Messinger (Journ. f. prakt. Chem. 46, 566), Paranitromethylanilin von Meldola und Salmon (Journ. Chem. Soc. 1888, 774).

242. W. v. Miller und Rohde: Zur Constitution des Cinchonins.

[II. Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

In unserer ersten Mittheilung über das Cinchonin<sup>1)</sup> sprachen wir die Ansicht aus, dass der sogen. 2. Hälfte der Chinaalkaloide die Constitution



zukomme. Mit dieser Formel liess sich unter anderem die Bildung des Methylcinchonins aus dem Jodmethylat des Cinchonins durch Hydrolyse<sup>2)</sup> in einfacher Weise erklären. Der Carbonylsauerstoff, der bei dieser Spaltung zur Ausbildung kommen musste, konnte mit Leichtigkeit durch Ueberführung der betreffenden Körper in Hydrazone nachgewiesen werden.

Begreiflicher Weise versuchten wir nun alsbald diese hydrolytische Aufspaltung beim Cinchonin selbst und es gelang uns dies mit unerwarteter Leichtigkeit. Als Fingerzeig diente uns hierbei eine Beobachtung, die wir in der vorigen Abhandlung nur kurz in einer Fussnote erwähnt haben und nach der das Cinchonin unter den gleichen Bedingungen wie das Methylcinchonin behandelt zwar kein Hydrazone lieferte, aber bei vielstündigem Erhitzen auf 100° unter tiefgreifender Veränderung ein Reactionsproduct gab, in dem nach allen Reactionen ein Hydrazone vorhanden sein musste.

Wir erklärten uns das so, dass die Essigsäure des Reactionsgemisches bei längerer Einwirkung eine Hydrolyse des Cinchonins bewirkte, dessen Aufspaltungsproduct dann mit dem gleichzeitig anwesenden Phenylhydrazin ein Hydrazone bildete. Wir versuchten daher die Aufspaltung mit Essigsäure allein und zwar in folgender Weise:

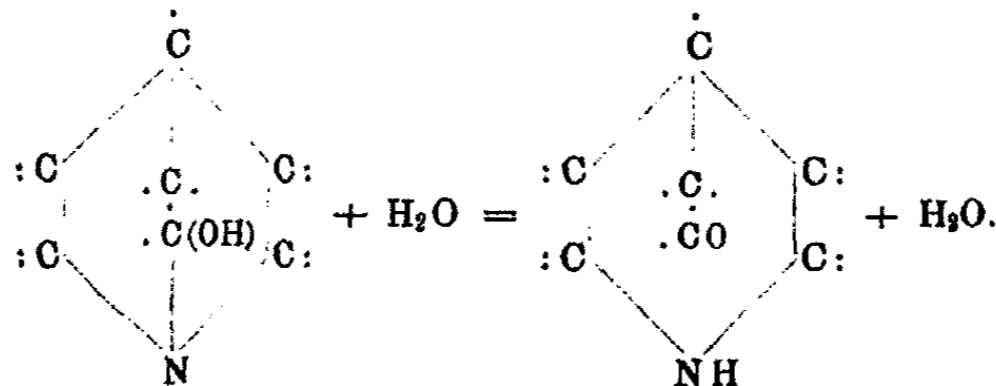
2 Portionen Cinchonin von je 75 g wurden 24 Stunden lang in einer Lösung von je 150 g 50 proc. Essigsäure und 900 g Wasser im Schwefelsäurebade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt (Temperatur des Bades ca. 105°). Die erhaltenen, röthlichbraunen, klaren Flüssig-

<sup>1)</sup> Siehe letztes Heft.

<sup>2)</sup> loc. cit.

keiten wurden nach dem Erkalten vereinigt, mit Alkali übersättigt und das hierbei ausfallende dicke bräunliche Oel mit viel Aether ausgeschüttelt. Das unveränderte Cinchonin blieb hierbei zurück und konnte durch Filtration getrennt werden. Es betrug nach dem Auswaschen mit Aether 6.5 g. Die ätherische Lösung des Oeles wurde über Soda getrocknet und der Aether dann so weit wie möglich auf dem Wasserbade abdestillirt. Hierbei hinterblieben nicht weniger wie 141 g eines in Aussehen und Consistenz dem Methylchinin<sup>1)</sup> und Methylchinidin<sup>2)</sup> entsprechenden Oeles; die Umwandlung des Cinchonins war also eine fast vollständige. Wir haben das Oel, da es uns noch kein reines Product zu sein schien, noch nicht analysirt, dennoch können wir schon jetzt mit Sicherheit sagen, dass dasselbe das erwartete hydrolytische Spaltungsproduct des Cinchonins war.

Mit Diazobenzolsulfosäure und einigen Tropfen Alkali färbte es sich beim Stehen prachtvoll purpurn; in alkoholischer Lösung einige Zeit mit frisch gefälltem Silberoxyd erwärmt, gab es einen Silber Spiegel und mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung bildet es beim Erwärmen ein Hydrazon. Es zeigt demnach ein Verhalten, wie wir es beim Methylcinchonin beobachtet haben. Ausser dem Carbonylsauerstoff, der da wie dort solches Verhalten bedingt, musste aber in dem vorliegenden Spaltungsproduct auch noch eine Imidgruppe vorhanden sein, wie nachfolgendes Bild es verlangt:



Diese Imidgruppe konnten wir nachweisen, indem es gelang, durch Methylierung zum Methylcinchonin zu kommen.

Zur Durchführung der Methylierung wurden 20 g des Spaltungsproductes in 200 g Aether gelöst, die etwas trübe Lösung filtrirt und nun mit 100 g einer 10 proc. Sodalösung versetzt. Man giebt jetzt die berechnete Menge Jodmethyl (10 g) hinzu, wobei sich die ätherische Schicht trübt, und schüttelt die Mischung einige Stunden kräftig durch. Der Inhalt der Flasche zeigt nun eine gelbe, schwach trübe, ätherische Lösung, welche das gewünschte Reactionsproduct enthält, darunter befindet sich eine klare wässrige Schicht und auf dem Boden ziem-

<sup>1)</sup> Claus und Mallmann, diese Berichte 14, 79.

<sup>2)</sup> Claus, Ann. d. Chem. 269, 234.

lich reichliche Mengen eines braunen Oeles, das als vorläufig unbekanntes Nebenproduct auftritt. Die ätherische Lösung wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen und zur Verdunstung gestellt. Es hinterblieben hierbei im Durchschnitt 13 g einer bräunlichgelben klebrigen Krystallmasse, während die Menge des Oeles am Boden der Flasche nach dem Trocknen etwa 4.5 g wog.

Das klebrige Krystallisat aus der ätherischen Lösung besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von Methylcinchonin und dessen Jodmethylat, ausserdem aber sind noch Schmierer beigemischt. Um das Methylcinchonin zu isoliren, erwärmt man das Ganze mit wenig trockenem Aether, wobei das Methylcinchonin und die Schmierer in Lösung gehen, während das Jodmethylat zum Theil zurückbleibt. Was davon in die ätherische Lösung gegangen ist, fällt zum Theil beim Erkalten derselben wieder aus. Das Filtrat hiervon verdunstet und wieder in wenig warmem Aether gelöst, liefert bei öfterer Wiederholung der obigen Procedur endlich ein von Jodmethylat freies Methylcinchonin. Die Schmierer werden durch öfteres Umkrystallisiren aus Aether entfernt und bleiben in den Mutterlaugen zurück. Die Ausbeute an reinem Methylcinchonin beträgt etwa 7 g. Da die beschriebene Reinigungsmethode aber ziemlich verlustvoll ist, so dürfte die wirklich gebildete Menge von Methylcinchonin erheblich grösser sein. Identificirt wurde das Methylcinchonin durch seinen Schmelzpunkt (74—75°) und seine übrigen Eigenschaften; ausserdem durch Ueberführung in das Jodmethylat<sup>1)</sup> und endlich in sein Hydrazon<sup>2)</sup>.

Das weitere Studium dieses Spaltungsproductes aus Cinchonin sowie der aus Chinin u. s. w. erhaltenen ist im Gange.

**248. W. v. Miller und J. Plöchl: Die Blausäure ein Reagens auf symmetrische Oxime, Hydrazone und Anilverbindungen.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

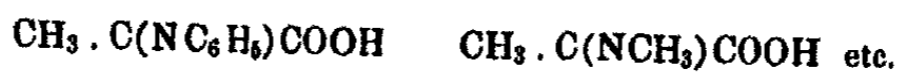
In unserer Abhandlung über »Schiff'sche Basen«<sup>3)</sup> konnten wir die merkwürdige Thatsache constatiren, dass die Anilverbindungen in Bezug auf ihr Blausäureanlagerungsvermögen sich wesentlich von den Oximen und Hydrazonen unterscheiden, obwohl diesen die nämliche Kohlenstoffstickstoffgruppe mit Doppelbindung eigen ist.

<sup>1)</sup> Claus und Müller, diese Berichte 13, 2293.

<sup>2)</sup> v. Miller und Rohde, diese Berichte 27.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2020.

Wir fanden, dass die Oxime und Hydrazone mit fetten Alkylen Blausäure anlagern, mit aromatischen dagegen nicht, während von der grossen Zahl der untersuchten Anilverbindungen sowohl der aliphatischen wie aromatischen Reihe Blausäure addirt wurde. Eine Ausahme hiervon machten die Anhydroverbindungen der Brenztraubensäure mit den Aminen; z. B.:



Wir haben auch die Naphtylbrenztraubensäuren darzustellen versucht, erhielten aber statt deren die respectiv. Naphtocinchoninsäuren<sup>1)</sup>.

Wir haben seitdem noch weitere Anilverbindungen geprüft, um unsere damals gezogenen Schlüsse zu controliren, und können heute die auf Grund des experimentellen Materials gewonnenen Resultate in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Alle Verbindungen vom Typus  $\text{R} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{R}'$ , welche Blausäure anlagern, sind in Bezug auf das Stickstoffatom symmetrisch, d. h. die drei Valenzen des Stickstoffs liegen in einer Ebene; man wird deshalb in diesem Falle vergeblich nach Stereoisomeren fahnden.

2. Lagert von zwei isomeren Verbindungen vom obigen Typus die eine Blausäure an, so kann man mit Sicherheit behaupten, dass die andere nicht stereoisomer, sondern entweder structurisomer oder polymer ist.

3. Alle nicht anlagernden, einfach molecularen Verbindungen derselben Art enthalten asymmetrischen Stickstoff.

Wir haben in der erwähnten Mittheilung auch schon darauf hingewiesen, dass bei Anilverbindungen Asymmetrie nur unter ganz besonderen Bedingungen eintreten wird, wenn nämlich die am typischen Kohlenstoff sitzenden Radicale ausgesprochen sauren oder basischen Charakter besitzen. Als Beispiel diente damals die Anilbrenztraubensäure, die sicher asymmetrisch ist, wenn es auch bis jetzt nicht gelungen, den geometrischen Antipoden aufzufinden, vielleicht weil er gar nicht existenzfähig ist.

Eine interessante Erscheinung konnten wir beim Anilacetessigester beobachten. Derselbe addirt Blausäure und geht über in Cyananilidobuttersäureäther. Versucht man diesen Ester zu verseifen, um die freie Cyananilidobuttersäure herzustellen, so zersetzt sich diese spontan in Kohlensäure und Anilidoisobuttersäurenitril.

Um einen der Anilbrenztraubensäure entgegengesetzten Fall heranzuziehen, wenn nämlich am typischen Kohlenstoffatom positive Radicale sitzen, versuchten wir an Triphenylguanidin Blausäure anzulagern. Der Erfolg war unseren Voraussetzungen entsprechend.

<sup>1)</sup> Döbner, diese Berichte 27, 352.

Durch die positiven Amidogruppen wird der Stickstoff des Anils asymmetrisch, daher die Indifferenz der Verbindung gegen Blausäure.

Asymmetrisch müssen ferner alle jene Verbindungen gelten, in welchen das Stickstoffatom eine Methingruppe vertritt<sup>1)</sup>, also die zahlreichen ringförmigen Körper vom Typus des Pyridins, Chinolins, Pyrazols, Thiazols etc. Wir haben auch einzelne hierher gehörige Substanzen, wie Chinolin, Amarin, Lophin, Pyrazolintricarbonsäuremethylester mit Blausäure behandelt und keine Anlagerung wahrgenommen. Es findet wohl meist Lösung unter Salzbildung statt; nach dem Verdunsten der Blausäure bleibt jedoch der betreffende Körper unverändert zurück.

Die übrigen Anilverbindungen der aliphatischen wie aromatischen Reihe, in welchen diese specifisch sauren und basischen Eigenschaften der Kohlenstoffsubstituenten in nicht so ausgeprägter Weise zu Tage treten, lagern sämtlich Blausäure an. Um so überraschender war daher für uns die von Schall und Paschkowetsky<sup>2)</sup> vor einiger Zeit gebrachte Mittheilung über die Existenz von Raumisomeren bei Carbodiphenylimid und Carboditolylimid.

In der That existiren, wie schon länger bekannt, Isomere dieser Verbindungen<sup>3)</sup> und die erwähnten Forscher glaubten nun auf Grund ihrer Untersuchungen annehmen zu müssen, dass man es hier mit stereoisomeren Formen zu thun habe. Das Verhalten dieser Verbindungen und die Annahme von Schall und Paschkowetsky stehen aber in directem Widerspruch mit unseren Anschauungen und forderten daher zu einem genaueren Studium der bei diesen Körpern obwaltenden Verhältnisse auf. Schon der Umstand, dass Laubenheimer<sup>4)</sup> an das frisch bereitete Carbodiphenylimid Blausäure anlagern konnte, musste in uns Zweifel an der Möglichkeit einer Stereoisomerie der beiden Formen erwecken. Auch das niedrig schmelzende Carboditolylimid lagert nach unseren Versuchen leicht Blausäure an. In der That stellte sich durch wiederholte Moleculargewichtsbestimmungen der hochschmelzenden Modification in benzolischer Lösung nach Beckmann's Methode heraus, dass man es hier mit dem dreifachen Molekül zu thun habe. Die Angabe Schall's, dass die Substanz sich in Benzol zu schwer löse, können wir dahin ergänzen, dass es ohne besondere Schwierigkeit gelingt, bei genügend andauerndem Rühren bis zu 1.6 g davon in 100 g Benzol zu lösen.

Diese Verbindungen stehen somit, wie schon Laubenheimer vermuthete, in einem polymeren Verhältniss zu einander, wofür auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften sprechen.

<sup>1)</sup> Hantzsch und Werner, diese Berichte 23, 11.

<sup>2)</sup> Ebenda 25, 2880.

<sup>3)</sup> Ebenda 7, 10 und 1306.

<sup>4)</sup> Ebenda 13, 2156.



Wir glaubten auf diese Verbindungen deswegen aufmerksam machen zu sollen und die Richtigstellung ihrer Natur darthun zu müssen, weil sie bereits im Jahrbuch der Chemie von Bischoff als stereoisomere Anilkörper Aufnahme gefunden haben.

Was endlich unsere Auffassung derjenigen Oxime und Hydrazone betrifft, welche als symmetrisch constituirt Blausäure anlagern, so sind wir nach dem gegenwärtigen Stand der Dinge umsomehr berechtigt, unsere früheren Ausführungen aufrecht zu halten, als inzwischen auch von Seite anderer Forscher<sup>1)</sup> die Stereoisomerie von Oximen mit fetten Alkylen angezweifelt worden ist, und namentlich die Beckmann'sche Umlagerung nicht als ein Beweis für das Vorhandensein zweier stereoisomerer Formen angesehen werden darf<sup>2)</sup>, wie dies von Hantzsch für die Ketoxime geschieht.

Die Oxime und Hydrazone mit fetten Alkylen lagern Blausäure an; werden diese Alkyle nun durch den Eintritt irgend eines activen Elements oder Radicals verändert, oder trägt das doppelt gebundene Kohlenstoffatom einen Substituenten mit ausgeprägtem positiven oder negativen Charakter, so hört auch hier die Blausäureanlagerung wie bei den Anilverbindungen auf und das Auftreten von stereoisomeren Formen wird beobachtet, d. h. also die so veränderten Oxime und Hydrazone sind asymmetrisch; als Beispiele hierfür mögen erwähnt werden: die Chlorglyoxime, die Oximätherbernsteinsäuren, die Amidoxime, Hydroxamsäuren, die Osazone.

Charakteristisch und bezeichnend ist das Verhalten der Anilverbindungen, der Oxime, und Hydrazone der Zuckerarten gegen Blausäure. Während die Anilderivate Blausäure leicht zu fixiren vermögen, sind die Oxime und Hydrazone dieser Zuckerarten gegen dieselbe indifferent. Es tritt also hier die Thatsache recht auffallend hervor, welche wir schon in unserer früheren Mittheilung erwähnt haben, dass Asymmetrie bei Oximen und Hydrazonen viel leichter eintritt als bei Anilkörpern. Es genügen hier schon die vielen Hydroxyle des Zuckermoleküls, um das Stickstoffatom asymmetrisch zu gestalten.

Als experimentellen Beleg für die vorhergehenden Auseinandersetzungen wollen wir von den seit unserer letzten Abhandlung von Schülern ausgeführten Arbeiten zunächst zwei folgen lassen.

R. Strauss: Ueber die Anilide und Toluide der Glycosen<sup>3)</sup>.

Kondensationsproducte der Glycosen mit Anilin und *p*-Toluidin stellte bereits H. Schiff<sup>4)</sup> dar; er erhielt sie indess nicht krystallisirt, sondern als glasartige, sehr leicht zersetzliche Massen, und er gab

<sup>1)</sup> Bourgeois und Dambmann, diese Berichte 26, 2856.

<sup>2)</sup> Dunston und Dymond, Chem.-Ztg. 17, 563.

<sup>3)</sup> Inauguraldissertation Basel 1894.

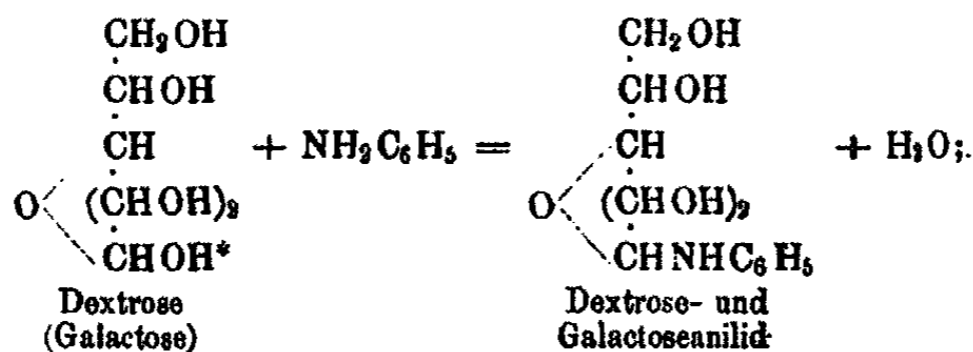
<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 140, 123.

dem Glycosanilid die Formel  $C_6H_7 \left\{ \begin{array}{l} NC_6H_5 \\ (OH)_5 \end{array} \right\}^1$ , ohne übrigens hierfür einen Beweis beizubringen. Die kurz darauf von Sachsse<sup>2)</sup> dargestellten Verbindungen von Milchzucker mit Anilin erwiesen sich nach den Untersuchungen von Sorokin<sup>3)</sup> als Gemenge von Milchzucker und Lactoseanilid.

Sorokin hat nun auch die Einwirkungsproducte von Anilin und *p*-Toluidin auf die Glycosen von Neuem einer Untersuchung unterworfen und es gelang ihm, durch das Arbeiten in alkoholischen Lösungen, die hierher gehörigen Verbindungen in krystallisirter Form zu erhalten und ihre Eigenschaften an reinen chemischen Individuen zu studiren. Was nun die Bildungsweise und die Constitution dieser Verbindungen betrifft, so nahm H. Schiff an, dass Bildung und Zusammensetzung den übrigen von ihm dargestellten Kondensationsproducten von Aldehyden mit Anilin entsprächen. Der Aldehydsauerstoff der Glycose träte mit den beiden Wasserstoffatomen der Amidogruppe des betreffenden Amins als Wasser aus unter Neubildung einer tertiären Base mit doppelter Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff.

Diese Ansicht über Bildungsweise und Constitution des Dextroseanilids und der analog zusammengesetzten Körper wird nun von Sorokin nicht getheilt. Unter Zugrundelegung der besonders von Tollens vertheidigten Lactonformel für die Glycosen ist Sorokin der Anschauung, dass bei der Einwirkung von Anilin das für die Glycosen charakterische Hydroxyl substituirt werde. Er nimmt an, dass das in nachstehenden Formeln durch \* bezeichnete Hydroxyl einen anderen Charakter besitzen müsse wie die übrigen vier Hydroxyle, nämlich einen mehr sauren als alkoholischen, weil es in Verbindung steht mit einem Kohlenstoffatom, das andererseits an lactonartig gebundenem Sauerstoff haftet.

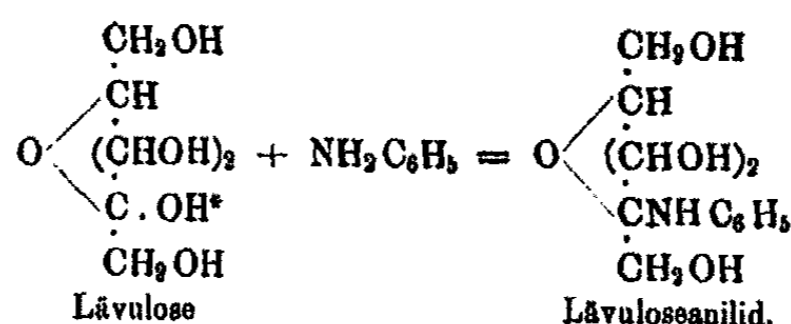
Die Anilide und Toluide der Glycosen entstünden dann in folgender Weise:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 154, 30.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 4, 834.

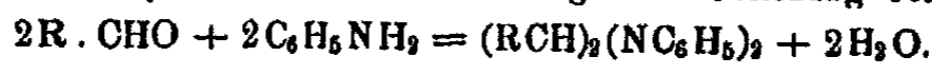
<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 87, 304.



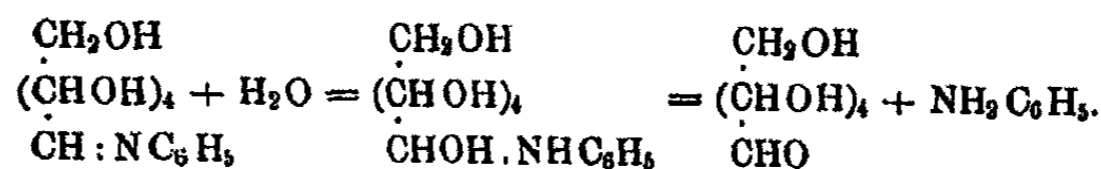
Die Substitution des Lactonsauerstoffs durch die Anilgruppe verwirft Sorokin einerseits, »weil diese Voraussetzung mit einigen Thatsachen hinsichtlich der Wirkung von Anilin auf Lactone <sup>1)</sup> nicht übereinstimmt«, andererseits weil sonst die Saccharose, die zwei solche Gruppen enthält, mit zwei Molekülen Anilin reagiren müsste, was nicht der Fall ist. Die Annahme der Lactonformel drängt somit Sorokin dazu, die Substitution des Hydroxyls durch die Anilidogruppe ( $\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$ ) anzunehmen.

Zur Verwerfung der von H. Schiff aufgestellten Formel glaubt sich Sorokin auch noch durch Schiff's eigene Angabe über die Constitution der von ihm dargestellten Basen berechtigt. In seiner Abhandlung bemerkt Sorokin (S. 315):

»Schiff's eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass mit den meisten Aldehyden Anilin nach der folgenden Gleichung reagire«:



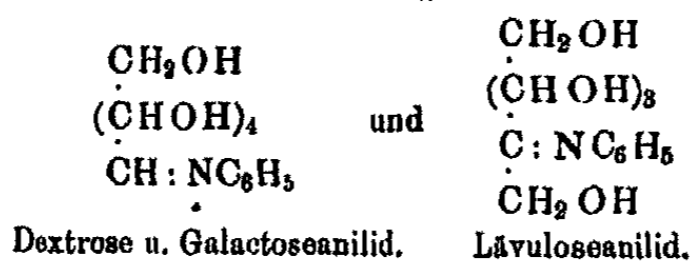
Wenn nun Sorokin Recht hatte, dann dürften diese Basen keine Blausäure anlagern, während im umgekehrten Falle, wenn sie eigentliche Anilverbindungen (Schiff'sche Basen) waren, die in unserem Laboratorium als charakteristisch für solche Basen gefundene Blausäureanlagerung auch hier statthaben musste. Einige von Sorokin bereits angegebene Reactionen deuteten nun thatsächlich auf eine Analogie mit den Schiff'schen Basen hin. Das Dextroseanilid zerfällt, wie die gewöhnlichen Anilverbindungen, mit Säuren in Dextrose und Anilin. Dabei können wir eine in erster Linie sich vollziehende Anlagerung von Wasser und dann eine Spaltung in die Componenten annehmen:



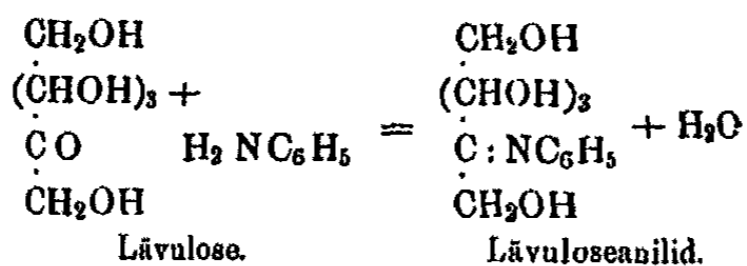
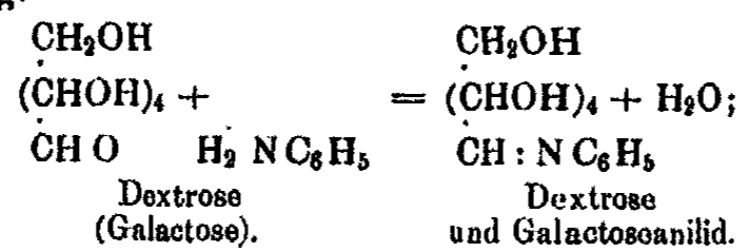
Aus der abgespaltenen Glycose bildet sich dann Lävulinsäure. Bei der Einwirkung von Brom auf Dextroseanilid erhielt Sorokin Glycose und das symmetrische Tribromanilin; beim Anhydroformaldehydanilin, der einfachsten Schiff'schen Base, wurde bei einem Bromanlagerungsversuch ebenfalls das Tribromanilin erhalten. Ich

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 37, 318.

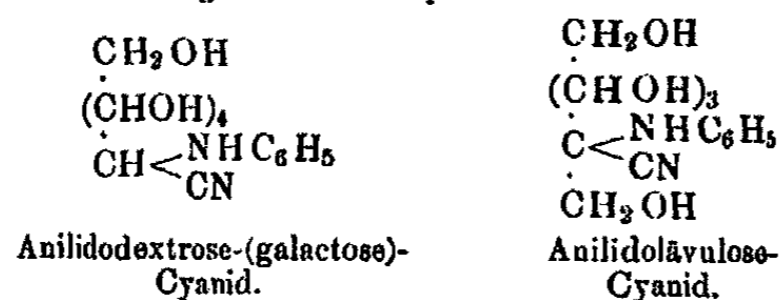
konnte die Anilide und Toluide der verschiedenen Glycosen nach den Methoden von Sorokin krystallisiert erhalten und bis auf einige Schmelzpunktdifferenzen dessen Angaben bestätigen. Bei der hierauf versuchten Anlagerung von Blausäure an die reinen Verbindungen ergab sich, dass die Anil- und Toluilverbindungen der Glycosen — ebenso wie die gewöhnlichen Anilverbindungen — befähigt sind, die Bestandtheile der Blausäure zu addiren und dabei in beständige Nitrile überzugehen. Sie haben daher eine doppelt gebundene Stickstoffkohlenstoffgruppe und nicht die von Sorokin angegebene Imidformel. Wir müssen ihnen daher folgende Strukturformeln zuertheilen:



Bildung:



Die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff wird durch anlagerungsfähige Agentien, wie die Blausäure, gelöst unter Bildung von beständigen Additionsproducten:



#### I. Darstellung der Blausäureadditionsproducte.

Nachdem die Bildung der Nitrile, sowie der aus diesen Nitrilen weiter dargestellten Verbindungen bei den verschiedenen Glycosen in ganz analoger Weise verläuft, beschränke ich mich hier auf die Anführung der eingeschlagenen Methoden und eine Uebersicht der dargestellten Verbindungen.

Die Herstellung der Cyanide wurde zum Theil durch Einwirkung verdünnter Blausäure auf eine wässrige Lösung des Anilids bei gewöhnlicher Temperatur, zum Theil durch Erwärmen des festen Anilids (bezw. Toluids) mit wässriger Blausäure auf ca. 40° C. in einer Druckflasche oder im geschlossenen Rohr vorgenommen.

Dextroseanilid wurde in Portionen von 15—20 g in soviel warmem Wasser gelöst, dass sich beim Erkalten kein oder nur wenig Anilid ausschied. Sobald die Lösung Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde sie in einem zu verschliessenden Präparatenglas mit überschüssiger wässriger Blausäure zusammengebracht und an einen kühlen Ort gestellt. Nach wenigen Stunden schieden sich aus der klaren Lösung an den Wänden des Glases nadelförmige Krystalle aus, die zu grossen Drusen sich vereinigten. Ueber Nacht war meist der ganze Inhalt in einen Krystallbrei verwandelt, der nun rasch abgesaugt und mit sehr verdünntem Alkohol nachgewaschen wurde. Die meisten der übrigen Verbindungen, besonders die Toluide, sind in kaltem Wasser schwer löslich, und man erhält nach dieser Methode leicht Gemische von unveränderter Base und Cyanid. Man erwärmt daher besser die Verbindungen in der Druckflasche oder im zugeschmolzenen Rohr mit überschüssiger, wässriger Blausäure. Nach beiden Methoden liessen sich die Nitrile in sehr reiner Form und in guter Ausbeute erhalten. Es sind durchweg gut krystallisierende Verbindungen, die in Wasser und gewöhnlichem Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme ziemlich leicht löslich, in Aether, Petroläther, Benzol, Chloroform etc. unlöslich sind. Sie zersetzen sich rasch beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt unter Entwicklung von Blausäure. Beim Erwärmen mit Alkalien, sogar schon mit Wasser, tritt Geruch nach Isonitril auf.

#### 1. Anilidodextrosecyanid

wird beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 166—168° C. erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{18}N_2O_5$ .

Procente: C 55.32, H 6.38, N 9.93.

Gef. » » 55.51, » 6.80, » 10.08.

#### 2. Toluidodextrosecyanid,

bildet blumenkohlähnliche Massen und schmilzt bei 128° C.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{20}N_2O_5$ .

Procente: C 56.75, H 6.75, N 9.45.

Gef. » » 56.50, » 6.98, » 9.66.

#### 3. Anilidogalaktosecyanid

schmilzt (aus Methylalkohol) bei 138° C.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{18}N_2O_5$ .

Procente: C 55.32, H 6.38, N 9.93.

Gef. » » 55.1, » 6.62, » 9.70

## 4. Toluidogalaktosecyanid

schmilzt (aus Alkohol) bei 145—146° C.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{20}N_2O_6$ .

Procente: C 56.75, H 6.75, N 9.45.

Gef. » » 56.50, » 6.90, » 9.28.

## 5. Anilidolävulosecyanid

schmilzt (aus Alkohol) bei 131° C.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{18}N_2O_6$ .

Procente: C 55.32, H 6.38, N 9.93.

Gef. » » 55.21, » 6.58, » 10.07.

## II. Einwirkung verseifender Agentien auf die Cyanide. — Darstellung der Phenylhydrazide der entsprechenden Säuren.

Während die Anlagerung von Blausäure an die Anilide und Toluide glatt verlief und eine gute Ausbeute an reinen Producten lieferte, bot die Isolirung eines analysirbaren Verseifungsproductes ungeahnte Schwierigkeiten.

Analog dem von Kiliani bei der Verseifung des Nitrils der Lävulosecarbonsäure<sup>1)</sup> angewandten Verfahren brachte ich zuerst 5—10 g des reinen Nitrils mit der doppelten Menge rauchender Salzsäure zusammen. Das Nitril löste sich ziemlich schnell auf und nach mehreren Stunden schieden sich Krystalle von Salmiak aus. Die Lösung, welche eine grüne Farbe angenommen hatte, wurde auf die verschiedenste Weise (Wegnahme der Salzsäure durch Bleicarbonat oder Silberoxyd, Neutralisation durch Ammoniak, Verdampfen zur Trockne und Extraction mit absolutem Alkohol u. s. f.) verarbeitet. Stets wurde zuletzt ein stark sauer reagirender Syrup erhalten, der auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Die wässrige Lösung wirkte auf Silber- und Kupferlösungen stark reducirend ein.

Es wurde nun versucht, unter Verzicht der Isolirung der erwarteten Säure ein Derivat derselben zu bekommen. E. Fischer war es bei derartigen Hydroxysäuren fast durchwegs gelungen, mit Phenylhydrazin schwer lösliche Hydrazide<sup>2)</sup> zu erhalten, die sich dann durch Barytwasser wieder in Phenylhydrazin und Säure spalten liessen. Nachdem ein Versuch, bei welchem wiederum Salzsäure als Verseifungsmittel angewandt worden war, zu keinem günstigen Resultat führte, wurden die Nitrile mit verdünnter Natronlauge (5 pCt. Natronlauge) verseift. Der intensive Geruch nach Isonitril beim Erwärmen des Nitrils mit Kali- oder Natronlauge liess zuerst dieses Verseifungsmittel als wenig geeignet erscheinen. Es zeigte sich indess, dass bei Anwendung von sehr verdünntem Alkali und in der Kälte fast nur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1914.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 2728.

Ammoniak auftrat. Wird dann die Lösung des Nitrils in Natronlauge nach einigen Stunden mit Essigsäure angesäuert und mit Phenylhydrazin erwärmt, so scheidet sich nach 10—15 Minuten ein voluminöser Körper ab, dessen Menge sich rasch vermehrt, sodass bald der ganze Inhalt des Schälchens in einen orangeröthen Brei verwandelt ist.

Mit Alkohol verrührt und durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, stellt das Reactionsproduct einen rein weissen Körper dar.

In dieser Weise verlief die Reaction bei allen Nitrilen. Die durch Verseifung derselben gebildete Säure setzt sich, durch die Essigsäure aus ihrem Natriumsalz freigemacht, mit dem Phenylhydrazin um und bildet das betreffende Hydrazid. Dem aus dem Anilidodextrosecyanid gebildeten Hydrazid käme demnach folgende Formel zu:



Die Analysenresultate stimmen auch durchwegs auf diese Formeln. Alle diese Hydrazide sind in Wasser unlöslich, zum Theil selbst in kochendem Alkohol schwer löslich. Als Mittel zum Umkrystallisiren konnte mit Erfolg fünfzigprocentige Essigsäure verwendet werden. Sie zeigen alle die von C. Bülow<sup>1)</sup> als charakteristisch für Säurehydrazide angegebene Reaction.

Bringt man eine geringe Menge des Hydrazids mit concentrirter reiner Schwefelsäure zusammen und fügt einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so entsteht eine rothviolette Färbung.

1. Anilidodextrosecarbonsäure-Phenylhydrazid,  
krystallisirt aus Essigsäure in laugen verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 210° C.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_3$ .  
Procente: C 58.31, H 6.40, N 10.74.  
Gef.       "       58.30,   " 6.52,   " 10.87.

2. Toluidodextrosecarbonsäure-Phenylhydrazid,  
bildet gestreckte, plattenförmige Kryställchen vom Schmelzpunkt 211 bis 212° C.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}_3$ .  
Procente: C 59.25, H 6.66, N 10.37.  
Gef.       "       59.11,   " 6.3,   " 10.48.

3. Anilidogalaktosecarbonsäure-Phenylhydrazid,  
schmilzt bei 203° C.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_3$ .  
Procente: C 58.31, H 6.40, N 10.74.  
Gef.       "       58.54,   " 6.85,   " 10.90.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 236, 195.

4. Toluidogalaktosecarbonsäure-Phenylhydrazid,  
Schmelzpunkt 206° C.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{27}N_3O_6$ .

Procente: C 59.25, H 6.66, N 10.37.

Gef. » » 59.05, » 6.92, » 10.44.

Es wurde nun weiter — aber leider vergeblich — versucht, diese Hydrazide nach den Angaben von E. Fischer wieder in ihre Componenten zu spalten. 4 g Hydrazid wurden mit 12 g krystallisirtem Baryt und 120 g Wasser 20 Minuten gekocht, die Lösung nach dem Erkalten ausgeäthert, der Ueberschuss von Baryt durch Schwefelsäure weggenommen (bis zur neutralen Reaction) und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Trockenrückstand wurde in starkem Alkohol gelöst. Aus der Lösung schieden sich langsam kleine Krystallwarzen aus, die sich leicht in warmem Wasser lösten. Die Lösung gab mit Schwefelsäure eine Fällung von Baryumsulfat. 0.2804 g lieferten beim Verbrennen 0.0833 g  $CO_3 Ba$ , entsprechend 20.4 pCt. Baryum. Die Formel für das Barytsalz der Anilidodextrosecarbonsäure verlangt jedoch nur 18.6 pCt. Baryum. Da nun für die übrigen Elemente durchweg zu niedrige Zahlen gefunden wurden, so lag die Vermuthung nahe, dass bei der Spaltung des Hydrazids nicht nur die Hydrazidogruppe, sondern zum Theil auch die benachbarte Anilidogruppe abgespalten wurde, sodass neben dem erwarteten Barytsalz auch das der Dextrosecarbonsäure vorhanden war, welches 23.3 pCt. Baryum verlangt. Es konnte auch die Anwesenheit von Anilin in der Lösung des Hydrazids in Barythydrat durch die Chlorkalkreaction nachgewiesen werden.

III. Ueber das Verhalten des Oxims, Hydrazons und Osazons  
der Dextrose zur Blausäure.

Anschliessend an die eben beschriebenen Versuche wurden auch die Verbindungen der Dextrose mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf ihr Verhalten gegen Blausäure geprüft.

Das Dextrosoxim stellte ich nach der jüngst von A. Wohl<sup>1)</sup> angegebenen Methode dar. Es zeigte den angegebenen Schmelzpunkt von 137° C.

Bringt man dieses Oxim mit absoluter Blausäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so tritt auch nach längerer Zeit nicht die geringste Veränderung ein. Auch durch Erwärmen mit Blausäure im geschlossenen Rohr auf 40° kann keine Veränderung des Oxims hervorgerufen werden. Der Körper schmilzt nach wie vor bei 137° C.

Das Hydrazon und Osazon der Dextrose stellte ich nach E. Fischer<sup>2)</sup> dar und behandelte sie in gleicher Weise wie das Dextrosoxim. Auch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 730.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 824 und 17, 579.



hier konnte auf keine Weise an diesen Verbindungen eine Veränderung bemerkt werden.

Es ergibt sich daher die in der Einleitung erwähnte Thatsache, dass die Häufung der Hydroxyle im Dextrose-molekül zwar nicht bei der Anilverbindung, wohl aber beim Hydrazon, Osazon und Oxim die Blausäureanlagerung verhindert.

#### Gustav Münch: Condensation von Aldol und Anilin.

Die Veranlassung zur Untersuchung der Schiff'schen Basen war die von W. v. Miller und J. Plöchl im Aldehydgrün angenommene Aldolanilinhydrogruppe, welcher eine doppelt gebundene Kohlenstoffstickstoffgruppe eigen war und deren Anlagerungsfähigkeit für  $\text{SH}_2$  die Bildung des Aldehydgrüns ermöglichte. Es war daher das Nächstliegende von den Anilverbindungen, zuerst das Aldolanilincondensationsproduct auf seine Anlagerungsfähigkeit zu prüfen. Hierbei ergaben sich aber durch das auch beim Aldehydgrün constatirte mangelhafte Krystallisationsvermögen der entstehenden Verbindungen solche Schwierigkeiten, dass diese zuerst ins Auge gefasste Untersuchung durch die einer ganzen Reihe anderer Anilverbindungen überholt wurde. Das soll nun nachgeholt werden:

#### Condensation von Aldol und Anilin.

Frisch fractionirtes Anilin wurde in Aether gelöst und die moleculare Menge Aldol ebenfalls in ätherischer Lösung unter Kühlung langsam zutropfen gelassen. Die Lösung ist anfangs fast farblos, erst nach einigen Tagen wird sie gelb. Die Wasserabscheidung tritt in der Kälte allmählich ein, rascher bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade. Die vom Wasser getrennte ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des letzteren das Aldolanilin als ein schwach rothgelb gefärbtes Oel, das beim Stehen immer dunkler und zäher wird, aber nicht krystallisirt.

Das so dargestellte Product lagert Blausäure an. Mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, liefert es Chinaldin. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid entsteht Benzanilid.

Um das Reactionsproduct zu reinigen, wurde es in Alkohol gelöst, die Lösung in kleinen Mengen in Wasser von niedriger Temperatur gegossen, worauf sich ein weisser, amorpher Körper sehr fein vertheilt ausschied. Durch heftiges Schütteln tritt ein Zusammenballen des Niederschlages ein und derselbe lässt sich nun leicht abfiltriren.

Der Niederschlag färbt sich beim Trocknen erst gelb, dann braun. Er wurde zuerst im Vacuum über Schwefelsäure, dann im Liebig'schen Trockenrohr bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

So gereinigt zeigte die Substanz einen Schmp. von 73—75°. Um ein analysirbares Product zu erhalten, wurde in absolutem Aether gelöst, die Lösung mit trockenem Petroleumäther versetzt, worauf eine Fällung von harzigen Producten erfolgte, hierauf filtrirt und der Aether im Vacuum über Schwefelsäure entfernt. Es hinterblieb ein röthlich gefärbtes Oel, das allmählich in eine sehr zähe, amorphe Masse überging und schliesslich zu einem bräunlichen, durchsichtigen Glase erstarrte.

Die Analyse des so gereinigten Productes ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}NO$ .

Procente: C 73.62, H 7.81, N 8.58.

Gef. » » 73.44, » 8.13, » 8.26.

Es liegt somit die tertiäre Base vor von der Formel:



#### Anlagerung von Blausäure.

Aldolanilin in Aether gelöst, unter Kühlung mit Blausäure versetzt, gab ein ziemlich dunkel gefärbtes Reactionsproduct. Nach dem Verjagen des Aethers und der überschüssigen Blausäure bleibt ein dunkles Oel zurück, das beim Erhitzen im Proberöhrchen lebhaft Blausäure entwickelt. Das erhaltene Nitril ist indess nicht rein, es enthält noch grössere Mengen unveränderten Aldolanilins.

Am besten gelingt die Darstellung des Nitrils in statu nascendi.

Anilin in Aether gelöst wird mit überschüssiger Blausäure versetzt und die ätherische Lösung des Aldols unter Kühlung zutropfen gelassen. Es wird dann noch einige Tage stehen gelassen und der Aether und die überschüssige Blausäure durch einen kräftigen Luftstrom verjagt. Das Nitril resultirt hier in vorzüglicher Ausbeute als dickes, grüngelbes Oel, das löslich ist in Alkohol, Aether, Benzol, dagegen unlöslich in Wasser.

Zur Reinigung wurde es wiederholt mit Wasser gewaschen, dann im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen, bis es nicht mehr an Gewicht abnahm. Fest wurde es nicht.

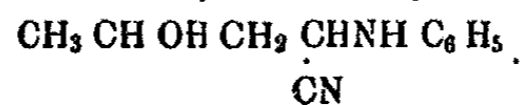
Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{14}N_2O$ .

Procente: C 69.47, H 7.36, N 14.67.

Gef. » » 68.84, » 7.66, » 15.51, 15.07.

Hier liegt also das  $\alpha$ -Phenylamido- $\gamma$ -Oxyvaleriansäurenitril vor:



#### Verseifung des Nitrils.

Das in statu nascendi hergestellte Nitril wurde in der fünffachen Menge trockenen Aethers gelöst und in die Lösung ein langsamer

Strom trockener Salzsäure geleitet, worauf sich alsbald salzsaures Nitril als amorphe, äusserst zähe, schmierige Masse ausschied. Sobald die Lösung mit Salzsäure gesättigt war, wurde der Aether abgegossen, das salzsaure Nitril nochmals mit Aether nachgewaschen und sodann tropfenweise mit concentrirter Salzsäure versetzt, bis es zu einer festen Masse erstarrte.

Durch weiteren Zusatz von concentrirter Salzsäure und Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur erhält man eine gelb gefärbte, krystallinische Masse, in der sich unter dem Mikroskop deutlich Krystalle von Salmiak wahrnehmen liessen.

Auf Thonteller gestrichen wird das Product fast rein weiss. Von der trockenen Substanz löste sich ein beträchtlicher Theil in Wasser, der nicht gelöste Theil ballte sich beim Schütteln zu Klumpen zusammen.

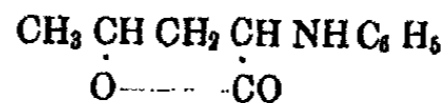
Von demselben wurde nun abfiltrirt und die Lösung tropfenweise mit Ammoniak versetzt, wobei ein weisser, krystallinischer Niederschlag entstand, welcher abfiltrirt und so lange mit Wasser ausgewaschen wurde, bis das Waschwasser mit salpetersaurem Silber keine Reaction auf Salzsäure mehr gab. Beim Auswaschen ging wieder ein Theil des Niederschlags in Lösung. Der ausgewaschene Niederschlag wird beim Trocknen allmählich etwas gelblich, verändert sich aber dann nicht mehr. Die trockene Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 59°, ist in Aether, Alkohol, Benzol verdünnter Salzsäure leicht löslich und geht beim Erwärmen mit Wasser in eine ölige Masse über, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Aus Aether krystallisirt dieselbe in Nadeln. Beim Erwärmen über den Schmelzpunkt tritt tiefgende Zersetzung ein, wobei sich der Geruch nach Isonitril bemerkbar macht.

Analyse: Ber.  $C_{11}H_{13}O_2N$ .

Procente: C 69.11, H 6.74, N 7.33.

Gef. \* \* 69.09, » 7.08, » 7.64.

Analyse und Verhalten der Substanz gegen Natronlauge weisen darauf hin, dass hier das Lacton der  $\alpha$ -Phenylamido- $\gamma$ -oxyvaleriansäure vorliegt.



Ueberführung des Lactons in die entsprechende Säure.

5 g Lacton wurden in einem Stöpselglase mit 40 ccm 20procentiger Natronlauge übergossen. Nach 6 Stunden war, ausser einer geringen Menge von harzigen Bestandtheilen, alles gelöst. Durch Verdünnen mit Wasser und vorsichtigen Zusatz von Essigsäure findet noch weitere Harzabscheidung statt. Das Filtrat hiervon wurde nunmehr mit concentrirter Essigsäure neutralisirt.

Es schieden sich aus der schwach braun gefärbten Lösung erst vereinzelt — auf Zusatz von überschüssiger Essigsäure reichlicher — kleine warzenförmige Krystalle aus. Nach zwei Tagen war die Ausscheidung beendet. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und auf Thonteller getrocknet.

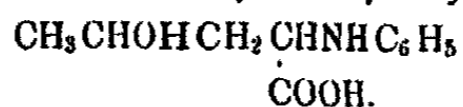
Die Substanz löst sich äusserst schwer in Wasser, leicht in kohlsaurem Natron und reagirt stark sauer. Sie bleibt beim Liegen an der Luft unverändert und schmilzt unter Zersetzung bei 143°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{15}NO_3$ .

Procente: C 63.15, H 7.17, N 6.69.

Gef. » 63.04, » 7.45, » 6.87.

Es liegt also hier die  $\alpha$ -Phenylamido- $\gamma$ -Oxyvaleriansäure vor.

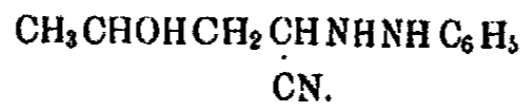


#### Condensation von Aldol und Phenylhydrazin.

Aldol und Phenylhydrazin wurden in Aether gelöst in molecularen Mengen zusammengebracht, wobei eine geringe Temperaturerhöhung eintrat. Wasserabscheidung erfolgte erst bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach dem Verjagen des Aethers blieb ein röthlich gefärbtes Oel, das bis jetzt weder krystallisirt noch fest erhalten werden konnte. Es ist löslich in Alkohol, Benzol, Petroleumäther.

#### Darstellung des Nitrils.

Phenylhydrazin wurde mit überschüssiger Blausäure versetzt und Aldol in Aether gelöst zutropfen gelassen. Nach zwei Tagen wird die Lösung in eine Schaalē gegossen, die überschüssige Blausäure und der Aether durch einen kräftigen Luftstrom verjagt und so ein grünlich gefärbtes dickes Oel erhalten, das beim Erhitzen im Proberröhrchen lebhaft Blausäure entwickelte. Bis jetzt konnte dasselbe nicht krystallisirt erhalten werden. Es ist löslich in Aether, Alkohol, Benzol, unlöslich in Wasser. Ein zur Analyse brauchbares Product herzustellen, wollte mir nicht gelingen. Die Verseifung bestätigte indess die Annahme, dass das gesuchte Nitril vorliegt von der Form



#### Verseifung des Nitrils.

Bringt man das Nitril mit wenig concentrirter Salzsäure zusammen, so löst es sich vollständig auf, nach einiger Zeit tritt Salmiakabscheidung ein und verdünnt man nun mit Wasser, so findet eine bedeutende Harzabscheidung statt. Die klare Lösung wird abgegossen und einige Tage stehen gelassen, dann von einem etwa entstehenden Niederschlag filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Es wurde auf diese Weise eine geringe Menge eines aus Aether in Krusten krystal-

lisirenden Körpers erhalten, doch ist die Ausbeute an demselben eine äusserst geringe.

Eine bessere Ausbeute erhielt ich auf folgende Weise:

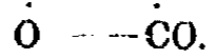
Das salzsaure Salz des Nitrils wird mit concentrirter Salzsäure angerührt, bis es zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt und dann noch etwas concentrirte Salzsäure zugesetzt. Nach zwei bis drei Stunden ist die Verseifung vollendet. Das Reactionsproduct wird nun mit Wasser versetzt, worin es sich fast vollständig löst, nur geringe Mengen harzartiger Bestandtheile scheiden sich aus, von denen abfiltrirt und dann die klare Lösung mit Aether ausgeschüttelt wird. Zuerst nimmt der Aether eine ölige Masse auf, welche bis jetzt nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte; ist dieselbe zum grössten Theil aus der Lösung entfernt, so erhält man durch weiteres Ausschütteln mit Aether ein weisses, bei schnellem Verdunsten des Aethers in Krusten, bei langsamem Verdunsten in glänzenden Blättchen krystallisirendes Product, das durch wiederholtes Umkrystallisiren und vorsichtiges Waschen mit Aether gereinigt werden kann. Das Product, welches anfangs rein weiss ist, färbt sich bald grüngelb und schmilzt bei 113°. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{14}N_2O_2$ .

Procente: C 64.07, H 6.79, N 13.59.

Gef. » » 63.90, » 7.23, » 13.77.

Da das Product keine saure Reaction zeigt, auch in Natronlauge sich schwer löst, so ist man berechtigt anzunehmen, dass auch hier ein Lacton vorliegt von der Formel  $CH_3CHCH_2CHNHNH C_6H_5$ .



Die Ueberführung in Säure wollte bis jetzt nicht gelingen.

#### 244. W. v. Miller und J. Plöchl: Ueber stereoisomere Anilverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. k. techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Wenn schon die Zahl der stereoisomeren Oxime und Hydrazone eine beschränkte ist, so darf man sich nicht wundern, dass es trotz eifrigsten Suchens von Seite der verschiedensten Forscher bisher nicht gelungen ist, stereoisomere Formen von Anilverbindungen, deren Existenz an noch subtilere Bedingungen geknüpft ist, aufzufinden. Wie aus der vorstehenden Mittheilung ersichtlich ist, wird Asymmetrie bei Anhydrobasen der gewöhnlichen Amine nur dann eintreten, wenn die

am doppelt gebundenen Kohlenstoff befindlichen Substituenten sehr active Gruppen repräsentiren; da ferner hierzu noch die Frage der Existenzfähigkeit der zweiten raumisomeren Form kommt, so darf man geradezu von einem glücklichen Zufall reden, dass die nach Hantzsch-Werner's Theorie zu erwartende, von uns auf Grund unserer Beobachtungen wiederholt befürwortete<sup>1)</sup> Stereoisomerie bei Anilverbindungen eine experimentelle Bestätigung gefunden hat.

In der That ist es vor einiger Zeit gelungen, ein Beispiel von Raumisomerie bei genannter Körperklasse zu constatiren. Dieser Fund dürfte um so bedeutungsvoller sein, als hierdurch die der Hantzsch'schen Theorie gegenüber stehende von V. Meyer, welche bekanntlich Stereoisomerie bei Anilverbindungen undenkbar erscheinen lässt, und dem in den raumisomeren Oximen und Hydrazonen gleichsam exponirten Wasserstoffatom eine bevorzugte Rolle anweist, endgiltig beseitigt erscheint.

Bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Anilin erhielten wir, wie früher angegeben<sup>2)</sup>, vornehmlich zwei Körper, das einfache ölige Aethylidenanilin, welches Blausäure anlagert, und eine krystallisirte secundäre Base, welche nach Reactionen und Moleculargewichtsbestimmung die Zusammensetzung eines doppelten Aethylidenanilins besitzt, das keine Blausäure anlagert. Neben diesen zwei wohlcharakterisirten Verbindungen ist es Eckstein einmal auch gelungen, eine dritte krystallisirte Base von viel niedrigerem Schmelzpunkt zu isoliren, deren geringe Menge indess zu einer genaueren Untersuchung nicht ausreichte. Als wir Hrn. Eibner die Versuche Eckstein's wiederholen liessen, stellte sich heraus, dass unter geeigneten Bedingungen neben dem Aethylidenanilin vom Schmp. 126° in geringerer Menge eine isomere Base vom Schmp. 85—86° entstand, die ebenfalls keine Blausäure anlagerte.

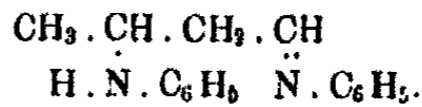
Da letztere in Alkohol viel leichter löslich ist als die Base vom Schmp. 126°, so war sie in den Mutterlaugen gut zu fassen. Sie kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroläther, worin die andere Base sehr schwer löslich ist, leicht rein erhalten werden.

Wiederholte Analysen der neuen Base von verschiedenen Darstellungen lassen keinen Zweifel, dass sie die empirische Zusammensetzung eines Aethylidenanilins besitzt. Acetyl-, Benzoyl- und Nitrosoderivate beweisen ihren secundären Charakter, und Moleculargewichtsbestimmungen, nach Beckmann's Methode ausgeführt, ergaben die gleiche Moleculargröße wie für die Base vom Schmp. 126°. In letztere kann sie durch geeignete Behandlung leicht übergeführt werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2025.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2031.

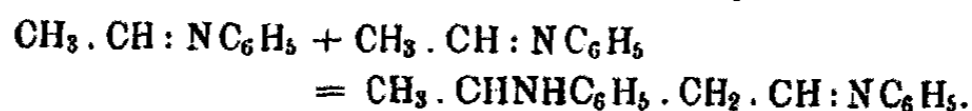
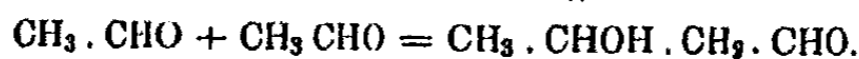
Für das bimoleculare Aethylidenanilin von Eckstein haben wir<sup>1)</sup> bereits folgende Constitutionsformel als wahrscheinlichsten Ausdruck seines ganzen Verhaltens angenommen:



Für die Aufstellung dieser Formel waren folgende Gründe maassgebend:

1. Dieselbe verwandelt sich in saurer Lösung unter Abspaltung von Anilin in Chinaldin.  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{H} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{H} \quad \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  geht über in  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$  und dies in:  $\text{C}_{10}\text{H}_9 \cdot \text{N} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2$ .

2. Die einfachen Schiff'schen Basen zeigen ihrem chemischen Verhalten nach so viel Aehnlichkeit mit den Aldehyden (Anlagerungsfähigkeit für  $\text{SH}_2$ ;  $\text{CyH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{Na}$ ), dass man auch berechtigt ist, die Condensation von zwei Molekülen der einfachen Aethylidenbase sich so vorzustellen, wie die Aldolbildung aus zwei Molekülen Aldehyd.



3. Bei der Oxydation dieser Base erhielt Hr. Eckstein<sup>2)</sup> Anilidoessigsäure neben Essigsäure. Hierdurch erscheint die allenfalls noch in Betracht kommende Formel:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , wobei der Eingriff in den Benzolkern erfolgt sein müsste, ausgeschlossen, da in diesem Fall die Bildung von Acetantranilsäure zu erwarten gewesen wäre.

Gegen die Annahme einer derartigen Condensation von zwei Molekülen einfacher Base spricht ferner der Umstand, dass die entsprechende Orthotoluidin-Verbindung mit Leichtigkeit in der oben angeführten Weise chinaldinisirt.

4. Das Acetylderivat des dimolecularen Aethylidenanilins nimmt Brom auf.

Ausser den oben erwähnten zwei Formeln kann man zwar noch ein paar andere construiren, dieselben lassen sich indessen mit den Eigenschaften der Base schlechterdings nicht in Einklang bringen.

Da nun die neue Base vom Schmelzpunkt  $85-86^\circ$  bei gleicher Zusammensetzung, gleicher Moleculargrösse ebenfalls secundären Charakter wie die Base vom Schmp.  $126^\circ$  besitzt, da sie wie diese leicht unter Abspaltung von Anilin in Chinaldin übergeht, da sie ferner von der Base  $126^\circ$  chemisch ebenso sicher verschieden wie sie damit isomer ist, und diese chemische Verschiedenheit auch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2021.

<sup>2)</sup> Eckstein, Inauguraldissertation, Basel 1893.

in den Derivaten noch erhalten bleibt, da sie endlich durch geeignete Mittel in die Base vom Schmp.  $126^{\circ}$  übergeführt werden kann, so muss man die Isomerie der beiden Anilverbindungen nach dem heutigen Stand der Wissenschaft als eine stereochemische auffassen, d. i. die dritte Valenz des Stickstoffs der Anilgruppe ist im einen Fall nach der einen, im andern nach der entgegengesetzten Richtung hin von der Ebene der beiden anderen Valenzen abgelenkt.

Welche Configuration nun einer jeden der beiden stereoisomeren Anilverbindungen zukommt, können wir nicht entscheiden, da wir hierfür noch zu wenig Anhaltspunkte haben.

Im Nachstehenden lassen wir eine kurze Beschreibung über Darstellung und Eigenschaften der neuen Base sowie ihrer Derivate durch Hrn. Dr. Eibner folgen, dem wir für seine eifrige Unterstützung unsern wärmsten Dank aussprechen.

Al. Eibner: Ueber das isomere Aethylidenanilin vom Schmp.  $85.5^{\circ}$ .

Wenn man das Aethylidenanilin vom Schmp.  $126^{\circ}$  darstellt durch Zusammenbringen der wässrigen Lösungen von Anilin und Acetaldehyd, so entsteht als Nebenproduct eine neue Base.

Man bringt zu einer Lösung von 1 Mol. Anilin in der nöthigen Menge Wasser 1 Mol. Acetaldehyd, verdünnt mit dem 20fachen Volumen Wassers unter Umschütteln und lässt 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit hat sich ein zähes, hellgelbes, mit Krystallen durchsetztes Oel abgeschieden, welches vom Wasser befreit, in wenig warmem Alkohol gelöst und dem Verdunsten überlassen wird. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation und in einigen Stunden erhält man eine nahezu feste Masse. Dieselbe besteht aus einem Gemenge von Eckstein'scher und der neuen Base und wird durch Absaugen und Decken mit Alkohol von noch anhaftendem Oel befreit.

Aus diesem kann noch eine beträchtliche Menge der erwähnten Verbindung gewonnen werden.

Um die beiden Basen zu trennen, benützt man ihre verschiedene Löslichkeit in kaltem Alkohol. Das fein zerriebene Krystallpulver wird mit kaltem Alkohol wiederholt geschüttelt und die Lösungen verdunsten gelassen. Der Rückstand besteht fast ausschliesslich aus der neuen Base. Die ihr noch anhaftenden geringen Mengen der hochschmelzenden Base entfernt man durch Behandeln des trockenen Pulvers mit einem Gemenge aus  $\frac{2}{3}$  Vol. Petroläther und  $\frac{1}{3}$  Vol. Aether in gelinder Wärme, wobei nur die Eckstein'sche Base ungelöst zurückbleibt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man den neuen Körper in sehr dünnen, langen, seideglänzenden und büschelförmig gruppirten Nadeln, während die hochschmelzende Base sich in kurzen, dicken, rhomboëdrischen Krystallen darstellt. Von



diesen war im Verdunstungsrückstande unter dem Mikroskop nichts mehr zu bemerken.

Die neue Base bildet mit Aether, Petroläther, Benzol und Chloroform leicht übersättigte Lösungen, welche keine schönen Krystallisationen liefern. Am vortheilhaftesten krystallisirt man aus warmem Alkohol um. Die Base schmilzt bei 85,5°.

Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften beider Basen.

Base von Eckstein.	Neue Base.
Kurze, dicke, glasglänzende Krystalle des hexagonalen Systems mit rhomboëdrischen Flächen.	Sehr lange, dünne, seideglänzende Nadeln.
Schmelzpunkt 126°.	Schmelzpunkt 85,5°.
In Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, in Petroläther unlöslich.	In Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht, in kaltem Alkohol ziemlich leicht, in Petroläther mässig löslich.
In einem Gemisch von $\frac{2}{3}$ Vol. Petroläther $\frac{1}{3}$ Vol. Aether unlöslich.	Im gleichen Gemische in der Wärme löslich.
Unelektrisch.	In trockenem Zustande beim Reiben elektrisch.
Analysen der Verbindung von Schmp. 85,5°. Ber. f. $(C_6H_5N:CH.CH_3)_2$	
Procente: C 80,62, H 7,57, N 11,795.	
Gef. » » 80,50, 80,50, » 7,67, 7,28, » 11,74, 11,79.	
Moleculargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktniedrigung.	
Substanz I. 0,9353. Depression: I. 0,214.	
» II. 1,7119. » II. 0,385.	
A <sub>1</sub> 0,229. M <sub>1</sub> 214, gef. M 217.	
A <sub>2</sub> 0,226. M <sub>2</sub> 217, ber. M 238.	

Der Körper besitzt also die empirische Zusammensetzung der Base von Eckstein.

Wie diese, bildet er mit salpetriger Säure ein Nitrosoprodukt, das sich aber von dem der Eckstein'schen Basis im Schmelzpunkt unterscheidet, im Uebrigen aber noch nicht genügend untersucht ist.

Umwandlung der niedrig schmelzenden in die Eckstein'sche Base.

1. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt im geschlossenen Rohre.

Das Resultat mehrerer Versuche ist folgendes:

Bei 100° bleibt die Base nach 1- bis 3stündigem Erhitzen zum grössten Theile unverändert.

Zwischen 120 und 130° erfolgt die Umwandlung nach 3 Stunden vollständiger, doch tritt hier schon als Nebenreaction Chinaldisirung auf. Beim Erhitzen über 150° überwiegt letztere und ist die Ausbeute an Umwandlungsproduct nur mehr gering.

a) 3stündiges Erhitzen auf 100°. Das Reactionsproduct stellt eine fast farblose Masse von der Consistenz dicken Leimes dar. Die alkoholische Lösung erstarrt beim Verdunsten bald zu einem Krystallkuchen.

Unter dem Mikroskop erkeunt man die langen Nadeln der unveränderten Base, welchen nur vereinzelte der hochschmelzenden beigemischt sind.

Die Reinigung in oben angegebener Weise mit Aether-Petroläther durchgeführt, ergiebt noch  $\frac{4}{6}$  der angewendeten Menge der Base vom Schmp. 85.5°.

b) 3stündiges Erhitzen im Rohre auf 120—130° liefert ein leicht flüssiges, stark nach Chinaldin riechendes Oel, welches mit Chlorkalk die Anilinreaction giebt. Versetzt man das Oel mit kaltem Alkohol und lässt unter öfterem Reiben mit einem Glasstabe einige Stunden stehen, so bilden sich derbe, kubische Krystalle, welche sich im Verlauf eines Tages beträchtlich vermehren. Sie lösen sich in warmem Alkohol schwer. Die aus der Lösung ausgefallenen Krystalle zeigen unter dem Mikroskop nur die Formen der Eckstein'schen Base und besitzen den Schmelzpunkt 126°.

c) Erhitzen im Rohr auf 195°. Bei dieser Temperatur überwiegt die Chinaldisirung bereits derart, dass es nur mit vieler Mühe gelang, einige Krystalle zu erhalten, welche durch die Form und den Schmelzpunkt als die der Eckstein'schen Base erkannt werden konnten.

Versuche, die Base 85.5° in absolut alkoholischer und Toluollösung umzuwandeln, führten zu keinem besseren Resultate, als das Erhitzen ohne Lösungsmittel.

## 2. Umwandlung durch Jod.

Dieselbe erfolgt schon bei Anwendung ganz geringer Mengen von Jod in absolut ätherischen Lösungen. Sie ist unvollständig in der Kälte und bei kurzer Dauer der Einwirkung des Jods, vollständig bei  $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen der Lösung im Wasserbade und langem Verdunstenlassen des Aethers.

Diese Umwandlungsart lieferte die beste Ausbeute an hochschmelzender Base.

Zu einer Lösung der Base 85.5° in absolutem Aether wird eine geringe Menge ätherischer Jodlösung gegeben. Die Farbe des Jods verschwindet dabei nicht. Nach  $\frac{1}{2}$ stündigem gelinden Erwärmen lässt man den Aether verdunsten. Der Rückstand stellt eine gelb-

braune, amorphe Masse dar, in welche sich zahlreiche, glitzernde, derbe Krystalle befinden. Durch Anrühren mit kaltem Alkohol erfolgt eine starke, krystallinische Ausscheidung; nach kurzer Zeit ist die ganze Masse erstarrt. Man reinigt durch Absaugen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Unter dem Mikroskop bemerkt man neben den gut ausgebildeten Krystallen der hochschmelzenden Base nur mehr vereinzelt lange Nadeln des Ausgangsmaterials. Die weitere Reinigung erfolgt in früher angegebener Weise. Die Ausbeute an Umlagerungsproduct beträgt ca. 60 pCt.

Wendet man viel Jod an, so erhält man braune, in Aether unlösliche Schmierer, aus welchen kein krystallisirtes Product zu erhalten ist.

### 3. Umwandlung durch gasförmige Salzsäure.

Leitet man in die absolut ätherische Lösung der niedrig schmelzenden Base unter Eiskühlung  $\frac{1}{4}$  Stunde lang Salzsäuregas, lässt eine Stunde stehen und zersetzt dann das ausgeschiedene Salz durch Soda, so erhält man nach dem Auflösen der ausgefallenen, schmierigen Base in heissem Alkohol eine reichliche Krystallisation von Eckstein'scher Base. Die Ausbeute ist befriedigend.

Bei kürzerer Einwirkung der Salzsäure bleibt viel Ausgangsmaterial unverändert.

### 4. Umwandlung durch Benzoylirung.

Bei Anwendung der Methode von Schotten-Baumann erhält man neben einer geringen Menge von Benzanilid (Schmp.  $163^{\circ}$ ) zwei Producte, welche sich durch die Krystallform und den Schmelzpunkt deutlich unterscheiden: Die rautenförmigen, im Zustande höchster Reinheit breiten, ausserordentlich dünnen, beiderseitig zugespitzten Tafeln des Benzoylproductes der Eckstein'schen Base vom Schmelzpunkt  $218^{\circ}$  und kleinere, gerade abgeschnittene Prismen eines Körpers vom Schmelzpunkt  $186^{\circ}$ , welcher das Benzoylproduct der unveränderten Base darstellt.

Die nach Zugabe der berechneten Menge von Benzoylchlorid erhaltene, getrocknete benzolische Lösung scheid beim Verdunsten eine reichliche Krystallisation ab. Durch Anreiben mit wenig kaltem Alkohol erhält man eine weisse Masse, welche durch Absaugen und Waschen mit Alkohol gereinigt wird.

Die Trennung der drei Körper geschieht durch fractionirte Krystallisation. Der in Alkohol unlösliche Antheil besteht aus dem Benzoylproducte der Base von Eckstein. Durch öfteres Umkrystallisiren wird dasselbe rein erhalten und besitzt dann den Schmelzpunkt  $218^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $(C_6H_5N:CHCH_3.C_6H_5N.CO C_6H_5CH.CH_3)$ .

Procente: N 8.18.

Gef. » » 8.58.

Aus den ersten Mutterlaugen krystallisirt der neue Körper neben einer geringen Menge von Benzanilid aus. Jener ist schwerer löslich als dieses und wird durch öfteres Umkrystallisiren in Form schön ausgebildeter, rechteckiger Tafeln rein erhalten. Der Schmelzpunkt ist  $186^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $(C_6H_5N:CHCH_3.C_6H_5N.CO C_6H_5CH.CH_3)$ .

Procente: C 8.18, H 80.70, N 6.4.

Gef. » » 8.09, » 80.88, » 6.73.

Die Umwandlung der niedrig schmelzenden Base hat hier nur theilweise stattgefunden.

Das Auftreten des niedriger schmelzenden Benzoylproductes der neuen Base zeigt, dass die Verschiedenheiten der Eigenschaften beider Körper auch in den Derivaten erhalten bleiben.

Nicht umlagernde Agentien, wie Essigsäureanhydrid, haben auch hier nur Derivate der Base vom Schmelzpunkte  $85.5^\circ$  geliefert.

#### 5. Acetylrung.

Versetzt man die Base in absolut ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid, lässt 2 Tage in der Kälte stehen, verdunstet den Aether und das Anhydrid, mischt mit Wasser, löst in Aether, trocknet die Lösung und verdunstet dieselbe im Vacuum über Schwefelsäure, so erhält man einen amorphen, bernstein-gelben Körper, welcher nicht krystallisirt zu erhalten ist, während das Acetylderivat der hochschmelzenden Basis leicht in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt  $188^\circ$  zu gewinnen ist.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_5N:CHCH_3.C_6H_5N.COCH_3.CHCH_3)$ .

Procente: C 77.14, H 7.14, N 10.00.

Gef. » » 77.40, » 7.93, » 10.02.

Der Analyse nach scheint dieser Körper in der That das Acetyl-derivat der Basis vom Schmelzpunkte  $85.5^\circ$  zu sein.

Ausser in der vorstehend beschriebenen Weise gelingt die Darstellung der neueren Base auch noch, wenn man statt freien Anilins dessen Salze anwendet.

#### 1. Salzsäures Anilin und Acetaldehyd.

Zur Vermeidung der Bildung der Schultz'schen Base<sup>1)</sup> wurde ein Ueberschuss von Aldehyd vermieden und das Reactionsproduct rasch verarbeitet. Die Condensation erfolgte in wässriger Lösung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2600; 25, 2072.

Das Reactionsproduct bestand aus  $\frac{2}{3}$  Eckstein'scher und  $\frac{1}{3}$  neuer Base.

Auch bei Anwendung einer beträchtlichen Menge freier Salzsäure wurde noch letztere, wenn auch in geringerer Menge, gewonnen.

### 2. Essigsäures Anilin und Acetaldehyd.

Bei Zugabe von Acetaldehyd zu einer mit Wasser verdünnten Lösung von essigsäurem Anilin erfolgt sofort die Ausscheidung einer weissen, schmierigen Masse, welche sich beim Schütteln zu Klumpen zusammenballte. Durch Lösen in Alkohol und Verdunstenlassen erhält man eine Krystallmasse, welche neben Eckstein'scher Base die neue Verbindung in grosser Menge erhält. Es scheint dies die beste Methode zur Darstellung derselben zu sein.

Ein Blausäure anlagerndes Product wurde nicht gefunden.

### 3. Schwefelsäures Anilin und Acetaldehyd.

Bei Anwendung von wässrigen Lösungen erhält man auch hier beide Isomere, das niedrig schmelzende jedoch in weit geringerer Menge, als bei den früheren Versuchen.

Eine Methode, die labile Base als alleiniges Reactionsproduct zu erhalten, ist noch nicht aufgefunden.

## 245. R. Anschütz und H. Pauly: Ueber den Abbau des Dioxobernsteinsäureesters zu Oxomalonsäureester und Oxalester durch Abspaltung von Kohlenoxyd.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Bei der Darstellung des Dioxobernsteinsäureesters aus dioxyweinsäurem Natrium, Alkohol und gasförmiger Salzsäure erhielten wir nie die theoretische Ausbeute an Ester; stets blieb nach dem Abdestilliren unter stark vermindertem Druck eine syrupöse Masse zurück. Erhitzt man dieselbe höher, so tritt unter Sinken des Thermometers eine Zersetzung ein, und im Destillat findet sich mehr oder weniger Oxomalonsäureester vor, während der Rückstand bei nicht zu weit gegangener Zersetzung nach Oxalester riecht. Unter vielleicht 20 Darstellungen trat zweimal diese Zersetzung, die sich stets gegen das Ende der Destillation bemerklich macht, schon am Anfang derselben ein und statt Dioxobernsteinsäureester wurde und zwar in ansehnlicher Menge nur Oxomalonsäureester erhalten, dessen Auftreten offenbar auf eine Zersetzung zunächst entstandenen Dioxobernsteinsäure-

esters zurückzuführen war. Wir stellten daher eine ganze Reihe von Versuchen unter Anwendung von reinem Dioxobernsteinsäureester an, um die geeignetsten Bedingungen zur Umwandlung in den auf anderem Wege immerhin umständlich erhältlichen Oxomalonsäureester zu ermitteln.

Am glattesten verlief die Zersetzung, als wir 25 g reinen Dioxobernsteinsäureester mit 5 ccm des durch Erhitzen zersetzten, schwarzbraunen, theerigen Rückstandes einer anderen Darstellung versetzten und unter 12 mm Druck in einem 125° warmen Paraffinbad langsam erhitzen. Im Gegensatz zu der dunkelgelben Farbe des Dioxobernsteinsäureesters zeigte das Destillat eine blass grünlichgelbe Farbe. Bei der Rectification wurden 18 g reiner Oxomalonsäureester, bei 92–94° unter 12 mm destillierend, erhalten und Spuren von Oxalester.

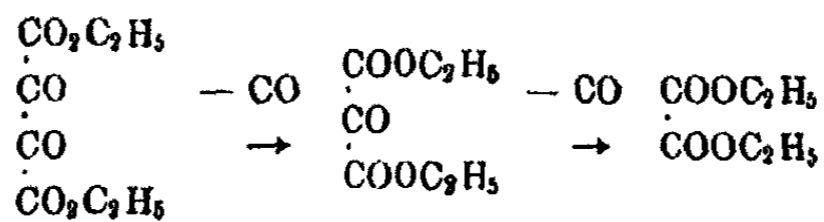
Weniger befriedigend verliefen die Versuche, reinen Dioxobernsteinsäureester durch Erhitzen für sich unter gewöhnlichem Druck zu zersetzen. Je 10 g Dioxobernsteinsäureester wurden 2–3 Stunden im Metallbad auf 280–290° erhitzt. Der orangefarbene Ester färbte sich bald dunkel und es begann eine ruhige Gasentwicklung. Ausser einem stechend riechenden Gase spaltete sich Kohlenoxyd in grosser Menge ab, das mit blassbläulicher Flamme verbrennend, Kohlendioxyd lieferte und aus Palladiumchlorür metallisches Palladium abschied. Das Destillat bestand aus 5 g eines Gemisches von Oxomalonsäureester mit wenig Oxalester. Der von dem einen von uns in Gemeinschaft mit E. Parlato entdeckte Oxomalonsäureester<sup>1)</sup> ist gekennzeichnet durch den Uebergang in den bei 57° schmelzenden von Conrad und Brückner beschriebenen Mesoxalsäureester oder Dioxy-malonsäureester<sup>2)</sup>, der beim Erhitzen auf 40° Wasser abspaltet, um sich in den Oxomalonsäureester zurückzuverwandeln.

Das Auftreten von Oxalester bei der Zersetzung des Dioxobernsteinsäureesters war offenbar auf einen Zerfall des zunächst entstandenen Oxomalonsäureesters zurückzuführen. Der wiederholt ausgeführte Versuch mit reinem Oxomalonsäureester bewies diese Annahme. Beim Erhitzen von je 10 g Oxomalonsäureester auf 180° begann eine ruhige Kohlenoxydentwicklung, nach deren Beendigung unter 12 mm Druck 4–5 g fast reiner Oxalester überdestillirte. Etwa die Hälfte des Oxomalonsäureesters hatte sich in eine dunkel gefärbte theerartige Masse verwandelt.

Am Schlusse einer von dem einen von uns in Gemeinschaft mit E. Parlato veröffentlichten Mittheilung waren Dioxobernsteinsäureester, Oxomalonsäureester und Oxallessigester als die Anfangsglieder einer homologen Reihe von Substanzen aufgefasst, bei denen die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3614.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3000.

Carbonylgruppe die Homologie bedingt. Die vorliegende Abhandlung enthält den Abbau dieser Reihe durch Abspaltung von Kohlenoxyd in der Hitze:



Ob bei diesen Reactionen die mit Oxäthyl verbundene Carbonylgruppe oder eine mittelständige Carbonylgruppe austritt, müssen weitere Versuche zeigen. Auf den ersten Blick scheint das letztere das Wahrscheinlichere zu sein, aber wenn man sich daran erinnert, dass man unter geeigneten Bedingungen aus Oxalester Kohlenoxyd abspalten und Kohlensäureester gewinnen kann, so regen sich Zweifel, die sich wohl experimentell lösen lassen.

Uebrigens sind Oxomalonsäureester und Oxalester nicht die einzigen fassbaren, bei der Zersetzung des Dioxobernsteinsäureesters durch Hitze entstehenden Producte. So lässt sich noch ein unter 13 mm Druck bei 155—160° siedender, dickflüssiger, farbloser Ester herausarbeiten, der eine feste, in Alkohol schwer lösliche Säure liefert, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Aehnliche Erscheinungen, wie die oben beschriebenen beobachtete W. Wislicenus<sup>1)</sup> bei der Destillation von Oxaleessigester und verwandten Verbindungen unter gewöhnlichem Druck.

#### 246. S. Surawicz: Zur Kenntniss der physikalischen Eigenschaften der wasserfreien und wasserhaltigen Verbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. H. Landolt.)

Es ist bereits lange bekannt, dass die Hydratisation mehrere physikalische und chemische Veränderungen herbeiführt. Die wasserhaltigen Verbindungen zeigen stets ein kleineres spec. Gewicht, eine geringere Härte und zersetzen sich durch Säuren verhältnissmässig leichter, als die wasserfreien.<sup>2)</sup> Dass die Krystallwasseraufnahme oder Abgabe mit einer Aenderung der Form des Körpers verknüpft ist, darauf machten zuerst Laurent (1848) und Nordenskjöld (1874) aufmerksam. Die morphologische Verschiedenheit der wasser-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 792.

<sup>2)</sup> Lemberg, Z. d. D. Geolog. Ges. (1885) 1006—1007.

freien und wasserhaltigen Verbindungen einerseits, sowie die der Verbindungen mit verschiedenem Krystallwassergehalt unter einander ist heutzutage an unzähligen Beispielen constatirt, dennoch eine allgemeine durch Hydratisation bedingte krystallographische Gesetzmässigkeit ist bis jetzt noch nirgends verzeichnet worden. Thatsächlich lässt sich vorläufig eine solche bei denjenigen Verbindungen, die in mehreren wasserhaltigen Krystallformen vorkommen, kaum constatiren. Zwar ist von Lehmann<sup>1)</sup> die Meinung ausgesprochen worden, dass »Salze mit verschiedenem Krystallwassergehalt ( $\text{FeCl}_2, \text{CoCl}_2$ ) im Verhältniss physikalischer Morphotropie stehen, doch gilt dies nicht in allen Fällen im strengen Sinne.« Selbat Rinne, der in neuerer Zeit die Veränderungen der Zeolithe durch Entwässerung studirte, indem er ganze Krystalle bis zum Trübwerden erhitzte, dann durch Eintauchen in Oel durchsichtig machte und nun im polarisirten Lichte beobachtete, deutete das Resultat seiner Untersuchungen folgenderweise: »Die Entwässerung der mimetischen Krystalle stellt einen Pseudomorphosenprozess dar. Die Entwässerungsproducte besitzen oft diejenige höhere Symmetrie, welche durch die Zwillingsbildung gleichsam nur nachgeahmt wird.«<sup>2)</sup> Die Frage nach der morphologischen Verschiedenheit der wasserfreien und wasserhaltigen Krystalle wird von ihm hiermit nur insofern berührt, als sie in Zusammenhang mit der Mimesie steht.

Vergleicht man aber die bis jetzt bekannten wasserfreien und wasserhaltigen Verbindungen mit einander,<sup>3)</sup> so stösst man auf die auffallende Thatsache, dass die ersteren einem Krystallsysteme entweder von höherer Symmetrie oder aber — was seltener der Fall ist — von gleicher, wie die Hydrate, angehören. Die folgende Tabelle, deren Angaben hauptsächlich den Werken: Gmelin-Kraut (Handb. der anorg. Chemie, 1872—1880), Rammelsberg (Handb. d. krystallograph. Chem., 1882, und Chem. Abhandl. 1838—1888), Graham-Otto (Ausf. Lehrb. d. Chem., I.<sup>111</sup> 1893) etc. entnommen worden, bestätigt das Gesagte.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. (1887) I., 17.

<sup>2)</sup> Sitzungsber. d. K. pr. Akad. d. Wiss. (1890) 1163. Auszug in Groth's Zeitschr. f. Kryst. u. Min. (1893) 412—415.

<sup>3)</sup> S. Thugutt machte mich freundlichst auf die hier anzuführende Stelle seiner Magisterschrift (Mineralchemische Studien. Z. f. anorg. Chem. (1892) 2, 68) aufmerksam, als das Resultat der folgenden Tabelle ihm mitgetheilt wurde. Thugutt äusserte sich gelegentlich eines künstlichen Natronnephelinhydrats folgenderweise: »Die Deutung desselben als Natronnephelinhydrat erscheint gar nicht unwahrscheinlich. Die Verschiedenheit der Krystallform spricht noch nicht dagegen. Der Uebergang von einer höheren zu niedrigerer Symmetrie durch stattgefundene Wasseraufnahme allein ist eine nicht so selten beobachtete Erscheinung.«



	Formel	System
Kochsalz	NaCl	regulär
Wasserhaltiges Kochsalz	NaCl . 2 H <sub>2</sub> O	monoklin
Natriumbromid	NaBr	regulär
Wasserhaltiges Natriumbromid	NaBr . 2 H <sub>2</sub> O	monoklin
Natriumjodid	NaJ	regulär
Wasserhaltiges Natriumjodid	NaJ . 2 H <sub>2</sub> O	monoklin
Lithiumchlorid	LiCl	regulär
Wasserhaltiges Lithiumchlorid	LiCl . 2 H <sub>2</sub> O	tetragonal
Chlorcalcium	CaCl <sub>2</sub>	regulär
Wasserhaltiges Chlorcalcium	CaCl <sub>2</sub> . 6 H <sub>2</sub> O	tetragonal
Eisenchlorür	FeCl <sub>2</sub>	hexagonal
Wasserhaltiges Eisenchlorür	FeCl <sub>2</sub> . 4 H <sub>2</sub> O	monoklin
Zinnchlorür	SnCl <sub>2</sub>	tetragonal
Wasserhaltiges Zinnchlorür	SnCl <sub>2</sub> . 2 H <sub>2</sub> O	monoklin
Aluminiumfluorid	Al <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	hexagonal
Fluellit	Al <sub>2</sub> F <sub>6</sub> . 2 H <sub>2</sub> O	rhombisch
Eisenchlorid	Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	hexagonal
Wasserhaltiges Eisenchlorid	Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> . 6 H <sub>2</sub> O	rhombisch
Zirkoniumfluorid	ZrF <sub>4</sub>	hexagonal
Wasserhaltiges Zirkoniumfluorid	ZrF <sub>4</sub> . 3 H <sub>2</sub> O	triklin
Bromsaures Natrium	NaBrO <sub>3</sub>	regulär
Wasserhaltiges bromsaures Natrium	NaBrO <sub>3</sub> . H <sub>2</sub> O	tetragonal (?) <sup>1)</sup>
Jodsaures Kalium	KJO <sub>3</sub>	regulär
Wasserhaltiges jodsaures Kalium	KJO <sub>3</sub> . 3 H <sub>2</sub> O	rhombisch
Chlorsaures Lithium	LiClO <sub>3</sub>	regulär
Wasserhaltiges chlorsaures Lithium	LiClO <sub>3</sub> . 1/2 H <sub>2</sub> O	tetragonal (?) <sup>2)</sup>
Ueberjodsaures Natrium	NaJO <sub>4</sub>	tetragonal
Wasserhalt. überjodsaures Natrium	NaJO <sub>4</sub> . 3 H <sub>2</sub> O	hexagonal
Platinchloridammoniak	PtCl <sub>4</sub> . 4 NH <sub>3</sub>	regulär
Wasserhalt. Platinchloridammoniak	PtCl <sub>4</sub> . 4 NH <sub>3</sub> . H <sub>2</sub> O	(amorph)
Palladiumchlorürammoniak	PdCl <sub>2</sub> . 2 NH <sub>3</sub>	regulär
Wasserh. Palladiumchlorürammoniak	PdCl <sub>2</sub> . 2 NH <sub>3</sub> . H <sub>2</sub> O	tetragonal
Chlorzinkkalium	2 KCl . ZnCl <sub>2</sub>	rhombisch
Wasserhaltiges Chlorzinkkalium	2 KCl . ZnCl <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O (?)	triklin
Chlorthalliumammonium	3 NH <sub>4</sub> Cl . TiCl <sub>3</sub>	regulär
Wasserhalt. Chlorthalliumammonium	3 NH <sub>4</sub> Cl . TiCl <sub>3</sub> . 2 H <sub>2</sub> O	rhombisch
Baryumzinnfluorid	BaSnF <sub>6</sub>	hexagonal
Wasserhaltiges Baryumzinnfluorid	BaSnF <sub>6</sub> . 3 H <sub>2</sub> O	monoklin
Calciumoxyd	CaO	regulär
Calciumhydroxyd	Ca(OH) <sub>2</sub>	(amorph)
Strontiumoxyd	SrO	regulär
Strontiumhydroxyd	Sr(OH) <sub>2</sub>	tetragonal

<sup>1)</sup> Vierseitige Nadeln.

<sup>2)</sup> Prismatische Säulen.

	Formel	System
Baryumoxyd	BaO	regulär
Baryumhydroxyd	Ba(OH) <sub>2</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	tetragonal
Periklas	MgO	regulär
Bruoit	Mg(OH) <sub>2</sub>	tetragonal
Manganosit	MnO	regulär
Pyrochroit	Mn(OH) <sub>2</sub>	(blättrig?)
Zinkoxyd	ZnO	tetragonal
Zinkhydroxyd	Zn(OH) <sub>2</sub>	rhombisch
Bunsenit	NiO	regulär
Nickelhydroxyd	Ni(OH) <sub>2</sub>	(amorph)
Eisenglanz	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	tetragonal
Göthit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	rhombisch
Braunit	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	tetragonal
Manganit	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	rhombisch
Korund	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hexagonal
Diaspor	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	rhombisch
Hydrargillit	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	monoklin
Baryumnitrat	Ba N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	regulär
Wasserhaltiges Baryumnitrat	Ba N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	hexagonal
Strontiumnitrat	Sr N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	regulär
Wasserhaltiges Strontiumnitrat	Sr N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	monoklin
Roseocobaltnitrat	Co <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>18</sub> · 10 NH <sub>3</sub>	tetragonal
Wasserhaltiges Roseocobaltnitrat	Co <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>18</sub> · 10 NH <sub>3</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	monoklin
Zinkblende	ZnS	regulär
Wasserhaltige Zinkblende	ZnS · 1/2 H <sub>2</sub> O	rhombisch
Magnesit	MgCO <sub>3</sub>	hexagonal
Wasserhaltiger Magnesit	MgCO <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	rhombisch
Wasserhaltiges Magnesiumcarbonat	MgCO <sub>3</sub> · 4 od. 5 H <sub>2</sub> O	monoklin
Nickelcarbonat	NiCO <sub>3</sub>	hexagonal
Wasserhaltiges Nickelcarbonat	NiCO <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	monoklin
Zinkspath	ZnCO <sub>3</sub>	hexagonal
Wasserhaltiger Zinkspath	5 ZnCO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	(amorph)
Lithiumsulfat	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	hexagonal
Wasserhaltiges Lithiumsulfat	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	monoklin
Anhydrit	CaSO <sub>4</sub>	rhombisch
Gyps	CaSO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	monoklin
Natriumselenat	Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	rhombisch
Wasserhaltiges Natriumselenat	Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	monoklin
Kupfersulfat	CuSO <sub>4</sub>	rhombisch
Wasserhaltiges Kupfersulfat	CuSO <sub>4</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	monoklin
Wasserhaltiges Kupfersulfat	CuSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	triklin
Kaliumlithiumsulfat	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	hexagonal
Wasserhaltiges Kaliumlithiumsulfat	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O)	monoklin
Wolframsaures Cadmium	CdWO <sub>4</sub>	rhombisch
Wasserhalt. wolframsaures Cadmium	CdWO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	(amorph)

	Formel	System
Quarz (Tridymit)	$\text{SiO}_2$	{ hexagonal (od. triklin)
Opal	$\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(amorph)
Phosphorigsaurer Ammoniak	$\text{NH}_4\text{HPO}_3$	rhombisch
Wasserh. phosphorigsaur. Ammoniak	$\text{NH}_4\text{HPO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	monoklin
Haidingerit	$\text{CaHAsO}_4$	rhombisch
Pharmakolith	$\text{CaHAsO}_4 \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$	monoklin
Wapplerit	$\text{CaHAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	triklin
Unterphosphorigsaurer Baryum	$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	rhombisch
Wasserh. unterphosphorigs. Baryum	$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	monoklin
Oxalsäure <sup>1)</sup>	$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	rhombisch
Wasserhaltige Oxalsäure	$\text{C}_2\text{C}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	monoklin
Traubensaures Natrium	$\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{Na}_2$	rhombisch
Wasserhalt. traubensaures Natrium	$\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	monoklin
Maleinsäureanhydrid	$(\text{C}_2\text{O}_2\text{H})_2 \cdot \text{O}$	rhombisch
Maleinsäure <sup>2)</sup>	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	monoklin
Benzoësäureanhydrid	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$	rhombisch
Benzoësäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	monoklin
Willemitt	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	hexagonal
Kieselzinkerz	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	rhombisch
Mejonit	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	hexagonal
Zoisit <sup>3)</sup>	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	rhombisch
Thenardit	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	rhombisch
Wasserhaltiger Thenardit	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	»
Wasserhaltiges Natriumsulfat	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	monoklin
Kaliumtellurbromid	$2\text{KBr} \cdot \text{TeBr}_4$	rhombisch
Wasserhaltiges Kaliumtellurbromid	$2\text{KBr} \cdot \text{TeBr}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	»
Saures schwefligsaures Kali	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	monoklin
Wasserh. saures schwefligsaures Kali	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	»
Rubidiumplatinnitrit	$\text{Rb}_2\text{PtN}_4\text{O}_8$	monoklin
Wasserhaltiges Rubidiumplatinnitrit	$\text{Rb}_2\text{PtN}_4\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	»

<sup>1)</sup> Rechts- und Linksweinsäure ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ) ist monoklin, die wasserhaltige Traubensäure ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) triklin. Infolge ihrer bekannten structar-chemischen Verschiedenheit dürfen dieselben als eine Bestätigung der krystallographischen Gesetzmässigkeit der wasserfreien und wasserhaltigen Verbindungen nicht gelten.

<sup>2)</sup> Ob die in dieser Tabelle herrschende Gesetzmässigkeit sich auf organische Verbindungen, wie Säurehydrate und Säureanhydride übertragen wird, ist kaum zu erwarten. Bei der Phtalsäure und Bernsteinsäure gehört das Anhydrid und das Hydrat einem und demselben (rhombischen) Systeme an.

<sup>3)</sup> Der empirischen Zusammensetzung nach kann Zoisit dem Mejonit wohl an die Seite gestellt werden. Dieselben müssen aber wahrscheinlich eine von einander ganz verschiedene molecular-chemische Structur haben. Darauf hin weist das grössere spec. Gewicht des wasserhaltigen Zoisits dem wasserfreien Mejonit gegenüber.

	Formel	System
Saures oxalsaures Thallium	$C_2O_4HTl$	monoklin
Wasserh. saures oxalsaures Thallium	$C_2O_4HTl \cdot \frac{1}{2}H_2O$	"
Traubensäure	$C_4H_6O_6$	triklin
Wasserhaltige Traubensäure	$C_4H_6O_6 \cdot H_2O$	"
Salpeters. Ammonplatinammoniak	$PtN_2O_6 \cdot 4NH_3$	monoklin
Wasserhalt. salpeters. Ammonplatinammoniak	$PtN_2O_6 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$	"
Schwefels. Natron-Lithion	$NaLiSO_4$	hexagonal
Wasserh. schwefels. Natron-Lithion	$\{Li_2SO_4 \cdot 3H_2O$ $\{ + n(Na_2SO_4 \cdot 3H_2O)$	"
Wolframsaures Kalium	$K_7W_6O_{24}$	triklin (?)
Wasserhalt. wolframsaures Kalium	$K_7W_6O_{24} \cdot H_2O$	{ triklin und monoklin
Pyrophosphorsaures Thallium	$Tl_4P_2O_7$	monoklin
Wasserh. pyrophosphors. Thallium	$Tl_4P_2O_7 \cdot 2H_2O$	"
Cholsäure	$C_{24}H_{40}O_5$	rhombisch
Wasserhaltige Cholsäure <sup>1)</sup>	$C_{24}H_{40}O_5 \cdot H_2O$	"

Aus der Tabelle geht hervor, dass die wasserfreien Verbindungen meistens einem Krystallsysteme von höherer Symmetrie, als die wasserhaltigen, angehören. Die Hydratisation bedingt demnach eine Verminderung der krystallographischen Symmetrie, folglich auch eine wesentliche Veränderung der thermischen, optischen und mehrerer anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Zu den letzteren gehören unter anderen: Verminderung des spezifischen Gewichts und Härte, grösseres spezifisches Volum, wie es aus den unten <sup>2)</sup> an-

<sup>1)</sup> Nun gibt es noch eine ganze Anzahl Verbindungen, die in wasserhaltigem und wasserfreiem Zustande in Krystallformen vorkommen, wie z. B. borsaures Natrium, unterschwefligsaures Strontium, Jodsäure, Bleioxyd, Aluminiumchlorid, Thalliumchlorid, schwefelsaures Eisenoxyd, kieselensaures Eisenoxydul, salpetersaures Platin-Kaliumnitrit u. s. w. Leider können ihre Krystallsysteme nicht mit Sicherheit angegeben werden. ( $NaBO_2$ -sechseitige Säulen (?),  $NaBO_2 \cdot 8H_2O$ -monoklin;  $SrS_2O_3$ -rhomboidale Krystalle (?),  $SrS_2O_3 \cdot 8H_2O$ -monoklin,  $PbO$ -rhombisch,  $Pb(OH)_2$ -vierseitige Prismen (?) u. s. w.)

<sup>2)</sup> Da das spec. Gewicht der wasserhaltigen Verbindungen kleiner, das Moleculargewicht grösser ist, als das der wasserfreien, so muss das spec. Volum, als Quotient aus Molecular- und spec. Gewicht bei den wasserhaltigen Krystallen stets grösser sein, als bei den wasserfreien. Die Differenz ergibt das vom Krystallwasser eingenommene Volum. Dividirt man dieselbe durch die Anzahl der Moleküle Krystallwasser, so bekommen wir das Volum je

geführten Zahlen ersichtlich ist. Die vollständige Entwässerung der Krystalle muss demnach die krystallographische Symmetrie da,

eines Mol. Krystallwasser. Die ersteren sind in der folgenden Tabelle in ganzen Zahlen, die letzteren in Decimalbrüchen angegeben.

	Volum					Spec. Gewicht		
	des Hydrates	der wasserfreien Verbindung	des Krystallwassers (Differenz)	von je 1 Mol. H <sub>2</sub> O im Mittel	Contraction (für je 1 Mol. H <sub>2</sub> O im Mittel)	der wasserfreien Verbindung	des Hydrates	Berechnet unter der Annahme, das Volum von 1 Mol. H <sub>2</sub> O betrage 14.
NaBr + 2H <sub>2</sub> O . . . . .	64	33	31	15.5	4.1	3.079	2.165	2.2
NaJ + 2H <sub>2</sub> O . . . . .	76	43	33	16.5	3.1	3.45	2.448	2.5
BaCl <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O . . . . .	80	56	24	12	7.6	3.7	3.052	3.0
CaCl <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O . . . . .	136	51	85	14.1	5.5	2.16	1.612	1.6
BaBr <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O . . . . .	91	70	21	10.5	9.1	4.23	3.674	3.4
SrBr <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O . . . . .	151	63	88	14.7	4.9	3.895	2.358	2.4
BaJ <sub>2</sub> + 7H <sub>2</sub> O . . . . .	141	80	61	8.7	10.9	4.917	3.672	2.9
FeCl <sub>3</sub> + 4H <sub>2</sub> O . . . . .	105	50	55	14	5.6	2.528	1.9572	1.9
BaO . H <sub>2</sub> O . . . . .	38	27	11	11	8.6	3.456	4.495	4.2
Ba(OH) <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> O . . . . .	190	38	152	19	0.6	4.495	1.656	2.0
SrO . H <sub>2</sub> O . . . . .	33	22	11	11	8.6	4.75	3.625	3.4
Sr(OH) <sub>2</sub> + 8H <sub>2</sub> O . . . . .	190	33	152	19.6	—	3.625	1.396	1.8
MgO . H <sub>2</sub> O . . . . .	24	11	13	13	6.6	3.75	2.4	2.3
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O . . . . .	41	34	7	7	12.6	4.7	4.335	3.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O . . . . .	42	32	10	10	9.6	5.169	4.2	3.9
SrN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + 6H <sub>2</sub> O . . . . .	134	74	60	10	9.6	2.857	2.113	1.8
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 10H <sub>2</sub> O . . . . .	196	44	152	15.2	4.4	2.407	1.456	1.5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 12H <sub>2</sub> O	282	95	187	15.6	4	2.563	1.633	1.7
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 10H <sub>2</sub> O . . . . .	234	60	174	17.4	2.2	2.681	1.455	1.7
CaSO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O . . . . .	78	44	34	17	2.6	3.102	2.2	2.4
FeSO <sub>4</sub> + 7H <sub>2</sub> O . . . . .	148	54	94	13.4	6.2	2.841	1.884	1.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O . . . . .	35	25	10	10	9.6	4	3.4	3.1
CuSO <sub>4</sub> + 5H <sub>2</sub> O . . . . .	109	44	65	13	6.6	3.53	2.280	2.2
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O . . . . .	69	57	12	12	7.6	3.9	3.5	3.4

Aus der Tabelle folgt, dass das spec. Volumen eines Moleküls Krystallwasser bei verschiedenen Verbindungen innerhalb gewisser Grenzen schwankt. Da das normale Volum je eines Moleküls Krystallwassers (im festen Zustande) 19.64 betragen muss ( $\frac{18}{0.9117}$  bei 0° C. und 760 mm B.), so findet bei der Hydratisation eine stärkere oder schwächere Contraction statt, je nach der chemischen Beschaffenheit der wasserfreien Verbindung, die demgemäss von Substanz zu Substanz variirt. Bei den angeführten Verbindungen ist die Contraction im Minimum beim Strontium- und Baryumhydroxyd, im Maximum beim Manganoxyd, dessen Krystallwasser das kleinste spec. Volum 7 hat. (Uebrigens darf diese Zahl 7 die Bedeutung eines Minimums nicht beanspruchen.)

wo es möglich ist, erhöhen<sup>1)</sup>. Die morphotrope Function des Krystallwassers ist also bei den wasserfreien Verbindungen eine derartige, dass sie die Symmetrie der letzteren vermindert. Bemerkenswerth ist jedenfalls die gleiche Symmetrieveränderung, die einige wasserfreie isomorphe Krystallformen ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaJ}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) durch eine und dieselbe Anzahl Krystallwasser erfahren. Diese gleiche Veränderung deutet vielleicht auf einen innigeren Isomorphismus der wasserfreien Verbindungen hin. Den Elementen Cl, Br und J kommt also eine gleiche morphotrope (richtiger symmetrotrope) Function zu in Bezug auf (die wasserfreien und wasserhaltigen) Natriumsalze; sie sind mit einander isomorphotrop (isosymmetrotrop). Isomorphotrop sind ferner Al und Fe in den Oxyden, Na und Li sind dagegen in den Chloriden anisomorphotrop.

Im neu erschienenen 1. Bd., Abth. I von Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie (1893, 368) sind Beispiele angegeben, wo das durchschnittliche Volum je 1 Molekül Krystallwasser zwischen 13.1 und 15.8 liegt, woraus der Schluss gemacht wird: »In keinem Falle findet man das Volum der Verbindung gleich der Summe der Volume, welche das Salz und das Wasser im festen Zustande unverbunden einnehmen.« Beim Vergleich der spec. Volume wasserfreier und wasserhaltiger Salze findet man thatsächlich nur Contraction. Vergleichen wir aber wasserhaltige Salze unter einander, so findet man zuweilen auch Dilatation. Das spec. Volum von  $\text{CoSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (spec. Gew. 2.591) hat, 21. Es sind also Fälle möglich, wo Dilatation stattfindet. Bei den wasserhaltigen Strontium- und Baryumhydroxyden nähert sich das Volum der wasserhaltigen Verbindung der Summa der Volumina der Bestandtheile. Betrüge das durchschnittliche Volum je eines Moleküls Krystallwasser 13.1 bis 15.8, so hätten wir ein sicheres Mittel an der Hand, aus dem bekannten spec. Gew. der wasserfreien Verbindung das der wasserhaltigen zu bestimmen. Man würde dann zum spec. Volum der ersteren das Product aus der Anzahl Krystallwasser auf etwa 14 hinzuzaddiren und nun den Quotienten aus dem Moleculargewicht der wasserhaltigen Verbindung und dieser Summe bestimmen. In der Tabelle sind die auf diese Weise berechneten spec. Gewichte der wasserhaltigen Krystalle angegeben worden. Die Abweichungen von den thatsächlichen spec. Gewichten sind in vielen Fällen sehr bedeutend. (Dieselben müssen da am grössten sein, wo 1) das Volum des Krystallwassers viel kleiner oder grösser als 14, 2) das Moleculargewicht der wasserfreien Verbindung ein kleines und 3) die Anzahl der Krystallwasser dagegen eine grosse ist.)

<sup>1)</sup> Gehört ein Mineral oder eine chemische Verbindung im wasserhaltigen Zustande dem regulären System an, so finden wir gewöhnlich ihre wasserfreien Krystallformen weder in der Natur, noch unter den künstlichen Laboratoriumsproducten. Beispiele hierfür: Analcim, bromsaures Magnesium, -Zink, -Nickel und -Cobalt, Alaune, vanadinsaures Natrium, phosphorsaures Natrium-Fluornatrium, Natriumsulf- und Natriumselenantimoniat, Natriumsulfostannat, Bleiplatinchlorid u. s. w. Als Ausnahme könnte Zinkhydroxyd (siehe weiter) angeführt werden.

Das in der Tabelle angeführte überjodsaure Natrium könnte als eine Abweichung von der erwähnten Symmetriegesetzmässigkeit der wasserhaltigen Krystalle angesehen werden. Es gehört aber glücklicherweise zu den am genauesten untersuchten kristallographischen Körpern.

Das wasserfreie Natriumjodat ist tetragonal, das Hydrat hexagonal und zwar rhomboëdrisch-tetartoëdrisch. Nun ist die rhomboëdrische Tetartoëdrie des hexagonalen Systems mit 7 Elasticitätsachsen in Bezug auf Symmetrie geringer, als die holoëdrische Form des tetragonalen. Ueberjodsaures Natron muss deshalb als eine Bestätigung der erwähnten kristallographischen Gesetzmässigkeit gelten.

Der wasserfreie Thenardit weist gegenüber dem Natriumsulfat mit 10 Mol. Wasser eine höhere kristallographische Symmetrie auf, andererseits aber gehört er demselben rhombischen System an, wie das mit 7 Mol. Wasser krystallisierende Natriumsulfat. Bei den 10 darauf folgenden Verbindungen gehören die wasserfreien und wasserhaltigen einem und demselben Krystallsystem an. Unter Umständen kann also die Addition von Krystallwasser die Symmetrie der wasserfreien Verbindung unverändert lassen.

Diese Thatsache würde demnach ein Analogon haben in den Untersuchungen von Hiortdahl, der die äusserst geringe Wirkung der sich an salzsaurem Piperidin und Methylpiperidin anlagernden Goldchloridmoleküle auf die Gestalt der ursprünglichen Verbindung und in denen von Beckenkamp, der dieselbe geringe Wirkung bei der Addition von Methyl-, Aethyl-, Allylalkoholmolekülen zu Chinidin, und Wasser-, Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Allylalkohol und Aethylenglycolmolekülen zur Cholsäure constatirt hat (Graham-Otto, 1893, I, 1, 259). Allein wir sind in denjenigen Fällen, wo wasserhaltige und wasserfreie Verbindungen einem und demselben Krystallsysteme angehören, zu der Frage berechtigt, ob einerseits die Symmetrie der ersteren innerhalb eines und desselben Systems geringer ist, wie dies, z. B. beim sauren schwefelsauren Natronlithion der Fall sein könnte und ob dieselben mit einander identisch sind. Da die Erscheinungen der Isomerie, Metamerie und Polymerie zweifellos bei den festen Körpern vorkommen, so kann man von vornherein erwarten, dass wir bei unseren Betrachtungen auch solche wasserhaltige Verbindungen mit wasserfreien vergleichen werden, die, wäre ihnen ihr Krystallwasser entzogen, isomere, metamere etc. Formen der letzteren sein würden. Ein Vergleich solcher wasserfreien und wasserhaltigen Verbindungen kann zu Symmetrieabweichungen Anlass geben. Deutet man, z. B. das wasserhaltige, schwefligsaure Kalium als  $K_2SO_3 + H_2SO_3$  oder als  $KHSO_3$ , wie Rammelsberg es ja zulässt, so ist das wasserfreie Salz mit dem wasserhaltigen nicht identisch.

Das wasserhaltige pyrophosphorsaure Thallium könnte als Dithalliumphosphat ( $\text{Tl}_2\text{HPO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) angesehen werden etc. Da aber diese Ansichten rein hypothetischer Natur sind und wegen Mangel an Kenntniss der molecular-chemischen Structur der Krystalle jeder sicheren Grundlage entbehren, muss die Entscheidung der angeführten Frage vorläufig ausbleiben.

Auf die erwähnten Ursachen sind vielleicht folgende Thatsachen und Abweichungen zurückzuführen. Zinkoxyd ist, wie oben angegeben, hexagonal; Zinkhydroxyd rhombisch. Lässt man aber eine gesättigte Lösung von Zinkhydroxyd in Natronlauge mehrere Wochen stehen, so scheiden sich reguläre Octaëder von der Zusammensetzung:  $\text{Zn}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$  ab. Ob die molecular-chemische Zusammensetzung der hierbei gebildeten Krystalle mit den ursprünglichen identisch oder aber die ersteren isomere, metamere oder polymere Formen der letzteren darstellen, lässt sich vorläufig nicht feststellen. Beim rhombischen Bleioxyd ist zwar keine Abweichung von der oben angeführten Gesetzmässigkeit zu verzeichnen, wohl aber eine krystallographische Veränderung beim Stehen den Winter hindurch in einer verschlossenen Flasche. Ebenso wenig ist die molecular-chemische Veränderung bekannt, die so häufig bei Krystallen durch Temperatur und Druck bedingt wird (Augite und Hornblenden). (Möglicherweise bewirkt der Hydratisationsprocess bei manchen Verbindungen eine Zerlegung der polymerisirten festen Moleküle in einfachere (Dissociation), deren Grösse von Druck und Temperatur abhängig ist.)

Im völligen Widerspruch mit der angeführten Gesetzmässigkeit stehen die Brom-Abkömmlinge des Anhydroecgonins und saures, schwefelsaures Natrium. Da die ersteren im wasserfreien Zustande monoklin, im wasserhaltigen tetragonal<sup>1)</sup>,  $\text{NaHSO}_4$  triklin,  $\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  monoklin, so müssen dieselben als ein Widerspruch der aus der Tabelle hervorgehenden Gesetzmässigkeit angesehen werden.

Die Widersprüche, die bei einigen Mineralien auftreten, sind nur scheinbare. So gehört Analcim ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dem regulären System an, während der gleich zusammengesetzte Jadeit ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ) monoklin ist; Cerussit ( $\text{PbCO}_3$ ) ist rhombisch, Hydrocerussit hexagonal; Zinkosit ( $\text{ZnSO}_4$ ) rhombisch,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  auch rhombisch ( $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist monoklin) etc. Abgesehen nun davon, dass die beiden ersteren verschiedenen Silicatgruppen angehören, enthält Jadeit immer Beimengungen von Eisen, Calcium und Magnesium; Hydrocerussit ist ein basisches, bleihaltiges Mineral, Zinkosit ist nicht reines Zinksulfat (das wasserfreie, reine Zinksulfat ist amorph). Solche wasserfreien und wasserhaltigen Minerale dürfen

<sup>1)</sup> A. Eichengrün, Zeitschr. f. Kryst. (1891) 19, 374.



deshalb in morphologischer Hinsicht mit einander gar nicht verglichen werden. Dass fremde Beimengungen, ja sogar Spuren derselben die Krystallisation stark beeinflussen, ist längst bekannt. Es darf nur auf die Ausscheidung des kohlensauren Calciums in Form von Arragonit bei Gegenwart von Spuren Strontium hingewiesen werden. So kann man z. B. gewässertes, kohlensaures Calcium in Form von Arragonit oder Kalkspath bei Gegenwart verschiedener Verunreinigungen erhalten. Die Aufklärung der Frage über die morphologischen Eigenschaften der wasserfreien und wasserhaltigen Krystalle ist deshalb weniger von den in der Natur vorkommenden, stets fremde Beimengungen enthaltenden Mineralien, als von den auf künstlichem Wege dargestellten, chemisch reinen Producten zu erwarten. Bei diesen gehören aber die wasserfreien meistens einem Krystallsysteme von höherer Symmetrie, als die wasserhaltigen, an. Durch die intramoleculare Anlagerung von Krystallwasser können die gegenseitigen Anziehungen der wasserfreien Verbindungen sich verändern und zu einer modificirten Structur des Krystalls, folglich auch zu neuen physikalischen und chemischen Eigenschaften, Axenverhältnissen, Winkelgrößen etc. Anlass geben. Nun ist aber auch die Annahme zulässig, dass eine solche Addition in gewissen Fällen keine oder nur eine geringe Aenderung der ursprünglichen Symmetrie hervorruft, wie dies für die erwähnten Chinidin-Additionsproducte, die sämmtlich mit einander isomorph sind, und für die Cholsäure-Reihe, wo eine Aenderung der geometrischen Constanten wohl wahrzunehmen ist, zutrifft. Die Symmetrieveränderungen der Krystalle durch Hydratisation sind, wie erwähnt, morphotrope Functionen der Wassermoleküle. Sicherlich ist demnach die Thatsache, dass der bei weitem grössere Theil der wasserfreien Krystalle einen höheren Grad von Symmetrie besitzen, als die hydratisirten, kein Zufall in der Natur. Darauf hin weisen auch die Versuche von Rinne. Die Ursache hierfür muss in der Verschiedenheit der molecular-chemischen Structur derselben, die die theoretische Chemie zu lösen hat, gesucht werden.

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinen aufrichtigen Dank den HHrn. Prof. F. Lewinsohn-Lessing und G. Tammann für ihr freundliches Entgegenkommen und gütiges Interesse an der angeführten Gesetzmässigkeit zum Ausdruck zu bringen.

Dorpat, März 1894.

## 247. W. Marckwald: Untersuchungen in der Pyridinreihe.

[Aus dem II. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

In einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> hatte ich einen Weg angegeben, um zu den bisher unbekanntem Amidoderivaten des Pyridins zu gelangen. Ich wies darauf hin, dass das Stickstoffatom im Pyridinring einen ähnlichen Einfluss auf den Eintritt und die Reaktionsfähigkeit der Substituenten ausübt, wie ein sehr stark negativer Atomcomplex im Benzolringe<sup>2)</sup>. Ich erhärtete dies an einigen längst bekannten Thatsachen, um dann daraus zu folgern, dass in dem  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Chlorpyridin und ihren Homologen das Chlor gegen den Ammoniakrest austauschbar sein dürfte, wie dies beim Chlorbenzol der Fall ist, wenn die Ortho- oder Parastellung durch starke negative Substituenten besetzt ist. Angestellte Versuche haben bestätigt, dass das Halogen in den  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Chlorverbindungen der Pyridinbasen besonders dann leicht beweglich ist, wenn sich zu ihm in Ortho- oder Parastellung noch andere negative Substituenten, wie z. B. Carboxylgruppen befinden. Die  $\alpha'$ -Chlornicotinsäure setzt sich mit Ammoniak bei 170°, die  $\gamma$ -Chlor- $\alpha\alpha'$ -lutidin- $\beta\beta'$ -dicarbonsäure bereits bei 130° unter Bildung der Amidosäuren um, welche bei der trocknen Destillation unter Kohlensäureabspaltung die Basen liefern.

Das Studium der Amidopyridine bot nach mehrfacher Richtung hin Interesse. Es stand zu erwarten, dass durch die Anwesenheit der Amidogruppe der Eintritt anderer Substituenten in den Pyridinring sehr erleichtert werden würde. Denn auch die Amidoderivate des Benzols sind dadurch ausgezeichnet, dass sie Substituenten mit besonderer Leichtigkeit aufnehmen. Der Eintritt von Brom in den Pyridinring erfolgt, wenn man von den Oxypyridinen bezw. Pyridonen absieht, erst bei sehr hoher Temperatur und unter hohem Druck. Dagegen lässt sich aus dem oben erwähnten Amidolutidin in der Kälte leicht ein Mono- wie ein Dibromsubstitutionsproduct erhalten.

Wichtiger ist es, dass die Amidopyridine auch den Eintritt von Nitrogruppen gestatten, während die Pyridinbasen sonst der Nitrirung unzugänglich sind. Durch Umwandlung der Nitrogruppe einerseits, der Amidogruppe andererseits, lassen sich wiederum neue, bisher unzugängliche Pyridinderivate aus den Nitroamidopyridinen gewinnen.

Durchaus eigenartig ist das Verhalten der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Amidopyridine gegen salpetrige Säure, während die Amidogruppe in der  $\beta$ -Stellung sich, soweit die bisherigen Untersuchungen einen Schluss

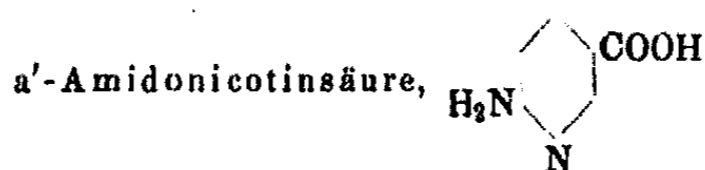
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2187.<sup>2)</sup> Vergl. H. Decker, Journ. f. prakt. Chem. 45, 51 ff.

gestatten, den aromatischen Amidoverbindungen analog zu verhalten scheint.

Die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Amidopyridine lassen sich nämlich, in verdünnten Säuren gelöst, überhaupt nicht diazotieren. Vielmehr wirkt salpetrige Säure in solchen Lösungen gar nicht ein. Dagegen lassen sich alle bisher untersuchten Verbindungen der genannten Art in concentrirter Schwefelsäure glatt diazotieren. Nur lässt sich die Diazoverbindung nicht fassen. Giesst man die schwefelsaure Lösung auf Eis, so entwickelt sich sofort Stickstoff und man erhält quantitativ die entsprechende Oxyverbindung. In einzelnen Fällen wurde festgestellt, dass sich beim Eingiessen der Diazolösung in Aethylalkohol ganz analog die Aethoxyverbindung, beim Eingiessen in concentrirte Salzsäurelösung die Chlorverbindung bildet.

Einige der untersuchten Amidopyridine reagiren auch in concentrirter salzsaurer Lösung mit Nitriten. Es wird dann bei Zusatz des Nitrits sofort Stickstoff entwickelt und die Amidogruppe glatt durch Chlor ersetzt. Man ersieht aus Vorstehendem, dass die Diazoverbindungen aus den  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Amidopyridinen schon in der Kälte diejenigen Reactionen zeigen, die die aromatischen Diazoverbindungen erst beim Kochen der Lösungen eingehen. Nur verlaufen die Reactionen dort völlig glatt, während sie in der aromatischen Reihe häufig nur als Nebenreactionen auftreten. Gegen Amylnitrit verhalten sich die Amidopyridine auch bei Siedehitze völlig indifferent.

Im Folgenden sind die einzelnen neuen Verbindungen mit ihren Reactionen und Derivaten beschrieben.



Zur Darstellung dieser Verbindung ging ich von der  $\alpha'$ -Chlornicotinsäure aus. Dieselbe wird nach dem schönen Verfahren von v. Pechmann<sup>1)</sup> durch Umwandlung der Cumalinsäure in deren Methyl ester, weiter in die Oxynicotinsäure und schliesslich in die Chlornicotinsäure gewonnen.

Nur die Darstellung des Cumalinsäureesters aus der Säure habe ich für die Gewinnung grösserer Mengen wesentlich bequemer gestaltet. Nach der v. Pechmann'schen Vorschrift soll man die Säure mit concentrirter Schwefelsäure und Methylalkohol digeriren, dann mit Wasser verdünnen und zwölfmal mit Aether ausschütteln. Da man beim Verarbeiten von einigen hundert Grammen Säure mehrere

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2384 ff.; Ann. d. Chem. 264, 261 ff.

Liter Flüssigkeit erhält, so ist das vielfache Ausschütteln mit Aether mühsam.

Ich fand nun, dass man in die verdünnte, schwefelsaure Lösung nur soviel krystallisirte Soda einzutragen braucht, um den grössten Theil der Säure abzusättigen. Es scheidet sich dann die Hauptmenge des gelösten Methyläthers krystallisirt ab und der Rest kann aus der Lösung durch viermaliges Ausschütteln mit Aether gewonnen werden. Der Cumalinsäureäther ist nämlich in Wasser sehr wenig, in Säuren aber leicht löslich und wird aus der sauren Lösung durch Abstumpfen der Säure gefällt.

Krystallisirte Soda wurde hierzu angewandt, um Erwärmung der Lösung zu vermeiden.

Die  $\alpha'$ -Chlornicotinsäure setzt sich bei 6—8stündigem Digeriren mit überschüssigem, concentrirtem, wässrigem Ammoniak bei ca. 170° um. Die entstehende Lösung enthält neben Salmiak das Ammoniumsalz der Amidonicotinsäure. Beim Eindampfen scheidet sich die Amidosäure in verfilzten Nadeln ab, indem sich das Ammoniumsalz unter Verflüchtigung des Ammoniaks zersetzt. Die Säure ist in den meisten Lösungsmitteln auch in der Hitze sehr schwer löslich; aus sehr viel heisser, verdünnter Essigsäure wird sie in weissen, mikroskopischen Kryställchen erhalten, die bei 300° noch nicht schmelzen. Versuche, dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Ammoniak auf  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure zu gewinnen, führten nicht zum Ziele.

Analyse: Ber. für  $C_6H_6N_2O_2$ .

Procente: C 52.2, H 4.3, N 20.3.

Gef. » » 51.9, » 4.2, » 20.3.

Die Amidonicotinsäure bildet sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze. Das Chlorid stellt weisse, in Wasser leicht, in Salzsäure und Alkohol schwer lösliche Nadeln dar.

Analyse: Ber. für  $C_6H_6N_2O_2.HCl$ .

Procente: Cl 20.3.

Gef. » » 20.2.

Das Sulfat bildet feine, weisse Nadelchen, die in kaltem Wasser und in Alkohol schwer, in heissem Wasser leicht löslich sind. Das Nitrat krystallisirt in langen, derben Nadeln und ist in kaltem Wasser und in Alkohol fast unlöslich, in heissem Wasser mässig löslich.

Analyse: Ber. für  $C_6H_6N_2O_2.HNO_3$ .

Procente: N 21.0.

Gef. » » 20.9.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen, wohl ausgebildeten, orangerothen Krystallen.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_6N_2O_2)_2H_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 28.4.

Gef. » » 28.2.

Das Pikrat bildet in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche, gelbe, verfilzte Nadelchen, die bei 248° schmelzen und sich einige Grade höher zersetzen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_6N_3O_7 \cdot C_8H_3N_3O_7$ .  
 Procente: N 19.1.  
 Gef. » » 19.3.

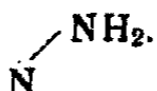
Das Natriumsalz der Amidonicotinsäure ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht, in concentrirter Natronlauge schwer löslich und bildet eine undeutlich krystallinische Masse.

Das Kaliumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol, und krystallisirt in fächerförmig angeordneten Krystallen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_5N_3O_7K$ .  
 Procente: K 22.2.  
 Gef. » » 21.9.

Die Alkalisalze reagieren stark alkalisch. In ihren Lösungen erzeugt Kupfersulfat einen grünen, amorphen, Bleiacetat einen weissen, krystallinischen, Silbernitrat einen weissen, amorphen Niederschlag. Baryumchlorid erzeugt keine Fällung, Calciumchlorid hingegen lässt beim Reiben weisse, prismatische, sehr schwer lösliche Krystalle des Kalksalzes ausfallen.

Analyse: Ber. für  $(C_8H_5N_3O_7)_2Ca$ .  
 Procente: Ca 12.7.  
 Gef. » » 12.8.

α-Amidopyridin, 

Wird die Amidonicotinsäure in einer Retorte, am besten im Metallbade, bis zur Zersetzungstemperatur erhitzt, so spaltet sich Kohlensäure ab und das α-Amidopyridin destillirt in Form eines theilweise erstarrenden Oeles über. Zur völligen Reinigung genügt einmalige Destillation. Die Base geht dann bei 204° über und erstarrt in der Vorlage zu einem harten Krystallkuchen. Sie ist in fast allen Lösungsmitteln äusserst leicht, nur in Ligroin und in starkem, wässrigen Alkali schwer löslich. Aus heissem Ligroin krystallisirt sie in schillernden Blättchen, die bei 56° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_6N_2$ .  
 Procente: C 63.8, H 6.4, N 29.8.  
 Gef. » » 63.6, » 6.6, » 29.9.

Das Amidopyridin riecht basisch und reagirt stark alkalisch. Es st, wie die Zusammensetzung der nachfolgend beschriebenen Salze zeigt, eine einbasische Verbindung. Bei der stark basischen Natur des Pyridins kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die Salzbildung am Nitrilstickstoff stattfindet, und muss demnach angenommen

werden, dass der basische Charakter der Amidogruppe durch den acidificirenden Einfluss des benachbarten Stickstoffatoms im Amidopyridin ebenso paralysirt wird, wie im *o*-Nitranilin durch die Nitrogruppe.

Das Chlorid bildet äusserst zerfliessliche Krystalle, die nicht analysirt wurden.

Das Sulfat bildet weisse, in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht lösliche Prismen.

Analyse: Ber. für  $(C_5H_6N_2)_2H_2SO_4$ .  
 Procente:  $H_2SO_4$  34.27,  
 Gef. » » 34.80, 34.44.

Das Nitrat stellt weisse Spiesse dar, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol mässig löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_5H_6N_2 \cdot HNO_3$ .  
 Procente: N 26.8.  
 Gef. » » 27.0.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in orangefarbenen Säulen, die in kaltem Wasser mässig, in Alkohol schwer löslich sind und bei  $231^\circ$  unter vorherigem Sintern schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(C_5H_6N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ .  
 Procente: Pt 32.6.  
 Gef. » » 32.7.

Das Pikrat bildet sehr schwer lösliche, verfilzte, gelbe Nadelchen, die bei  $216-217^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_5H_6N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ .  
 Procente: N 21.7.  
 Gef. » » 21.6.

$\alpha$ -Benzoylamidopyridin,  $C_5H_4N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

Durch Schütteln der verdünnten, mit Alkali versetzten Lösung des Amidopyridins mit Benzoylchlorid erhält man die Benzoylverbindung in weissen Krystallen, die in Wasser nicht, in kaltem Alkohol schwer, in heissem, sowie in Aether und Benzol leicht löslich sind und aus Alkohol in feinen Nadeln anschliessen.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}N_2O$ .  
 Procente: C 72.7, H 5.1, N 14.1.  
 Gef. » » 72.4, » 5.1, » 14.2.

Die Verbindung schmilzt bei  $165^\circ$ . Sie löst sich in starken Säuren, doch sind die Salze meist wenig beständig.

Das Platindoppelsalz wird aus der alkoholischen Lösung der Base durch Platinchloridlösung in orangefarbenen, in Wasser und Alkohol kaum löslichen Kryställchen gefällt.

Analyse: Ber. für  $(C_{11}H_{10}N_2O)_2 \cdot H_2PtCl_6$ .  
 Procente: Pt 24.1.  
 Gef. » » 24.3.

Das Pikrat fällt in feinen, gelben, schwer löslichen Nadeln, die bei 146° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}N_2O_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$ .

Procente: N 16.4.

Gef. » » 16.8.

*s*- $\alpha$ -Pyridylphenylthioharnstoff,  $CS \begin{matrix} \text{NH} \cdot C_5H_4N \\ \text{NH} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

Die geringe Basicität der Amidogruppe im Amidopyridin zeigt sich auch im Verhalten der Base gegen Phenylsenfö. Während nämlich primäre Basen in der Regel mit Senfölen unter starker Erhitzung reagieren, findet die Thioharnstoffbildung hier erst beim Kochen der alkoholischen Lösung der Componenten statt. Beim Erkalten krystallisirt der Harnstoff in weissen Spiessen aus, die bei 168° schmelzen und in Wasser, Aether, kaltem Alkohol und Benzol schwer, in heissem Alkohol und Benzol, sowie in Eisessig leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}N_3S$ .

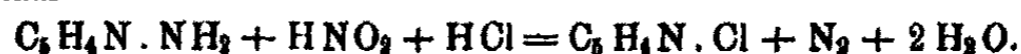
Procente: N 18.3, S 14.0.

Gef. » » 18.5, » 14.1.

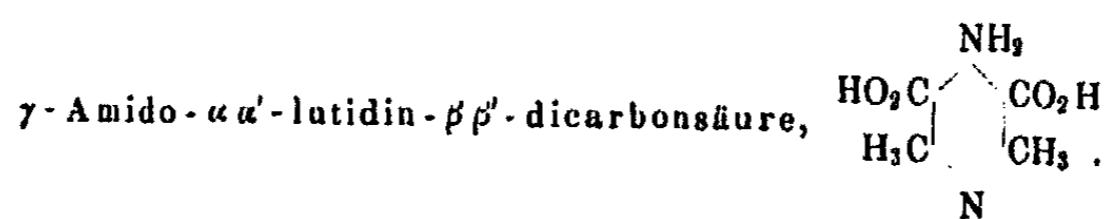
Der Harnstoff hat basischen Charakter. Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchloridlösung zur alkoholischen Lösung der Base als amorphes, hellgelbes Pulver. Das Pikrat, das in Wasser und kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol ziemlich löslich ist, wird in gelben, mikroskopischen Krystallen gewonnen.

#### Diazotirungsversuche.

$\alpha$ -Amidopyridin lässt sich in verdünnter salzsaurer Lösung nicht diazotiren. Fügt man zu einer solchen Lösung einen beliebig kleinen Unterschuss von Nitritlösung, so kann man auch nach mehrstündigem Stehen freie salpetrige Säure nachweisen. Lässt man eine solche Lösung mit einem Ueberschuss von Nitrit in der Kälte stehen, oder erhitzt sie, so bleibt das Amidopyridin völlig unverändert, und lässt sich durch Eingiessen der Lösung in alkalische Resorcin- oder Naphtol-lösung auch nicht spurenweise Farbstoffbildung erzielen. Lässt man dagegen zu einer Lösung der Base in concentrirter Salzsäure eine concentrirte Nitritlösung fliessen, so erzeugt das Einfallen jedes Tropfens eine stürmische Stickstoffentwicklung, während die Lösung farblos und klar bleibt. Hat man einen kleinen Ueberschuss von Nitrit zugefügt, so wird aus der Lösung durch Alkali das quantitativ gebildete  $\alpha$ -Chlorpyridin abgeschieden. Dass auch in diesem Falle keine Spur einer Diazoverbindung gebildet ist, wird wiederum durch das Ausbleiben jeglicher Farbstoffreaction mit den genannten Phenolen erwiesen. Die Reaction ist also glatt nach der folgenden Gleichung verlaufen:



Auf  $\alpha$ -Amidonicotinsäure wirkt salpetrige Säure auch in concentrirter salzsaurer Lösung nicht ein, wohl aber in concentrirter schwefelsaurer. Löst man die Amidosäure in der 5–6fachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf und trägt unter guter Kühlung trocknes, gepulvertes Natriumnitrit in kleinem Ueberschuss ein, so bildet sich beim Stehen der Masse, ohne dass äusserlich eine Veränderung wahrnehmbar wird, offenbar das Sulfat der Diazopyridin-carbonsäure. Dieses Salz lässt sich indessen nicht fassen. Denn wenn man die Lösung durch Aufgiessen auf Eis verdünnt, so findet alsbald lebhaftere Stickstoffentwicklung statt und es scheidet sich fast quantitativ  $\alpha$ -Oxynicotinsäure aus. Auch hier giebt die abfiltrirte Lösung mit den alkalischen Lösungen von Phenolen keine Farbstoff-reaction. Giesst man die Lösung des Diazosulfats statt in Wasser in concentrirte Salzsäure, so entsteht nicht Oxy- sondern Chlornicotin-säure.



Zur Darstellung dieser Verbindung geht man von der entsprechenden Chlorlutidindicarbonsäure aus, die nach der Vorschrift von Conrad und Epstein<sup>1)</sup> aus der Lutidondicarbonsäure gewonnen wird.

Diese Säure erhält man nach den Angaben von Conrad und Guthzeit<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Ammoniak auf den Dimethylpyrondicarbonsäureester. Hierbei sei bemerkt, dass die Mutterlaugen aus der Darstellung dieses letzteren Esters, die noch beträchtliche Mengen von demselben enthalten, bei der Behandlung mit Ammoniak eine recht erhebliche Quantität des Lutidondicarbonsäureesters liefern.

Als die Lutidondicarbonsäure mit Ammoniaklösung auf 150° erhitzt wurde, um zu versuchen auf diesem Wege die gesuchte Amidosäure darzustellen, fand zwar die gewünschte Reaction nicht statt, es zeigte sich aber, dass eine andere Einwirkung erfolgt war. Die Säure hatte nämlich glatt beide Carboxylgruppen abgespalten und war in Lutidon umgewandelt.

Chlorlutidindicarbonsäure setzt sich mit Ammoniak bereits bei 130° bei mehrstündiger Digestion um. Die ammoniakalische Lösung wird zur Trockne verdampft, wobei neben Salmiak das saure Ammoniumsalz der Amidolutidindicarbonsäure zurückbleibt. Nimmt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 163.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 19 und 20, 154.



man die Salze mit Wasser auf und versetzt nun mit der der angewandten Chlorlutidindicarbonsäure äquimolecularen Menge Salzsäure, so fällt die Amidolutidindicarbonsäure in weissen Krystallen aus. Die Säure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem und den meisten übrigen Lösungsmitteln schwer löslich, und krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, die bei  $263^{\circ}$  unter Kohlensäureentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}N_2O_4$ .

Procente: C 51.4, H 4.8, N 13.3.

Gef. » » 51.5, » 4.9, » 13.2.

Die Amidolutidindicarbonsäure hat nur schwach basische Eigenschaften. Sie bildet mit starken Säuren Salze, die aber durch Wasser theilweise zerlegt werden. Das Chlorid ist in concentrirter Salzsäure sehr schwer, in Alkohol kaum, in Wasser unter geringer Zersetzung ziemlich leicht löslich. Es bildet kleine weisse Krystalle.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}N_2O_4 \cdot HCl$ .

Procente: Cl 14.8.

Gef. » » 14.5.

Das Sulfat stellt weisse, nur in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche, verfilzte Nadeln dar. Das Nitrat bildet weisse, sehr schwer in kaltem Wasser, in heissem leichter lösliche Krystalle.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}N_2O_4 \cdot HNO_3$ .

Procente: N 15.4.

Gef. » » 15.2.

Gegen Basen verhält sich die Amidolutidindicarbonsäure wie eine starke Säure, die z. B. durch Essigsäure nur zum Theil in Freiheit gesetzt wird. Sie reagirt und schmeckt stark sauer und bildet saure und neutrale Salze. Doch reagiren die sogenannten sauren Salze von der Form:  $C_7H_8N_2 \cdot COOH \cdot COOM$  neutral, während die sogenannten Neutralsalze von der Form:  $C_7H_8N_2 \cdot (COOM)_2$  stark alkalische Reaction zeigen. Das saure Kaliumsalz wird durch Versetzen der Lösung mit Kalihydrat bis zum Eintritt der Neutralität und Eindampfen in weissen, in Wasser leicht, in Alkohol kaum löslichen Krystallen gewonnen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9N_2O_4K$ .

Procente: K 14.9.

Gef. » » 15.3.

Das neutrale Kaliumsalz erhält man, wenn man die Säure in der berechneten Menge Kalihydrat löst und die Lösung eindampft, in weissen, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslichen Krystallen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_2O_4K_2$ .

Procente: K 27.3.

Gef. » » 27.7.

Das neutrale Ammoniumsalz liess sich nicht erhalten, da beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung das saure Ammoniumsalz in weissen Krystallen zurückbleibt, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8N_2O_4 \cdot NH_4$ .  
 Procente: N 18.5,  
 Gef. » » 18.2.

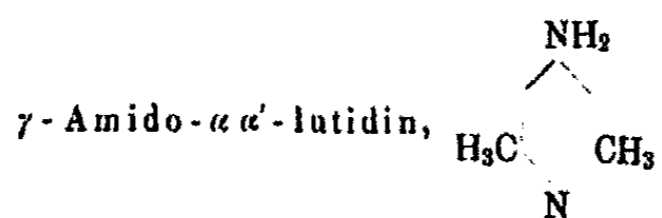
Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Bleiacetat und Silbernitrat weisse krystallinische Niederschläge. Das Kupfersalz fällt in hellblauen, sehr schwer löslichen Krystallen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8N_2O_4 \cdot Cu$ .  
 Procente: Cu 27.1,  
 Gef. » » 26.9.

Die Salze des Baryums und Calciums scheiden sich in weissen Kryställchen ab, wenn man concentrirte Lösungen des Kaliumsalzes der Amidolutidindicarbonsäure und der Chloride der genannten Erdalkalien mit einander vermischt. Sie sind in heissem Wasser leicht, in kaltem mässig löslich. Das Baryumsalz wurde analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8N_2O_4 \cdot Ba$ .  
 Procente: Ba 39.7,  
 Gef. » » 39.9.

Die Amidolutidindicarbonsäure lässt sich nur in concentrirter Schwefelsäure gelöst diazotiren. Die Diazoverbindung zerfällt beim Verdünnen der Lösung sofort in Stickstoff und Lutidondicarbonsäure.



Die Amidolutidindicarbonsäure spaltet beim Schmelzpunkte beide Carboxylgruppen ab und geht in das Amidolutidin über. Die Ausführung dieser Operation bot Anfangs einige Schwierigkeiten, da man die Zersetzung wegen des starken Schäumens einerseits und der grossen Sublimationsfähigkeit des Amidolutidins andererseits nicht bequem in Retorten, Kolben oder dergleichen vornehmen konnte. Ich griff daher zum Brühl'schen Sublimationsapparat<sup>1)</sup>, der sich für die in Rede stehende Operation als höchst geeignet erwiesen hat. Bringt man in den Kupfertiegel dieses Apparates die Amidolutidindicarbonsäure in nicht zu grossen Portionen, so sublimirt beim Erhitzen des Tiegels das Amidolutidin in die oberen Theile des Apparates in langen, feinen, weissen Nadeln, die analysenrein sind. Die Ausbeute ist theoretisch.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 233.

Das  $\gamma$ -Amidolutidin ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, sehr schwer in alkalihaltigem. Es krystallisiert aus heissem Wasser in langen, durchsichtigen Nadeln, die lufttrocken kein Krystallwasser enthalten. Die Base ist ferner in Alkohol und Aceton leicht, in Aether und kaltem Benzol schwer, in heissem Benzol leicht löslich. Sie schmilzt bei  $186^{\circ}$  und siedet bei  $246^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}N_2$ .

Procente: C 68.9, H 8.2, N 23.0.

Gef. » » 68.7, » 8.2, » 23.2.

Amidolutidin reagiert alkalisch und bildet mit einem Aequivalent der Säuren meist sehr schön krystallisierende Salze. Das Chlorid krystallisiert in langen, feinen, weissen Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol mässig löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}N_2 \cdot HCl$ .

Procente: Cl 23.0,

Gef. » » 22.7.

Das Sulfat bildet in Wasser leicht, in Alkohol sehr wenig lösliche, weisse Krystalle.

Analyse: Ber. für  $(C_7H_{10}N_2)_2 H_2SO_4$ .

Procents:  $H_2SO_4$  44.5,

Gef. » » 44.9.

Das Nitrat bildet in Wasser sehr leicht, in Alkohol mässig lösliche, weisse Krystalle.

Das Platindoppelsalz fällt in rothgelben Prismen aus, die in kaltem Wasser und in Alkohol kaum, in heissem Wasser sehr schwer löslich sind und sich gegen  $250^{\circ}$  ohne zu schmelzen zersetzen.

Analyse: Ber. für  $(C_7H_{10}N_2)_2 H_2 Pt Cl_6$ .

Procente: Pt 29.8,

Gef. » » 29.8.

Das Pikrat bildet lange, dünne, gelbe Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in der Hitze ziemlich leicht löslich sind und bei  $194-195^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ .

Procente: P 19.9,

Gef. » » 20.0.

$\gamma$ -Acetamido- $\alpha$ -lutidin,  $C_7H_8N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Amidolutidin mit Essigsäureanhydrid erwärmt und die Lösung destilliert. Nachdem Essigsäure und überschüssiges Anhydrid abdestilliert sind, geht die Acetverbindung über der Thermometergrenze als zähes Oel über, das bei gelindem Erwärmen leichtflüssig wird und dann beim Reiben krystallinisch erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei  $113^{\circ}$  und sind in Benzol, Alkohol und Chloroform leicht, in Aether und Ligroin schwer löslich. In Wasser lösen sie sich in der Hitze leicht auf und

die Lösung liefert beim Erkalten lange, feine Nadeln eines bei  $78^{\circ}$  schmelzenden Hydrates. Dasselbe verliert im Schwefelsäureexsiccator einen Theil seines Hydratwassers und verwandelt sich in einen Syrup, der den Rest des gebundenen Wassers erst oberhalb der Verflüchtigungstemperatur des Acetamidolutidins verliert, sodass der Wassergehalt direct nicht bestimmt werden konnte. Bei längerem Erhitzen auf etwa  $150^{\circ}$  geht alles Wasser fort und das zurückbleibende Oel erstarrt nun wieder zu den bei  $113^{\circ}$  schmelzenden Krystallen der wasserfreien Verbindung.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{12}N_2O$ .

Procente: C 65.9, H 7.3, N 17.1.

Gef. » » 65.7, » 7.6, » 16.9.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{12}N_2O + H_2O$ .

Procente: C 59.3, H 7.7, N 15.4.

Gef. » » 59.3, » 7.9, » 15.6.

Das Acetamidolutidin reagirt alkalisch und bildet mit Säuren Salze. Das Platindoppelsalz bildet lange, gelbe Nadeln, die auch in der Hitze in Wasser und Alkohol wenig löslich sind und bei  $235^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_{12}N_2O)_2 \cdot H_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 26.4.

Gef. » » 26.4.

Das Pikrat stellt gelbe, mikroskopische Kryställchen dar, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind und beim Erkalten schwer herauskommen.

Es schmilzt bei  $97-98^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_9H_{12}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ .

Procente: N 17.8.

Gef. » » 17.6.

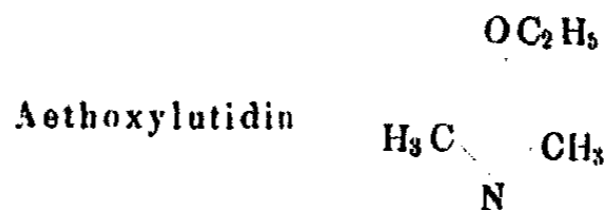
#### Diazotirungsversuche.

Das  $\gamma$ -Amidolutidin verhält sich gegen salpetrige Säure in verdünnter salzsaurer Lösung ebenso indifferent, wie  $\alpha$ -Amidopyridin. In concentrirter salzsaurer Lösung wird es analog in  $\gamma$ -Chlorlutidin übergeführt. Diese Verbindung ist bereits von Conrad and Epstein <sup>1)</sup> beschrieben worden und fand ich im Allgemeinen die Angaben der genannten Autoren bestätigt. Nur beobachtete ich als Zersetzungstemperatur des Chloroplatinats nicht  $225^{\circ}$  sondern  $238^{\circ}$ . Amylnitrit bleibt auf Amidolutidin auch in der Hitze ohne Wirkung.

In concentrirter Schwefelsäure wird auch das  $\gamma$ -Amidolutidin diazotirt und die Lösung liefert beim Verdünnen mit Eis unter Stickstoffentwicklung eine Lösung des Lutidonsulfats. Beim Eingiessen der gleichen Diazolösung in Alkohol konnte nach Analogie des Ver-

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

haltens aromatischer Diazoverbindungen in der Siedehitze gegen Alkohol entweder die Bildung von Lutidin neben Aldehyd oder die Entstehung des Aethoxylutidins erwartet werden. Das letztere findet statt. Wird die Lösung der Diazoverbindung in concentrirter Schwefelsäure in absoluten Alkohol eingegossen, so findet Stickstoffentwicklung statt, die beim Erhitzen stürmisch wird. Es wird dabei keine Spur von Aldehyd gebildet und die Lösung giebt nach dem Abdampfen des Alkohols, Aufnehmen mit wenig Wasser und Zusatz von Alkali ein basisches, leichtflüssiges Oel, das



Diese Base ist in Wasser mässig löslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Sie destillirt bei 207° und geht als eine wasserhelle Flüssigkeit von pyridinartigem Geruch über. Diese Verbindung hatten bereits Conrad und Epstein<sup>1)</sup> in Händen, ohne sie indessen näher zu beschreiben oder zu analysiren. Sie geben nur an, dass das  $\gamma$ -Chlorlutidin sich, mit der berechneten Menge Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung auf 150—160° erhitzt, unter Abscheidung des gesammten Chlors in Form von Chlornatrium umsetzt, und dass dabei ein bei 217° siedendes Oel, »jedenfalls Aethoxylutidin«, entsteht. Ich habe die Verbindung auch auf diesem Wege dargestellt und mit der oben beschriebenen identisch gefunden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}$ .

Procente: C 71.5, H 8.6, N 9.3.

Gef. » » 71.2, » 8.9, » 9.3, 9.2.

Das Aethoxylutidin reagirt alkalisch. Es bildet gut krystallisirende Salze. Das Chlorid bildet lange Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO} \cdot \text{HCl}$ .

Procente: Cl 19.4.

Gef. » » 19.2.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus heissem Wasser in makroskopischen, orangerothern Säulen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer, in Alkohol kaum löslich sind und bei 204° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

Procente: Pt 27.3.

Gef. » » 27.3.

Das Pikrat bildet orangegelbe Blättchen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind und bei 112° schmelzen.

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

Analyse: Ber. für  $C_9H_{13}NO \cdot C_6H_5N_3O_7$ .  
 Procente: N 14.1.  
 Gef. » » 14.4.

#### Reductionsversuche.

Die Reduction der vorbeschriebenen Basen bot deshalb besonderes Interesse, weil man durch dieselbe vielleicht zu den noch unbekanntem Amidopiperidinen gelangen konnte. Dies ist allerdings bisher nur in einem Falle, nämlich beim  $\gamma$ -Amidolutidin, gelungen.

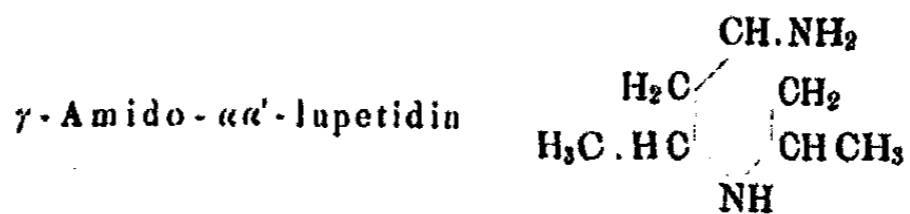
Diese Base wird durch Zinn und Salzsäure nicht verändert, reducirt man sie aber nach der Ladenburg'schen Methode mit Natrium in alkoholischer Lösung, so entsteht zwar als Hauptproduct der Reaction neben Ammoniak  $\alpha\alpha'$ -Lupetidin, aber es gelang doch ausser dieser Base auch das  $\gamma$ -Amidolupetidin zu isoliren. Zu dem Zweck wird das Basengemenge aus der alkoholisch-alkalischen Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser im Dampfstrom überdestillirt, solange das Destillat noch alkalisch reagirt. Das Uebergegangene wird mit Salzsäure übersättigt und eingedampft, die hinterbleibenden Salze mit Wasser aufgenommen und die Basen durch Alkali abgeschieden. Nach dem Trocknen wird das Basengemenge fractionirt. Zuerst geht bei  $130^\circ$   $\alpha\alpha'$ -Lupetidin über, dann, nachdem der grösste Theil der Substanz überdestillirt ist, steigt das Thermometer schnell auf  $195-196^\circ$ . Bei dieser Temperatur etwa geht das  $\gamma$ -Amidolupetidin als eine viscöse, farblose Flüssigkeit über.

#### $\alpha\alpha'$ -Lupetidin, $C_7H_{15}N$

ist bereits von Ladenburg<sup>1)</sup> durch Reduction des  $\alpha\alpha'$ -Lutidins dargestellt worden. Zur Ergänzung der von dem genannten Autor gemachten Angaben mögen behufs leichter Identificirung der Verbindung die folgenden Beobachtungen kurz erwähnt sein. Das von Ladenburg schon beschriebene salzsaure Salz krystallisirt sehr schön aus heissem Aceton in glasglänzenden Nadelchen, die bei  $279^\circ$  schmelzen. Das thiocarbaminsaure Salz  $CS \begin{matrix} \text{NC}_7\text{H}_{14} \\ \text{SHNC}_7\text{H}_{15} \end{matrix}$  wird beim Zusammenbringen der Base mit Schwefelkohlenstoff leicht krystallisirt erhalten und ist nach dem Waschen mit Aether völlig rein. Es bildet weisse, mikroskopische Kryställchen, die in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht, in Wasser, Aether und Ligroin schwer löslich sind und bei  $108^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{30}N_2S$ .  
 Procente: N 9.3, S 10.6.  
 Gef. » » 9.5, » 10.8.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 247, 87.



Der Siedepunkt der Base ist oben bereits angegeben, doch konnte derselbe bei den geringen Mengen, die zur Verfügung standen, nicht genau bestimmt werden. Die Base ist stark alkalisch und riecht piperidinartig. Sie ist mit Wasser mischbar und erhitzt sich damit zusammengebracht. Wegen ihrer grossen Hygroskopicität konnte sie in freiem Zustand nicht völlig analysenrein erhalten werden und wurde daher in Form einiger Salze durchanalysirt. Das Platindoppelsalz krystallisirt beim Eindampfen der wässrigen Lösung in kleinen orangeröthen Krystallen, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind und sich bei ca. 250° ohne zu schmelzen bräunen.

Analyse <sup>1)</sup>: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

Procente: C 15.65, H 3.35, Pt 36.22.

Gef. » » 15.48, » 3.40, » 36.06, 36.18.

Das Pikrat bildet gelbe, undeutlich ausgebildete Krystalle, die sich bei ca. 220° ohne zu schmelzen zersetzen. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ .

Procente: C 38.9, H 3.8, N 19.1.

Gef. » » 39.5, » 4.0, » 19.2.

Das Chlorid bildet weisse, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Krystalle.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ .

Procente: Cl 35.2.

Gef. » » 34.9.

Die Reduction des  $\alpha$ -Amidopyridins mit Natrium und Alkohol liefert neben Piperidin und Ammoniak so geringe Mengen einer höher siedenden Base, dass dieselbe nicht untersucht werden konnte. Mit einer kürzlich von A. M. Levy <sup>2)</sup> beschriebenen und als  $\alpha$ -Amidopiperidin angesprochenen Verbindung war dieselbe jedenfalls nicht

<sup>1)</sup> Um den Wasserstoffgehalt der Base sicherzustellen, wurden 0.6220 g des Platinsalzes in beiderseitig offenem Rohr im Sauerstoffatome verbrannt. Dieselben lieferten:

0.3530 g Kohlensäure und 0.1903 g Wasser.

Ber. 0.3569 g » » 0.1876 g » für  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

» 0.3584 g » » 0.1676 g » »  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

Selbstverständlich war für Zurückhaltung des Chlors gesorgt worden.

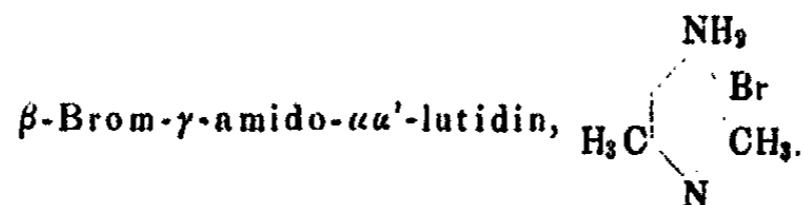
<sup>2)</sup> Adolf Magnus Levy: Ueber die bei der Reduction von Alkylencyaniden entstehenden Basen und neue Verbindungen der Diamine. Inaug.-Dissertation, Erlangen.

identisch, womit natürlich gegen die von Levy vertretene Auffassung der Constitution der von ihm untersuchten Base nichts bewiesen ist.

Endlich wurde das  $\gamma$ -Aethoxy- $\alpha\alpha'$ -lutidin nach der Ladenburg'schen Methode reducirt. Auch hierbei wird die Aethoxygruppe abgespalten und Lupetidin gebildet. Daneben entstand eine höher siedende Base in zur Untersuchung nicht ausreichender Menge.

#### Bromsubstitutionsproducte.

Wird die salzsaure Lösung des  $\gamma$ -Amidolutidins mit der äquimolekularen Menge Brom in wässriger Lösung versetzt, so verschwindet das Brom und aus der Lösung fällt Alkali das



Dasselbe ist ein weisser, krystallinischer Körper, der in kaltem Wasser schwer, in heissem und in Aether ziemlich, in Alkohol leicht löslich ist. Aus heissem Wasser krystallisirt die Verbindung in verfilzten Nadeln, die ein Monohydrat darstellen, das bei  $89^\circ$  schmilzt. Das Hydrat verliert sein Wasser erst vollständig oberhalb der Verflüchtigungstemperatur der Base und konnte daher der Wassergehalt direct nicht bestimmt werden. Derselbe ergibt sich aus der folgenden Brombestimmung:

Analyse: Ber. für  $C_7H_9N_2Br + H_2O$ .  
 Procente: Br 36.5.  
 Gef. » » 36.3.

Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei  $129^\circ$  und destillirt unzersetzt.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9N_2Br$ .  
 Procente: Br 39.8, N 13.9.  
 Gef. » » 39.6, » 13.8.

Die Verbindung reagirt alkalisch. Das Chlorid bildet in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche weisse Krystalle.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9N_2Br \cdot HCl$ .  
 Procente: Cl 14.9.  
 Gef. » » 14.7.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in langen, feinen, gelben Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem ziemlich löslich sind und bei  $220^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(C_7H_9N_2Br)_2 \cdot H_2PtCl_6$ .  
 Procente: Pt 24.0.  
 Gef. » » 24.0.

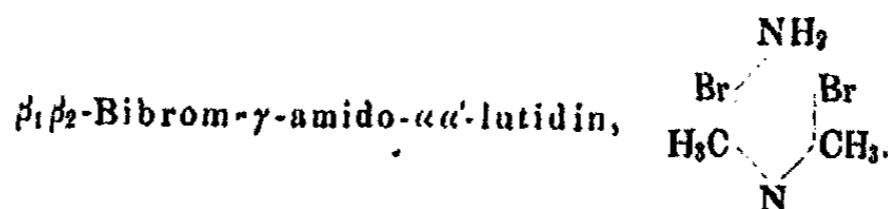


Das P i k r a t bildet gelbe, mikroskopische Kryställchen, welche auch in siedendem Wasser schwer löslich sind und bei 197 — 198° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9N_3Br \cdot C_6H_3N_3O_7$ .

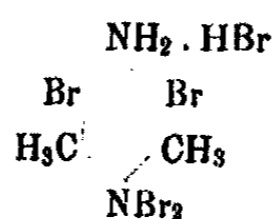
Procente: N 16.3.

Gef. » » 16.7.



Wird die wässrige oder salzsaure Lösung des  $\gamma$ -Amidolutidins mit Bromwasser im Ueberschuss versetzt, so fallen orangegelbe, verfilzte Nadelchen nieder, die nach vorherigem Sintern bei 193° schmelzen. Die Verbindung riecht in feuchtem Zustand nach Brom und eine Brombestimmung der exsiccatorgetrockneten Substanz ergab 75.7 pCt. Brom.

Hiernach und nach ihren Eigenschaften stellt die Verbindung wohl einen Körper:



dar. Derselbe würde 76.8 pCt. Brom enthalten. Wird diese Verbindung mit Wasser übergossen und zum Sieden erhitzt, so entweicht Brom, während die Substanz sich auflöst, und die farblose Lösung giebt beim Eindampfen weisse Krystalle. Dieselben sind in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und stellen das bromwasserstoffsaurer Salz des Bibromamidolutidins dar.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_2Br_2 \cdot HBr$ .

Procente: HBr 22.4.

Gef. » » 22.2.

Aus der Lösung des Salzes wird die Base durch Ammoniak gefällt. Sie ist in Wasser auch in der Hitze schwer, in Alkohol, Aceton, Aether und Benzol leicht löslich. Aus heissem, verdünntem Alkohol krystallisiert sie in weissen, bei 152° schmelzenden Nadeln. Die Verbindung destilliert oberhalb der Thermometergrenze unzersetzt.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_2Br_2$ .

Procente: Br 57.1, N 10.0.

Gef. » » 56.8, » 10.1.

Die Base reagiert schwach alkalisch. Das Chlorid bildet weisse, in kaltem Wasser mässig, in heissem leicht lösliche Krystalle.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_2Br_2 \cdot HCl$ .  
 Procente: Cl 11.2.  
 Gef. » » 11.0.

Das Platindoppelsalz bildet lange, hell orangefarbene Nadeln, die in siedendem Wasser und Alkohol fast unlöslich sind und bei  $270^\circ$  weder schmelzen noch sich merklich zersetzen.

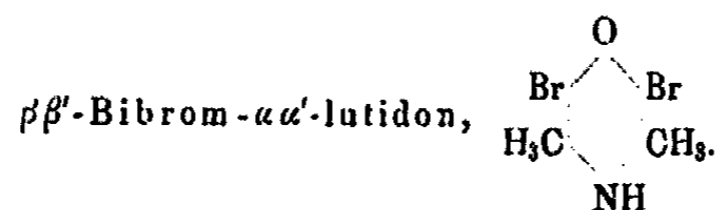
Analyse: Ber. für  $(C_7H_8N_2Br_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ .  
 Procente: Pt 20.1.  
 Gef. » » 20.0.

Das Pikrat bildet hellgelbe, sehr schwer lösliche Krystalle, die unter Zersetzung gegen  $255^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_2Br_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$ .  
 Procente: N 13.8.  
 Gef. » » 13.7.

Das Bibromamidolutidin lässt sich, wie sich schon aus der angegebenen Bildungsweise ergibt, auch erhalten, wenn man zur siedenden wässrigen Lösung des Amidolutidins überschüssiges Bromwasser liessen lässt. Interessanter ist, dass dieselbe Verbindung auch erhalten wird, wenn man die siedende wässrige Lösung der Amidolutidindicarbonsäure mit Bromwasser versetzt. Aus der Lösung entweicht dann Kohlensäure, indem sich neben Bromwasserstoffsäure die bibromirte Base bildet. Diese Reaction beweist auch, dass die Bromatome in den Pyridinring eingetreten sind.

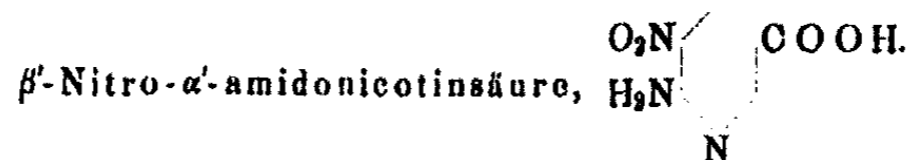
Das Bibromamidolutidin lässt sich in concentrirter Salzsäure nicht diazotiren, wohl aber in concentrirter Schwefelsäure. Wird die Diazolösung nach längerem Stehen in viel Wasser gegossen, so fällt unter Stickstoffentwicklung ein weisses, krystallinisches Pulver nieder, das



Diese Verbindung ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, löst sich aber leicht in verdünnten Alkalien und in starken Säuren. Aus verdünnten Säuren lässt sie sich umkrystallisiren. Beim Erhitzen färbt sie sich dunkel ohne zu schmelzen und sublimirt bei sehr hoher Temperatur grösstentheils unzersetzt. Sie ist offenbar identisch mit der von Conrad und Guthzeit<sup>1)</sup> durch Bromiren des Lutidons erhaltenen Verbindung.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7ONBr_2$ .  
 Procente: Br 56.9, N 5.0.  
 Gef. » » 56.6, » 5.1.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 153.



Ich hatte bereits in der oben citirten vorläufigen Mittheilung über die Bildung der Nitroamidonicotinsäure berichtet. Die weitere Untersuchung hat ergeben, dass, wenn man der früheren Vorschrift gemäss die Nitrirung der Amidonicotinsäure in der Kälte vornimmt, dieselbe sehr unvollständig verläuft. Ich hatte damals noch nicht beobachtet, dass das Nitrat der Amidonicotinsäure in kaltem Wasser fast unlöslich ist, wodurch sich die irrthümliche Angabe, dass die Nitrirung in der Kälte glatt verläuft, erklärt. Das folgende Verfahren liefert 75 pCt. der theoretischen Ausbeute an Nitroverbindung.

Man trägt das Nitrat der Amidonicotinsäure in die fünffache Menge concentrirter Schwefelsäure ein und erwärmt dann unter langsamer Steigung der Temperatur bis auf 100°. Dabei findet eine nicht unerhebliche Gasentwicklung statt, die von der Oxydation eines kleinen Theils der Amidonicotinsäure zur Oxynicotinsäure herrührt. Die Nitrirung ist beendet, wenn ein Tropfen der Lösung, mit ein bis zwei Tropfen Wasser versetzt, keinen bleibenden Niederschlag giebt. Dann wird die Lösung in Eiswasser gegossen. Hierbei scheidet sich nur etwas Oxynicotinsäure ab, von der abfiltrirt wird, um dann durch Abstumpfen der Schwefelsäure die Nitroamidonicotinsäure aus der Lösung abzuscheiden. Sie krystallisirt in gelben, mikroskopischen, Nadelchen aus, die in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich sind und sich aus verdünnten Mineralsäuren leicht umkrystallisiren lassen. Die Verbindung schmilzt unscharf bei 280° und sublimirt, was bei einer Nitroamidoverbindung sehr auffallend ist, theilweise unzersetzt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$ .

Procente: C 39.3, H 2.7, N 23.0.

Gef. » » 29.0, » 3.0, » 22.8 u. 23.2.

Die Säure zeigt basische Eigenschaften nur insofern, als sie in starken Säuren ziemlich leicht löslich ist. Dagegen bildet sie mit Basen gut krystallisirende Salze, die beim Erhitzen verpuffen. Das Kaliumsalz krystallisirt in rothgelben Nadeln, die in Wasser leicht, in conc. Kalilauge schwer, in Alkohol kaum löslich sind.

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

Procente: K 17.6,

Gef. » » 17.8.

Das Natriumsalz bildet gelbe Nadelchen, die in kaltem Wasser nur mässig, in Natronlauge und Alkohol sehr wenig löslich sind.

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

Procente: Na 11.2.

Gef. » » 11.5.

Das Baryumsalz und Calciumsalz fallen in sehr schwer löslichen gelben, mikroskopischen Blättchen aus.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_4N_3O_4)_2Ba$ .

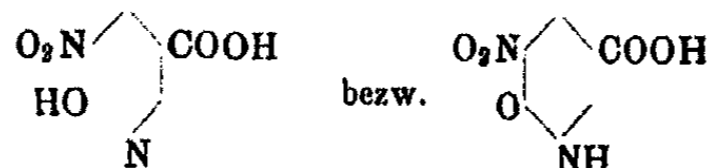
Procento: Ba 27.3.

Gef. » » 27.1.

Das Ammoniumsalz krystallisirt in gelben, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslichen Blättchen. Seine Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelben, schleimigen, mit Kupfersulfat einen grünen, amorphen, mit Bleiacetat einen gelben, in mikroskopischen Nadeln krystallisirten Niederschlag.

Was die Constitution der Nitroamidonicotinsäure anbelangt, so war es von vornherein sehr wahrscheinlich, dass die Nitrogruppe die Orthostellung zur Amidogruppe einnehmen würde. Damit stand auch in Uebereinstimmung, dass sie beim Kochen mit Alkalilauge Ammoniak entwickelt. Dabei sollte man die Bildung der entsprechenden Nitrooxynicotinsäure erwarten. Indessen liess sich diese Verbindung aus dem Reactionsproduct nicht isoliren. Die beim Ansäuern der Lauge auftretende Kohlensäureentwicklung weist vielmehr darauf hin, dass Abspaltung der Carboxylgruppe stattgefunden hat. Dagegen lässt sich die

$\beta'$ -Nitro- $\alpha'$ -oxynicotinsäure



erhalten, wenn man die Nitroamidonicotinsäure in concentrirter Schwefelsäure diazotirt und die Lösung nach mehrtägigem Stehen auf Eis giesst. Es fällt dann die Nitrooxysäure unter Stickstoffentwicklung aus. Jedoch wird hierbei nur ein Theil, etwa die Hälfte der angewandten Amidosäure, umgesetzt. Der andere Theil bleibt unangegriffen und kann nach dem Abfiltriren der Oxyverbindung durch Abstumpfen der Schwefelsäure mit Ammoniak aus der Lösung abgetrennt werden.

Die Nitrooxynicotinsäure ist in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, mikroskopischen, federförmig gruppirten Krystallen, die gegen  $250^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4N_2O_5$ .

Procento: C 39.1, H 2.2, N 15.2.

Gef. » » 38.7, » 2.4, » 15.2.

Die Salze der Säure verpuffen beim Erhitzen. Es können zwei Wasserstoffatome durch Metall ersetzt werden.

Das Ammoniumsalz bleibt in ziemlich schwer in kaltem Wasser löslichen, gelben Krystallen beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung der Säure zurück.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3N_7O_5 \cdot NH_4$ .

Procente: N 20.9.

Gef. » » 20.7.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich.

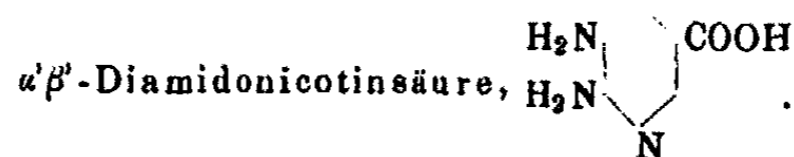
Die Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Silbernitrat einen gelben, amorphen, mit Bleiacetat einen gelben, krystallinischen Niederschlag, dagegen mit Kupfersulfat und Baryumchlorid keine Niederschläge. Versetzt man dagegen die Lösung des Ammoniumsalzes mit der äquivalenten Menge Ammoniak, so giebt die Lösung mit Kupfersulfat einen schmutzig grünen, amorphen und mit Baryumchlorid einen gelben, gut krystallisirten Niederschlag. Dieses Baryumsalz beweist die Bibasicität der Nitrooxynicotinsäure.

Analyse: Ber. für  $C_6H_7N_7O_5 \cdot Ba$ .

Procente: Ba 42.9.

Gef. » » 42.3.

Die Constitution der Nitroamidonicotinsäure und damit auch der daraus derivirenden Oxyssäure musste sich voraussichtlich sicherstellen lassen, wenn man die Verbindung zur Diamidonicotinsäure reducirt und die Orthostellung der beiden Amidgruppen durch eine der in der Benzolreihe allgemein gültigen Reactionen beweisen konnte.



Die Nitroamidonicotinsäure lässt sich sowohl durch Schwefelammonium wie durch Zinn und Salzsäure reduciren, am bequemsten durch letzteres Reductionsmittel. Aus der salzsauren Lösung wird, nachdem die Einwirkung des Zinns durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt ist, nach starkem Verdünnen das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt, die farblose Lösung mit Ammoniak übersättigt und Essigsäure bis zur sauren Reaction hinzugefügt. Dabei fällt die Diamidonicotinsäure als graues Krystallpulver nieder. Sie ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und lässt sich aus sehr verdünnter Essigsäure umkrystallisiren. Sie schmilzt bei  $300^\circ$  noch nicht. Sie enthält ein Molekül Krystallwasser, das bei  $120^\circ$  vollständig weggeht.

Analyse: Ber. für  $C_6H_7N_5O_2 + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  10.5, N 24.6.

Gef. » » 10.9, » 24.9.

Analyse: Ber. für  $C_6H_7N_3O_2$ .

Procente: C 47.1, H 4.6, N 27.5.  
Gef. » » 46.7, » 4.9, » 27.3.

Die Verbindung hat nur schwach saure Eigenschaften. In der berechneten Menge Ammoniak löst sie sich nicht auf, wohl aber in einem mässigen Ueberschuss. Die Salze mit Basen wurden daher nicht näher untersucht.

Mit Säuren bildet die Verbindung dagegen wohlcharakterisirte Salze und zwar verhält sie sich wie eine einbasische Verbindung. Das Chlorid ist in Wasser und Alkohol leicht, in concentrirter Salzsäure schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_6H_7N_3O_2 \cdot HCl$ .

Procente: Cl 18.7.  
Gef. » » 18.6.

Das Sulfat krystallisirt in weissen, mikroskopischen Nadeln, die in kaltem Wasser und in Alkohol schwer, in heissem Wasser leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_7N_3O_2)_2H_2SO_4$ .

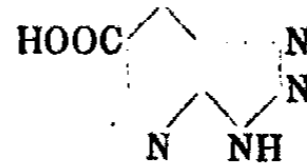
Procente:  $H_2SO_4$  24.3.  
Gef. » » 24.7.

Das Platindoppelsalz ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Das Pikrat bildet gelbe, sehr schwer lösliche Kryställchen, die sich gegen  $245^\circ$  ohne zu schmelzen zersetzen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_7N_3O_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$ .

Procente: N 22.0.  
Gef. » » 22.3.

$\alpha'$ -Azimidonicotinsäure,



Ein Characteristicum der aromatischen Orthodiamine ist, dass sie durch salpetrige Säure in die sogen. Azimidverbindungen übergeführt werden. Von der Voraussetzung ausgehend, dass die Amidogruppe in der  $\beta$ -Stellung des Pyridins mit salpetriger Säure in normaler Weise reagiren würde, untersuchte ich, um die vorbeschriebene Diamidonicotinsäure als Orthodiamin zu kennzeichnen, die Einwirkung von Natriumnitritlösung auf eine verdünnte, salzsaure Lösung der genannten Verbindung. Lässt man zu dieser Lösung eine Nitritlösung von bekanntem Gehalt zufließen, so wird genau ein Molekül Nitrit auf ein Molekül der Diamidosäure verbraucht, bis sich in der Lösung freie salpetrige Säure nachweisen lässt. Unterdessen scheidet sich aus der Lösung in fast weissen Kryställchen die Azimidonicotinsäure nahezu in berechneter Menge aus. Die neue Verbindung ist in Wasser und Alkohol in der Kälte

schwer, in der Hitze leicht löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in verfilzten, weissen Krystallen mit einem Molekül Krystallwasser. Sie zersetzt sich gegen  $270^{\circ}$ , ohne scharf zu schmelzen. Das Krystallwasser entweicht vollständig erst bei etwa  $150^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_6H_4N_4O_2$ .

Procente: C 43.9, H 2.4, N 34.1.

Gef. » » 43.8, » 2.6, » 34.2.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4N_4O_2 + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  9.9, N 30.9.

Gef. » » 10.4, » 31.3.

Die Verbindung besitzt kaum basische Eigenschaften. Sie löst sich zwar in concentrirten Mineralsäuren, wird aber durch Wasser wieder abgeschieden. Dagegen ist sie eine starke Säure, die Lakmus röthet und zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome enthält. Demnach ist auch der Wasserstoff der Imidogruppe, dessen Platz übrigens in der oben angegebenen Formel willkürlich gewählt ist, durch Metalle ersetzbar, wieder ein Beweis für den acidificirenden Einfluss der benachbarten Stickstoffatome.

Das Ammoniumsalz bleibt beim Abdampfen der ammoniakalischen Lösung der Säure in weissen, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslichen Krystallen zurück.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3N_4O_2 \cdot NH_4$ .

Procente: N 38.7.

Gef. » » 38.4.

Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit den Salzen der Schwermetalle Niederschläge von nicht völlig constanter Zusammensetzung. Löst man aber die Säure in soviel Ammoniaklösung auf, dass die Lösung auf ein Molekül der Säure genau zwei Moleküle Ammoniak enthält, so erhält man die folgenden Fällungen: mit Kupfersulfat blau amorph, mit Bleiacetat weiss, krystallisirt, mit Silbernitrat weiss amorph. Letzteres wurde analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3N_4O_2, Ag_2$ .

Procente: Ag 57.1.

Gef. » » 56.2.

Das Baryumsalz fällt in weissen Kryställchen aus.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3N_4O_2 \cdot Ba$ .

Procente: Ba 45.8.

Gef. » » 45.4.

Die Salze verpuffen beim Erhitzen.

Ganz kürzlich ist das  $\alpha$ -Amidopyridin von Philips<sup>1)</sup> und von H. Meyer<sup>2)</sup> mit Benutzung sehr ähnlicher Reactionen dargestellt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 839.

<sup>2)</sup> Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Classe, Bd. 103, Abth. II b. März 1894.

worden. Philips hat auf die Chinolinaminsäure Natriumhypobromit einwirken lassen und so die  $\alpha$ -Amidonicotinsäure und aus dieser das  $\alpha$ -Amidopyridin gewonnen. H. Meyer hat aus Picolinsäureamid ebenfalls durch die Hofmann'sche Reaction direct  $\alpha$ -Amidopyridin erhalten. Die Verfasser stellen Versuche zur Darstellung des  $\beta$ -Amidopyridins auf ähnlichem Wege in Aussicht, und habe ich daher zunächst auf die naheliegenden Versuche, das  $\beta$ -Amidopyridin aus der vorbeschriebenen Nitrooxynicotinsäure zu gewinnen, verzichtet, da der andere Weg bequemer zum Ziele führen dürfte. Dagegen vermag ich der Ansicht von H. Meyer, dass seiner Gewinnungsmethode des  $\alpha$ -Amidopyridins unbedingt der Vorzug vor der Marckwald'schen eingeräumt werden muss, für die Darstellung gerade dieser Verbindung nicht zuzustimmen. Der genannte Autor ist übrigens irrthümlich der Ansicht, dass das Amidopyridin von mir durch Destillation der Amidonicotinsäure mit Kalk dargestellt worden ist.

Berlin, im Mai 1894.

**246. Lassar-Cohn: Die krystallisirbaren Säuren der menschlichen Galle.**

(Eingegangen am 10. Mai.)

Die Säuren, welche nach Abspaltung des Taurins und Glycocolle in der Menschengalle vorhanden sind — sei es, dass diese Abspaltung durch Fäulniss oder durch Kochen mit Alkalien bewirkt war — haben lange Zeit für unkrystallisirbar und in Folge dessen für unentwirrbar gegolten.

Die ersten ernstlichen Versuche, wenigstens die der Cholalsäure der Rindergalle, welche nicht schwer krystallisirt<sup>1)</sup> zu erhalten ist, entsprechende Säure aus der Menschengalle abzuscheiden, hat Bayer unternommen, der bei der Gelegenheit auch alle bis dahin über die chemische Zusammensetzung der Galle der verschiedenen Thiere bekannt gewordenen Untersuchungen<sup>2)</sup> zusammengestellt hat. Seine

<sup>1)</sup> Anmerkung: Sehr grosse Mengen roher Cholalsäure verschwinden bekanntlich, wenn man sie zu ihrer Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Wie ich (diese Berichte 26, 149) gezeigt habe, gehen sie dabei in den nicht mehr auskrystallisirenden Ester der Säure über. Reibt man aber die harzige Rohsäure mit einigen Tropfen Ammoniak durch und stumpft so die letzten Reste der von ihr eingeschlossenen Salzsäure ab, so erhält man aus ihr durch Umkrystallisiren sofort sehr reichlich prachtvolle Octaëder neben verhältnissmässig wenig Mutterlauge.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, 358 und 3, 293.



Analysen führten zu einer Formel  $C_{18}H_{28}O_4 + 2H_2O$ , und da diese von der der Cholalsäure des Rindes abweicht, glaubte er es mit einer neuen Säure zu thun zu haben, die er Anthrocholalsäure betitelte. Schotten<sup>1)</sup> zeigte dann, dass das, was Bayer analysirt hat, ein Gemisch zweier Substanzen gewesen ist, nämlich aus gewöhnlicher Cholalsäure und einer zweiten, von ihm entdeckten und Fellinsäure genannten Verbindung, der er die Formel  $C_{23}H_{40}O_4$  gab, bestanden hat.

Die Uebertragung der Methode, nach welcher es mir<sup>2)</sup> gelang, die sämtlichen in der Rindergalle vorkommenden Säuren zu identificiren, hat bei ihrer Anwendung auf die Menschengalle Folgendes ergeben:

Hr. Prof. Nauwerck, dem es gestattet sei auch an dieser Stelle meinen Dank dafür auszudrücken, hat längere Zeit hindurch für mich sämtliche bei den hiesigen pathologischen Sectionen erhaltbare Galle, die also verhältnissmässig frisch war, sammeln lassen.

Sie wurde zu dem Zwecke in eine Flasche, in der sich eine abgemessene reichliche Menge von 10 proc. Kalilauge befand, gegossen. Im Ganzen standen mir 2580 ccm Galle zu Gebote, die in zwei Portionen, einmal 1580 ccm und das andere Mal 1000 ccm verarbeitet wurden.

Durch Zugabe von Wasser wurde das Gemisch auf einen Gehalt von etwa 6 pCt. Kalihydrat gebracht und dann in einem eisernen, mit Deckel versehenen Gefäss unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers 24 Stunden im Sieden erhalten. Nachdem hierauf Kohlensäure bis zur völligen Sättigung des freien Alkalis eingeleitet war, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampft und im Scheidetrichter mit Alkohol extrahirt. Die Pottaschelösung setzt sich bald ab, und dreimaliges Ausschütteln genügt zur quantitativen Entziehung der in ihr vorhandenen organisch-sauren Kaliumsalze.

Mylius<sup>3)</sup>, von dem diese Methode zur Zerlegung der gepaarten Gallensäuren herrührt, hat seiner Zeit Natronlauge empfohlen. Es ist aber bequemer, schliesslich die organisch-sauren Alkalisalze aus der Pottaschelösung auszuschütteln, als sie dem festen Natriumcarbonat durch Auskochen mit Alkohol zu entziehen.

Die alkoholische Lösung ward hierauf mit vier Theilen Wasser verdünnt und mit einer Lösung von Barymchlorid so lange versetzt, als dieselbe noch einen Niederschlag hervorbrachte, von dem alsdann abfiltrirt wurde.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 10, 175 und 11, 268.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 805, 1829 und 26, 146.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 12, 262.

Aus dem Filtrat fiel auf Salzsäurezusatz ein schwarzes Harz, das herausgenommen und mit ein wenig Alkohol auf dem Wasserbade durchknetet wurde. Während die auf dem gleichen Wege aus Rindergalle dargestellte Cholalsäure, der auf diese Weise ein letzter Rest von Wasser entzogen wird, alsdann sehr bald hart wird, ging umgekehrt dies Säuregemisch dabei in einen nicht mehr erstarrenden schwarzen Theer über.

Nun giebt die Cholalsäure, wie Mylius mitgetheilt hat, eine Blaufärbung mit einer Lösung von Jod in Jodkalium. Ich stelle die Reaction so an, dass ich zu einem Wenig der Säure in einem Schälchen einige Tropfen absoluten Alkohols füge, diesen verdunste und dann eine nicht sehr starke Lösung von Jod in Jodkalium ins Schälchen giesse, worauf sich die Stelle, an der sich die eingetrocknete Cholalsäure befindet, prachtvoll blau färbt.

Diese Reaction giebt auch, wie ein besonderer Versuch lehrte, die rohe Cholalsäure aus der Rindergalle. Im Gegensatz dazu ist sie mit der erwähnten Rohsäure aus der menschlichen Galle nicht zu erhalten. Sie tritt aber ein, wenn man dieser auch nur die geringste Spur von Cholalsäure aus Rindergalle zufügt. Dies letztere war Veranlassung, dass ich lange Zeit annahm, dass in der Menschengalle keine mit der Cholalsäure identische Säure vorkomme, obgleich nach den sehr genauen Angaben Schotten's<sup>1)</sup>, der die Identität dieser Säuren auch auf krystallographischem Wege feststellen liess, eigentlich kein Zweifel mehr herrschen konnte.

Da für Säuren von der angegebenen theerähnlichen Beschaffenheit Eisessig wohl das beste Krystallisationsmittel ist, wurde sie in möglichst wenig von diesem unter Thierkohlezusatz gelöst. Das trotzdem fast schwarze Filtrat setzte im Laufe von 6 Tagen Krystalle ab, deren Menge nicht weiter zuzunehmen schien, und die deshalb abfiltrirt und beim Nachwaschen mit Eisessig fast weiss erhalten wurden.

Die so erhaltene Säure wog 3.5 g; sie wurde aus Aceton umkrystallisirt und zeigte jetzt den Schmelzpunkt 166°. Nach mehrmaligem weiteren Umkrystallisiren aus Aceton unter Zusatz von Petroläther zeigte sie sowohl wie der Rückstand der letzten Mutterlauge den Schmelzpunkt 169°. Die nunmehr sicher reine Säure wurde unter Ueberleiten eines ganz schwachen Luftstromes im stark luftverdünnten Raume bei 80° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und analysirt, nachdem die Abwesenheit von Stickstoff und Schwefel nachgewiesen war.

Unter dem Mikroskop erscheint sie entweder in langen Einzelprismen krystallisirt oder erinnert, falls diese von einem Mittelpunkte strahlenförmig ausgehen, im Aussehen an Kreatininchlorzink. Zer-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 10, 184.

reibt man sie im Achatmörser, so springt sie, indem sie in Folge des Reibens stark elektrisch wird, theilweise aus der Schale. Sie hat absolut keinen Geschmack im Gegensatz zur gallig bitter schmeckenden Cholalsäure. Die Aeusserlichkeiten erinnern sehr an die Fellinsäure,  $C_{23}H_{40}O_4$ , Schotten's, nur giebt er deren Schmelzpunkt, den er allerdings an einer amorphen Portion bestimmte, zu  $120^{\circ}$  an.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{40}O_4$ .

Procente: C 72.63, H 10.53,  
Gef. » » 72.39, 72.98, » 10.10, 9.74.

Nimmt man für die Fellinsäure die Formel  $C_{23}H_{38}O_4$  an, wonach dieselbe das nächstniedrigere Homologe der Choleinsäure,  $C_{24}H_{40}O_4$ , wäre, welche für Kohlenstoff 73.02 und Wasserstoff 10.05 pCt. verlangt, so stimmen meine Analysenzahlen besser auf diese Formel und wäre damit ein einfacher Zusammenhang zwischen den drei jetzt sicher bekannten specifischen Gallensäuren gegeben.

Cholalsäure,  $C_{24}H_{40}O_5$ ,  
Choleinsäure,  $C_{24}H_{40}O_4$ ,  
Fellinsäure,  $C_{23}H_{38}O_4$ .

Doch können natürlich die wenigen bisher von der letzten Säure vorliegenden Analysen, denen sich noch zwei anschliessen werden, diese Frage nicht entscheiden, und muss sie weiteren Untersuchungen, denen mehr Ausgangsmaterial und die nunmehrigen Ergebnisse zur Verfügung stehen, vorbehalten bleiben.

Die von den 3.5 g Krystallen abfiltrirte Lauge war auf keine Art zur Krystallisation mehr zu bringen. Als dann später die zweite Portion Galle zur Verarbeitung kam, gelang es in keiner Weise, aus der auf dem gleichen Wege hergestellten Eisessiglösung der Rohsäure trotz Monate langen Wartens überhaupt irgend welche Krystalle zu erzielen. Die Mylius'sche Reaction mit einer Lösung von Jod in Jodkalium hatte sie ebenfalls nicht gegeben, und so wurde denn die Mutterlauge der ersten mit dieser zweiten Portion zusammen verarbeitet. Sie wurden in Natronlauge gelöst, wieder mit Salzsäure gefällt, und nun fand sich, dass ein grosser Theil der Säure sich mit Aetheralkohol ausschütteln liess, während nur ein wenig Harz ungelöst blieb.

Dieses Harz wurde abfiltrirt, und, da es sich nicht vom Filter herunterbringen liess, ward es mit Baryhydrat ausgekocht, aus der Lösung der Ueberschuss an Alkali durch Kohlensäure gefällt und die nach dem Filtriren erhaltene Lösung eingedampft. Sie gab nach längerem Stehen im Exsiccator spurenweise Krystalle, deren Menge zur Untersuchung bei weitem zu gering war.

Der erwähnte ätherische Auszug wurde durch Schütteln mit Thierkohle fast völlig entfärbt und sodann mit Chlorcalcium getrocknet. Der Rückstand, der nach dem Abdestilliren des Aethers

hinterblieb, wurde in Aceton gelöst und mit Petroläther gefällt. Hierdurch fiel ein helles Oel aus, in dem einige Krystalle sich absetzten, welche sich als identisch mit den als Fellinsäure bezeichneten erwiesen. Nach 10 Tagen wurden die Krystalle durch Filtration entfernt und die ölige Säure auf dem Wasserbade bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, sie wog jetzt 17 g. Da sie auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen war, wurde sie schliesslich in Ammoniak gelöst und aus dieser Lösung in Form ihres in Wasser so gut wie unlöslichen Baryumsalzes durch reichlichen Zusatz von Baryumchloridlösung wieder ausgefällt. Da die Fällung aber harzig war, wurde die ganze Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und der jetzt zerreibliche Rückstand bis zum Verschwinden der Chlorreaction an der Pumpe gewaschen.

Das restirende Baryumsalz lässt sich am besten aus 40procentigem Alkohol umkrystallisiren. Hierbei ging leider ziemlich viel Material verloren.

Von den verschiedenen Krystallisationen des Baryumsalzes, die so erhalten wurden, wurden Baryumbestimmungen (die Zahlen folgen weiterhin) ausgeführt, doch erwiesen sich die gefundenen Baryumgehalte um reichlich 1 pCt. zu niedrig, wenn man von der Annahme ausging, dass man es mit fellinsaurem Baryum von der Schotten'schen Formel  $(C_{23}H_{39}O_4)_2Ba$ , welches 15.25 pCt. Baryum erfordert, — die zur Analyse bestimmten Portionen waren bis zur Gewichtsconstanz getrocknet worden — zu thun habe. Deshalb wurde das noch vorhandene krystallisirte Salz, durch längeres Digeriren mit einer Natriumcarbonatlösung auf dem Wasserbade, ins Natriumsalz übergeführt und aus dessen Lösung durch Salzsäurezusatz die Säure ausgefällt. Schütteln mit Aetheralkohol führte sie in diesen über. Dessen Rückstand wurde in absolutem Alkohol gelöst und im Exsiccator verdunsten gelassen.

Hierbei schied sich nun ganz wider Erwarten eine Säure in wunderschönen Krystallen ab, die unter dem Mikroskop als prachtvolle Octaëder, ganz entsprechend der Abbildung, erscheinen, die Schotten<sup>1)</sup> von der von ihm aus menschlicher Galle erhaltenen Cholalsäure seinen Mittheilungen beigefügt hat. Diese so erhaltene Säure giebt nun auch die Blaufärbung mit einer Lösung von Jod in Jodkalium. Der Baryumgehalt der Salze stimmt ebenfalls auf cholalsaures Baryum. Ihre eigene Analyse stimmt darauf und ebenso ihr Gehalt von einem Molekül Krystallalkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_6O$ .

Procente:  $C_2H_6O$  10.13, C 70.59, H 9.80.

Gef. » » 10.75, » 70.61, » 9.95.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physiol. Chem. 10. 185.

Analyse: Ber. für  $(C_{24}H_{39}O_5)_2Ba$ .

Procente: Ba 14.40.

Gef. » » 14.16, 14.17, 14.26.

Damit ist die Gegenwart von Cholalsäure in der menschlichen Galle, trotz des Fehlens der Jodreaction der Rohsäure, erwiesen.

Die alkoholische Mutterlauge der Baryumsalze der Cholalsäure wurde mit einer Natriumcarbonatlösung auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand mit Wasser extrahirt. Aus dieser wässrigen Lösung fällte Salzsäure eine Säure in Flocken, die in keiner Weise zum Krystallisiren zu bringen war. Bei ihrer geringen Menge und Leichtlöslichkeit in Eisessig konnte dieser nicht zur Anwendung gelangen. Schliesslich wurde sie aus einer trockenen Acetonlösung mit Petroläther als Harz gefällt, dieses Harz, das fast farblos war, bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und analysirt. Die Analysen ergaben, trotz des nicht krystallisirten Materials, dass wiederum Fellinsäure vorliegt.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{33}O_4$ .

Procente: C 73.02, H 10.05,

Gef. » » 72.67, 72.49, » 10.05, 9.81.

Hiermit ist gezeigt, dass die aus der Galle erhaltene Rohsäure nur aus Fellinsäure und Cholalsäure ohne sonstige Beimengungen besteht, indem eine vollständige Aufarbeitung der Mutterlaugen stattgefunden hat, und zwar schätze ich, dass etwas mehr Fellinsäure als Cholalsäure vorhanden ist.

Die neben diesen beiden Säuren noch vorkommenden Säuren waren (siehe oben) aus der Rohlauge durch Baryumchloridlösung ausgefällt worden. Das so erhaltene Baryum Salz wurde sammt den Faltenfiltern mit 2 L. zweiprocentiger Natriumcarbonatlösung längere Zeit gekocht. Die durch Filtration gereinigte Lösung erstarrte beim Erkalten nach Art eines Seifenleims, der auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und alsdann dreimal mit 80procentigem Alkohol extrahirt wurde. Die sehr dunkle Lösung liess beim Erkalten ziemlich reichlich Krystalle fallen, die sich als Cholesterin erwiesen.

Dadurch unterscheidet sich die menschliche Galle ebenfalls durchaus von der Rindergalle, indem man beim Verarbeiten der letzteren auf dem angegebenen Wege niemals auch nur Spuren von Cholesterinkrystallen erhält.

Zwecks Entfernung des Cholesterins wurde die alkoholische Lösung zur Trockne gedampft und dann mit Wasser wieder aufgenommen. Das in dieser Lösung jetzt noch vorhandene Cholesterin wurde durch häufiges Ausschütteln mit Aether quantitativ entfernt, nachdem Schütteln mit Chloroform zur Emulsionsbildung geführt hatte.

Die aufgekochte Lösung der Natriumsalze wurde auf 0.5 L. verdünnt und jetzt fractionirt mit je 5 ccm Normalbaryumchlorid wieder gefällt.

Die erste Fällung gab, nachdem sie durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt war, eine ölige Abscheidung, die bald erstarrte und, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 59.5° schmolz. Es lag also, wie erwartet, ein Gemisch von Fettsäuren vor, dessen Schmelzpunkt nach nochmaliger Fractionirung auf 62.5° stieg. Die aus der zweiten Fällung abgeschiedene Säure schmolz bei 57°, welcher Schmelzpunkt nach der Fractionirung auf 58.2° stieg.

Weitere 2.5 ccm brachten nur noch einen geringen Niederschlag hervor, dessen wieder abgeschiedene Säure nicht mehr erstarrte. Sie wurde deshalb in Natronlauge gelöst, mit Bleiacetatlösung wieder ausgefällt und der Bleiniederschlag mit Aether extrahirt. Einleiten von Schwefelwasserstoff in die getrocknete ätherische Lösung gab einen starken schwarzen Niederschlag von Schwefelblei, und das Filtrat von diesem hinterliess wieder eine ölige Säure, die damit als Oelsäure erwiesen ist.

Hiermit ist es möglich, wenn man als Mittelformel für die Berechnung die Formel der Palmitinsäure,  $C_{16}H_{32}O_2$ , zu Grunde legt, die Menge der Fettsäuren in der Galle zu berechnen. 1580 ccm Galle hatten so viel Fettsäuren geliefert, dass 12.5 ccm Normalbaryumchloridlösung zu deren Ueberführung in ihre Baryumverbindung nöthig waren, folglich enthielt die Galle 0.203 pCt. an ihnen.

Die auf die angegebene Art von den Fettsäuren befreite, sehr verdünnte Lösung wurde darauf, um sie auf die jetzt noch vorhandenen, der Galle entstammenden Säuren untersuchen zu können, wozu man diese am besten wieder ins Natriumsalz überführte, mit Soda-lösung zur Trockne gedampft und diese Lösung mit Alkohol extrahirt. Der alkoholische Extract wurde alsdann zur Trockne gedampft und sein in wenig Wasser gelöster Rückstand wiederum mittels Baryumchlorid in ein in dem wenigen Wasser kaum lösliches Baryumsalz übergeführt, welches sich durch Auskochen mit Alkohol in zwei verschiedene Salze zerlegen liess.

Aus dem ungelöst gebliebenen Baryumsalz gelang es nicht, eine krystallisirte Säure zu gewinnen. Die harzig erhaltene Säure wog 1.8 g.

Wohl aber gelang dies aus dem alkohollöslichen Baryumsalz, und zwar in folgender Weise. Es wurde wiederum ins Natriumsalz übergeführt und dessen verdünnte Lösung mit je 15 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-schwefelsäure fractionirt gefällt. Jede Fällung wurde der Lösung durch Ausschütteln mit alkoholhaltigem Aether entzogen und so 7

solche Lösungen erhalten. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterblieben 7 ölige Säureportionen. Diese wurden nach dem Abgiessen des Wassers in Aceton gelöst, welche Lösungen durch Zugabe von Chlorcalcium getrocknet, von Thierkohle fast völlig entfärbt wurden. Die Filtrate hinterliessen nach dem Abdestilliren des Acetons wiederum 7 Harze, von denen aber im Laufe von 2 Stunden die Portionen 3, 4, 5 und 6 krystallisirten, während 1, 2 und 7 in keiner Weise dazu zu bringen gewesen sind.

Die theilweise noch mit Harz durchtränkten Krystalle wurden so lange durch Umkrystallisiren aus Aceton und Zugabe von Petroläther gereinigt, bis der Schmelzpunkt der Krystalle  $149^{\circ}$  und der des Rückstandes der letzten Mutterlauge kaum mehr verschieden waren. Die Menge derselben betrug jetzt nur noch 0.1192 g, die zur Analyse verwendet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{40}O_4$ .

Procente: C 73.47, H 10.21.

Gef. » » 74.07, » 10.44.

$C_{24}H_{40}O_4$  ist die Formel der Choleinsäure, von welcher ich seiner Zeit grössere Mengen aus der Rindergalle<sup>1)</sup> dargestellt habe. Die Methode ihrer Darstellung ist beide Male dieselbe gewesen, und indem ihre Analyse und ihr ganzes äusseres Verhalten unter einander übereinstimmen, kann kein Zweifel sein, dass die Choleinsäure auch in der menschlichen Galle vorkommt.

Aus dem Mitgetheilten geht also hervor, dass in der menschlichen Galle eine Säure mehr als in der Rindergalle, nämlich die Fellinsäure, vorkommt, für die die Formel  $C_{23}H_{38}O_4$  die richtigere zu sein scheint, und ausserdem also Cholalsäure und Cholefinsäure sowie Fettsäuren, nebst wenigem, nicht zum Krystallisiren zu bringenden Harz.

Königsberg, Laboratorium für medicinische Chemie und Pharmakologie.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 146.

349. J. W. Brühl: Notiz, betreffend Darstellung von freiem Hydroxylamin.

(Eingegangen am 10. Mai.)

Die neulichen Aeusserungen des Hrn. Lobry de Bruyn (diese Berichte 27, 967) dürften wohl den Anschein erwecken, als könnte man das freie Hydroxylamin in continuirlichem Destillationsprocess, mittels meines Vacuumfractionirers<sup>1)</sup>, nur in Mengen von wenigen Gramm darstellen. Da dies weder meinen Erfahrungen, noch den mir von anderen Seiten mitgetheilten entspricht, so sehe ich mich im Interesse Derjenigen, welche sich grössere Mengen jenes Körpers rasch und gefahrlos zu verschaffen wünschen, zu der Erklärung veranlasst, dass der Gewinnung von Hunderten von Gramm Hydroxylamin nach dem von mir beschriebenen Verfahren (diese Berichte 26, 2508), in einer Operation, gar nichts im Wege steht. An den von mir angegebenen Orts gemachten thatsächlichen Angaben habe ich heute in keiner Beziehung etwas zu ändern.

Heidelberg, im April 1894.

250. Eug. Bamberger: Ueber die Reduction der Nitroverbindungen.

[I. Mittheilung über Alkylhydroxylamine.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Seit mehr als zwei Jahren habe ich mich vergebens bemüht, eine ergiebige Darstellungsmethode für das Nitrosobenzol ausfindig zu machen; die kürzlich mitgetheilte Beobachtung<sup>2)</sup> über seine Entstehung aus Diazobenzolperbromid und Natronlauge kann kaum als eine befriedigende Lösung dieser Aufgabe angesehen werden.

<sup>1)</sup> Hr. L. de Bruyn beharrt dabei, meinen Apparat als Konowaloff-Brühl'schen zu bezeichnen. Ich habe hierzu zu bemerken, dass, wie ich schon in meiner ersten Beschreibung des Apparates (diese Berichte 21, 3339) erwähnte, sich ausser Konowaloff noch Gorboff, Kessler, Billeter, und auch noch manche andere Experimentatoren, an der praktischen Verwirklichung des meinem Instrumente zu Grunde liegenden und längst bekannten Principis betheilt haben. Ich selbst bediene mich schon seit zwanzig Jahren eines ähnlichen, auf demselben Princip beruhenden Apparates zur Destillation des Zinkäthyls im Kohlensäurestrom. Zu einer besonderen Verbindung des Namens Konowaloff mit meinem Apparate liegt also kein Grund vor.

<sup>2)</sup> s. die Abhandlung im gleichen Heft dieser Berichte.



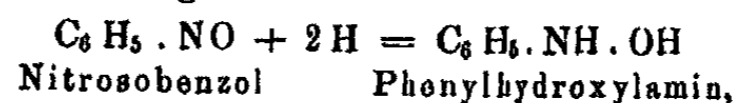
Insbesondere wurden zahlreiche Versuche angestellt, den erwähnten Körper aus Nitrobenzol zu erhalten; aber niemals auch nur die leiseste Andeutung eines Erfolges! Nachdem ich nun in letzter Zeit mit den Eigenschaften des Nitrosobenzols und vor allem seiner Reductionsproducte<sup>1)</sup> genauer bekannt geworden bin, ist das erstreute Ziel auf ein Mal in höchst einfacher Weise erreicht worden.

*Reduction des Nitrosobenzols.*

Ich kam zu dem unten angeführten Resultat auf Grund folgender Beobachtungen:

Concentrirte Salzsäure zerlegt Nitrosobenzol momentan schon bei 0°; dabei entsteht neben dem leicht isolirbaren Hauptproduct<sup>2)</sup> in sehr geringer Menge eine zweite Substanz, deren Verhalten, obwohl dieselbe nur in Form ihrer Lösung vorlag, dennoch keinen Zweifel liess, dass sie das öfters<sup>3)</sup> gesuchte  $\beta$ -Phenylhydroxylamin darstellt.

Da ein solcher Körper nur durch die reducirende Wirkung des Säurewasserstoffatoms gebildet sein konnte:



so wurde Nitrosobenzol — nachdem sich alkalische Reductionsmittel als unbrauchbar erwiesen hatten — mit Zinkstaub und Schwefelsäure behandelt und in der That eine Lösung erhalten, welche die nämlichen Eigenschaften zeigte, wie die oben erwähnte. Kein Zweifel also: das Reductionsproduct des Nitrosobenzols ist Phenylhydroxylamin.

Um nun das kostbare Nitrosobenzolmaterial zu schonen, stellte ich sofort den gleichen Versuch mit Nitrobenzol an und erhielt durch Erwärmen mit Zink und Schwefelsäure zu meiner Ueberraschung — denn ich hatte nicht ernsthaft geglaubt, einer so alten Reaction neue Seiten abgewinnen zu können — ein Filtrat, in welchem die Gegenwart des Phenylhydroxylamins mit voller Schärfe zu constatiren war.

Noch günstiger fiel der nächste Versuch aus: die Säure wurde dabei ganz weggelassen; man kochte Nitrobenzol einfach ein paar Augenblicke mit Wasser und Zinkstaub und in der filtrirten Lösung waren so reichliche Mengen von Phenylhydroxylamin vorhanden, dass dasselbe bald darauf in Form prächtig glänzender, langer Nadeln vom Schmelzpunkt 80—81°<sup>3)</sup> zur Analyse bereit lag. Die letztere ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ .  
 Procente: C 66.05, H 6.42, N 12.84.  
 Gef.        »        » 66.39, » 6.80, » 13.03.

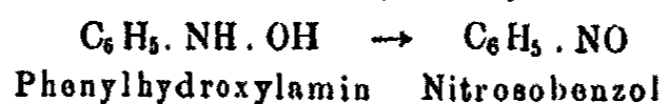
<sup>1)</sup> Diese Untersuchungen über Nitrosobenzol werden später mitgetheilt werden.

<sup>2)</sup> vergl. z. B. V. Meyer, diese Berichte 24, 3534.

<sup>3)</sup> Bei langsamem Erhitzen schmilzt es 4° niedriger.

Phenylhydroxylamin gehört somit zu den leichtest zugänglichen Substanzen; man kann es im Verlauf von 2–3 Minuten vollkommen rein darstellen. Auch seine Bereitung in grösserem Maassstabe begegnet keinen Schwierigkeiten<sup>1)</sup>.

Damit war nun aber auch das ursprüngliche Ziel — die Auffindung einer bequemen Darstellungsmethode des Nitrosobenzols — erreicht, denn letzteres kann auf leichte Weise und in vorzüglicher Ausbeute durch die verschiedenartigsten Oxydationsmittel aus Phenylhydroxylamin erhalten werden<sup>2)</sup>. Dieser Oxydationsprocess:

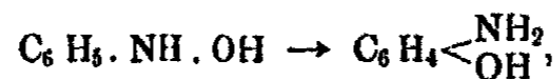


entspricht der Ueberführung eines secundären Alkohols in das zugehörige Keton.

Auch Nitrosobenzol ist also jetzt in beliebigen Quantitäten ohne erhebliche Mühe und Kosten herstellbar.

Von den interessanten Eigenschaften des Phenylhydroxylamins hebe ich heute nur seine grosse Empfindlichkeit gegen Alkalien — es wird von denselben momentan auch ohne Wärmezufuhr zerlegt — und sein ungewöhnlich grosses Reduktionsvermögen hervor; dasselbe äussert sich gegenüber Eisenchlorid, Bichromat, Kupfersulfat, Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Chlorkalk, Arsensäure, Kupferchlorid etc. und ist so stark ausgeprägt, dass die gepulverte Substanz (was bei der Vorbereitung zur Elementaranalyse bemerkt wurde) schon beim Verreiben mit Kupferoxyd zu Nitrosobenzol oxydirt wird. Sogar wasserfreies Kupfersulfat oxydirt die Benzollösung des Phenylhydroxylamins bei gewöhnlicher Temperatur und darf daher nicht zum Trocknen benutzt werden.

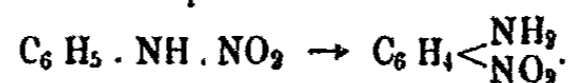
Mineralsäuren lagern Phenylhydroxylamin zu *p*-Amidophenol um:



<sup>1)</sup> Es kommt dabei auf richtige Bemessung der Mengen- und Zeitverhältnisse an; unter Umständen entsteht keine Spur Phenylhydroxylamin. Uebrigens entstehen dabei noch andere Körper, deren Untersuchung im Gang ist. Auch bei der Reduction des Nitrobenzols mit Eisen und Salzsäure (den im Grossbetrieb angewendeten Agentien) entsteht Phenylhydroxylamin, wovon man sich leicht durch einen Reagenzglasversuch überzeugen kann.

<sup>2)</sup> Auf diese Weise — durch Beobachtung des Nitrosobenzolgeruchs, der beim Erwärmen mit Eisenchlorid hervortritt — habe ich auch zuerst die Anwesenheit von Phenylhydroxylamin in den oben erwähnten Lösungen erkannt. Bestätigt wurde dieser Befund dann durch die Wahrnehmung, dass nach dem Kochen mit Schwefelsäure Eisenchlorid kein Nitrosobenzol mehr, sondern statt dessen Benzochinon erzeugt; durch die Mineralsäure war das Phenylhydroxylamin zu *p*-Amidophenol umgelagert worden.

ein Vorgang, welcher genau der Umwandlung der Diazobenzolsäure in *o*- und *p*-Nitranilin entspricht:



Beide Substanzen sind ja auch analog construirt: Phenylhydroxylamin ist in der Seitenkette hydroxylirtes, Diazobenzolsäure entsprechend nitrirtes Anilin.

Ich bin im Begriff — von meinem Assistenten Hrn. Dr. Berlé auf's Eifrigste und Geschickteste unterstützt — den neuen Hydroxylaminabkömmling nach verschiedenen Richtungen zu studiren; später sollen auch andere nitrirte und nitrosirte Körper in die entsprechenden Reductionsproducte übergeführt werden.

#### *Reduction des Nitromethans.*

Ermuthigt durch das günstige Resultat beim Nitrobenzol, nahm ich sogleich auch die Nitrokörper der Fettreihe in Angriff. Hier war die Auffindung des entsprechenden Hydroxylaminderivats allerdings nicht neu; V. Meyer hat Nitromethan schon vor 3 Jahren mittels »reinen« salzsauren Zinnchlorürs zu Methylhydroxylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ , reducirt<sup>1)</sup>.

Allein die Reindarstellung desselben, die Trennung von »reichlich« mitentstehendem Methylamin und Ammoniak »bietet grosse Schwierigkeiten«, welche nur unter Aufbietung Victor Meyer'scher Experimentirkunst schliesslich überwunden wurden.

Ich konnte mich nun leicht überzeugen, dass Nitromethan, kurze Zeit mit Zinkstaub und Wasser gekocht, lediglich Methylhydroxylamin<sup>2)</sup> ohne nachweisbare Mengen von Methylamin oder Ammoniak liefert; man braucht die filtrirte Reductionsflüssigkeit in der That nur mit Salzsäure anzusäuern, auf dem Wasserbad zur Trockne zu dampfen und über Schwefelsäure zu bringen, um das Methylhydroxylaminchlorhydrat in glänzenden Nadeln mit allen diesem Körper zukommenden Eigenschaften zu erhalten.

Auch dieser Versuch soll in meinem Laboratorium auf analoge Körper der Fettreihe ausgedehnt werden. Ob die Alkylhydroxylamine gegen Oxydationsmittel das gleiche Verhalten zeigen wie die phenylirte Substanz, werden demnächst anzustellende Versuche lehren.

Zum Schluss sei erwähnt, dass ich auch die einfachsten Nitro- und Nitrosokörper — Salpetersäure und salpetrige Säure — mit Zinkstaub und Wasser reducirt und auf diese Weise nicht unbedeutliche Mengen Hydroxylamin erhalten habe.

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

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3528. <sup>2)</sup> vergl. die Anmerkung<sup>1)</sup> auf voriger Seite.

251. Robert Otto: Die krystallographischen Eigenschaften der beiden stereoisomeren  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -chlorcrotonsäuren aus der  $\alpha$ -Dichlor- $s$ -dimethylbernsteinsäure.

(Eingegangen am 5. Mai.)

Im Anschluss an meine im 6. Hefte dieses Jahrgangs der Berichte auf S. 948 veröffentlichte kurze Mittheilung »Beitrag zur Frage nach den Bildungsbedingungen der beiden stereoisomeren  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -chlorcrotonsäuren aus der  $\alpha$ -Dichlor- $s$ -dimethylbernsteinsäure« mögen nun auch die Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung jener Säuren hier Platz finden, die auf meine Veranlassung Hr. Dr. Luigi Brugnatelli im mineralogischen Institute der Universität zu Rom gütigst vorgenommen hat, zur Vervollständigung bezw. Berichtigung dessen, was ich in dieser Beziehung auf Grund von Beobachtungen des Hrn. Prof. Kloos in meiner gemeinschaftlich mit G. Holst unter dem Titel »Zur Kenntniss des  $\alpha$ -Dichlorsubstitutes der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure« im Journal für praktische Chemie<sup>1)</sup> erschienenen Abhandlung veröffentlicht habe.

I. Säure, deren Schmelzpunkt zwischen  $50^{\circ}$  und  $60^{\circ}$  liegt.

Ueber die Krystallform dieser Verbindung lässt sich nach Brugnatelli's Mittheilungen nicht viel sagen. Aus Essigäther sowie aus Alkohol und aus Wasser krystallisirt dieselbe in sehr feinen, glasglänzenden oder seidenglänzenden Lamellen, die in ihrer vollkommensten Ausbildung sechsseitigen Umriss zeigen (Fig. 1). Der Winkel  $\alpha$  wurde ungefähr gleich  $122^{\circ}$  unter dem Mikroskope gefunden und für die Winkel  $\beta$  wurden Werthe ermittelt, welche zwischen  $118^{\circ}$  und  $120^{\circ}$  schwanken, also im Mittel  $119^{\circ}$  betragen. Die Krystalle sind ohne Zweifel optisch zweiachsig; die Auslöschung geht parallel resp. normal der Längsrichtung der Lamellen.



Fig. 1.

Durch diese tritt aber weder eine Axe noch eine Mittellinie aus; man sieht nur einen schwarzen Balken und einen Theil eines zweiachsigem Axenbildes.

Hier ergaben sich also erhebliche Differenzen zwischen den Resultaten von Brugnatelli und denen von Kloos<sup>2)</sup>. Nach diesen soll das »begrenzende Endflächenpaar unter annähernd  $90^{\circ}$  zusammen-

<sup>1)</sup> Bd. 41, S. 460—483. Diese Berichte 23, 454 c.

<sup>2)</sup> Vergl. auf S. 478 der oben citirten Abhandlung im Journ. f. prakt. Chem. die bezügliche Beschreibung mit einer Figur. Irrthümlicher Weise ist hier die fragliche Säure als »Chlortiglinsäure aus Dichloradipinsäure durch Erhitzen mit Wasser erhalten« bezeichnet worden, während die schwerer wasserlösliche, leichter schmelzende der beiden stereoisomeren Verbindungen gemeint ist, die nach der ursprünglichen fälschlichen Annahme gerade nicht aus der freien Säure, sondern nur aus deren Natriumsalze, neben der bei

stossene. Auch spricht Kloos von Axenaustritt, den Brugnatelli nicht beobachten konnte.

## II. Säure, deren Schmelzpunkt bei $73^{\circ}$ liegt.

Aus Essigäther und aus Alkohol erhält man von dieser Verbindung durchsichtige, farblose, glasglänzende Krystalle. Der Habitus derselben ist bei den einzelnen Individuen sehr verschieden; gewöhnlich sind dieselben tafelförmig, entweder nach  $\{001\}$  (Fig. 2), oder nach  $\{010\}$  (Fig. 3) ausgebildet; oft haben sie aber prismatisches Aussehen (Fig. 4), bedingt durch das Vorherrschen der Flächen von  $\{111\}$  oder von  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ; seltener erhalten sie durch das Zurücktreten von  $\{001\}$  und  $\{010\}$  octaëdrisches Aussehen.

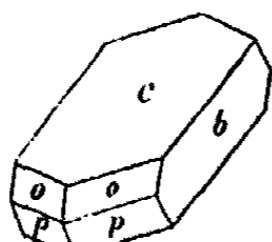


Fig. 2.

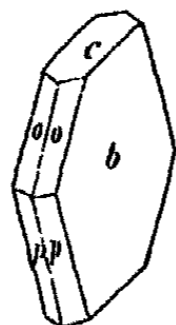


Fig. 3.

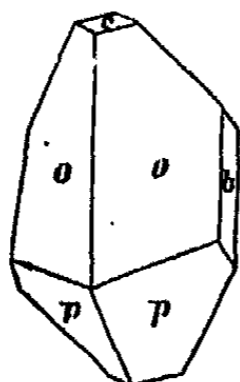


Fig. 4.

Krystalssystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.9232 : 1 : 1.2421$$

$$\beta = 83^{\circ} 23'$$

Beobachtete Formen:  $c = \{001\}$ ,  $b = \{010\}$ ,  
 $o = \{111\}$ ,  $p = \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ .

	Beobachtet	Berechnet
$(010) : (111)$	$55^{\circ} 4'$	—
$(010) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$52^{\circ} 2'$	—
$(001) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$65^{\circ} 5'$	—
$(001) : (111)$	$57^{\circ} 50'$	$57^{\circ} 35'$
$(111) : (11\bar{1})$	$57^{\circ} 36'$	$57^{\circ} 20'$
$(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$81^{\circ} 29'$	$81^{\circ} 34'$

Die Krystalle sind ziemlich vollkommen nach  $\{001\}$  spaltbar.

Die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene. Auf  $\{010\}$  macht eine Auslöschungsrichtung mit  $[001]$  und im stumpfen Winkel  $\beta$  einen Winkel von ungefähr  $23^{\circ}$ ; diese Richtung ist diejenige der ersten Mittellinie. Durch  $\{001\}$  tritt diese Mittellinie und eine Axe heraus. Dispersion der Axen sehr gross  $\rho < \nu$ . Doppelbrechung sehr energisch und negativ. Diese Resultate stimmen mit denen von Kloos überein. Kloos' M- und T-Flächen sind identisch mit Brugnatelli's  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ -Flächen und jenes P-Fläche ist Brugnatelli's  $\{001\}$ -Fläche.

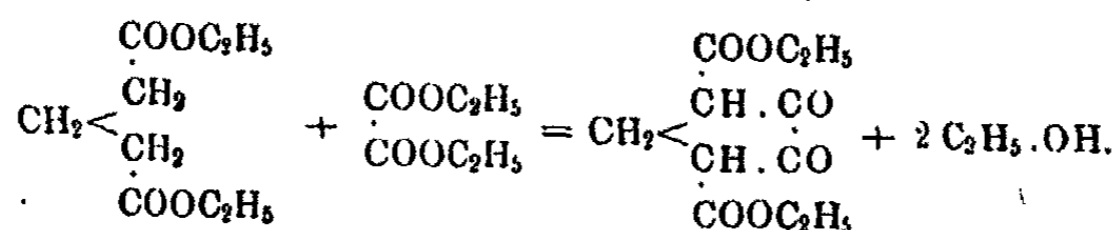
etwa  $73^{\circ}$  schmelzenden, in Wasser leichter löslichen Verbindung entstehen sollte. Die von zwei Figuren begleitete Beschreibung der krystallographischen Merkmale dieser Säure beginnt in jener Abhandlung auf S. 477.

252. L. Claisen: Notiz über die Einwirkung von Oxaläther auf Dibenzylketon.

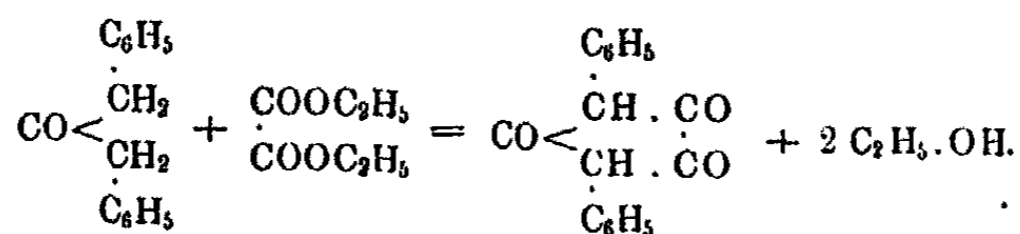
[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

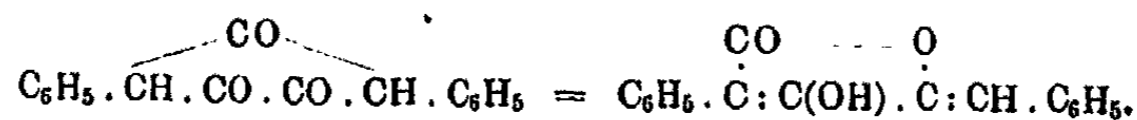
In dem letzten Heft dieser Zeitschrift (S. 965) theilt W. Dieckmann mit, dass es ihm gelungen sei, Glutarsäureäther mit Oxaläther zu dem Dicarbonsäureäther des Diketopentamethylens zu verbinden:



Eine ganz ähnliche Synthese, die allerdings Hrn. Dieckmann nicht bekannt sein konnte, da sie bisher nur in der Dissertation des Hrn. Th. Ewan<sup>1)</sup> mitgetheilt worden ist, habe ich in Gemeinschaft mit dem Letzteren schon vor 4 Jahren ausgeführt. Oxaläther verbindet sich mit Dibenzylketon bei Gegenwart von Natriumäthylat fast quantitativ zu Oxalyldibenzylketon<sup>2)</sup> (Diphenyltriketopentamethylen):



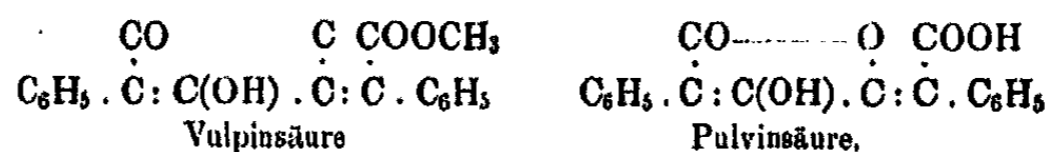
Eine Mittheilung über diesen Körper und die daraus dargestellten Derivate ist bisher unterlassen worden, weil ich erst die Constitution eines Isomeren aufzuklären wünschte, in welches das Oxalyldibenzylketon glatt übergeht, wenn dasselbe einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird. Dieser zweite Körper scheint ein Oxylacton zu sein, dessen Entstehung aus dem Oxalyldibenzylketon vielleicht in folgender Weise zu deuten ist:



<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation, München 1890.

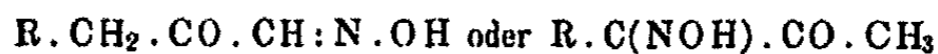
<sup>2)</sup> Oxalyldibenzylketon löst sich in überschüssigen Alkalien mit dunkelblauvioletter Farbe. Es scheint danach fraglich, ob die von der Acetonoxalsäure aus dargestellten Salze,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{Me}$ , die ihnen früher beigelegte complicirtere Formel besitzen; sie können auch einfach Salze des Triketopentamethylens sein (vergl. diese Berichte 24, 128).

Trifft diese Auffassung zu, so würde in dem Körper die Mutter-  
substanz der Vulpinsäure und Pulvinsäure vorliegen:



Ueber die Resultate der seit einiger Zeit wieder aufgenommenen  
Untersuchung werde ich später im Zusammenhang berichten und  
möchte mir durch diese Zeilen nur das Recht auf die weitere Be-  
arbeitung des Oxalydibenzylketons und anderer analog zusammen-  
gesetzter Oxalylketone wahren.

Dasselbe Heft enthält eine Abhandlung von Gabriel und Pos-  
ner (S. 1037), aus welcher hervorzugehen scheint, dass die aus den  
Ketonen  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  dargestellten Isonitrosoketone die Oximido-  
gruppe nicht, wie Manasse und ich <sup>1)</sup> dies früher annahmen, im  
Methyl-, sondern im Methylenrest enthalten. Ich darf wohl darauf hin-  
weisen, dass ich in einer neueren Abhandlung (Ann. d. Chem. 278,  
272) selbst Zweifel an der Richtigkeit der früheren Annahme ge-  
äussert habe: »Der Verlauf der Condensationen der Säureäther mit  
Ketonen von der allgemeinen Formel  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  bedarf in  
diesem Punkte einer nochmaligen eingehenden Untersuchung; ebenso  
muss von den aus solchen Ketonen mittels salpetriger Säure oder  
Amylnitrit dargestellten Isonitrosoketonen noch genauer festgestellt  
werden, ob sie die Formel



besitzen.«

Da ich, durch andere Arbeiten in Anspruch genommen, eine er-  
neute Untersuchung der früher dargestellten Isonitrosoketone nicht  
beabsichtige, würde es mich nur freuen, wenn es Gabriel und Pos-  
ner gelingt, durch die von ihnen in Aussicht genommenen Reactionen  
den für die Theorie der Säureäther-Condensationen überhaupt nicht  
unwichtigen Sachverhalt aufzuklären. Möglicherweise erfolgt die Um-  
setzung nach beiden Richtungen zugleich und erklären sich dadurch  
die etwas zu niedrigen Schmelzpunkte, welche von Manasse und  
mir beobachtet worden sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 526.

253. Emil Fischer und Walter L. Jennings:  
Ueber die Verbindungen der Zucker mit den mehrwerthigen  
Phenolen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Während die aliphatischen Alkohole mit den Zuckern durch Salzsäure leicht zu Glucosiden vereinigt werden, bleiben die einwerthigen Phenole unter den gleichen Bedingungen unverändert<sup>1)</sup>. Ungleich mannigfaltiger ist das Verhalten der mehrwerthigen Phenole. Die meisten derselben verbinden sich mit den Aldosen bei Gegenwart von starker Salzsäure, aber die Producte sind je nach der Natur des Phenols recht verschieden.

So liefern Resorcin und Pyrogallussäure mit Traubenzucker oder Arabinose Substanzen, welche in Wasser leicht löslich sind und eine ähnliche Zusammensetzung wie die Glucoside haben. Brenzcatechin reagirt träger, und beim Hydrochinon, welches in starker Salzsäure sehr schwer löslich ist, konnte überhaupt keine Einwirkung des Zuckers beobachtet werden.

Das Orcin wirkt noch leichter wie Resorcin, aber seine Derivate sind in Wasser unlöslich und complicirter zusammengesetzt, und wiederum anders gestaltet sich der Vorgang beim Phloroglucin, welches leicht angegriffen wird, aber nur theerartige Producte liefert.

Geringer sind die Unterschiede für die Zucker; denn die Reaction scheint bei allen einfachen Aldosen im selben Sinne zu verlaufen. Speciell geprüft wurden mit Resorcin ausser der Glucose und Arabinose noch die Galactose, Xylose und Glucoheptose. Auch die beiden bisher bekannten Ketosen, die Fructose und Sorbose wirken leicht auf Resorcin ein, wobei anfänglich Substanzen entstehen, welche den vorigen ähnlich sind; aber dieselben werden durch die starke Salzsäure bald in gefärbte unlösliche Stoffe verwandelt.

Leider ist es uns nicht gelungen, die neuen Verbindungen zu krystallisiren; trotzdem glauben wir für einige derselben die Zusammensetzung mit so grosser Wahrscheinlichkeit festgestellt zu haben, dass sie als chemische Individuen gelten dürfen.

Dass die verschiedenen Zucker mit manchen Phenolen in salz- oder schwefelsaurer Lösung Farbenreactionen geben, welche sowohl für den allgemeinen Nachweis wie für die Unterscheidung der Kohlenhydrate dienen können, ist durch die Beobachtungen von Reichl, Molisch, Ihl, Seliwanoff, Wheeler und Tollens u. A. längst bekannt. Aber die von uns untersuchten Vorgänge, welche bei

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 26, 2401.



niedriger Temperatur unter Schonung des Zuckermoleküls verlaufen und zu farblosen Producten führen, sind von jenen Erscheinungen offenbar verschieden.

#### Derivate des Resorcins.

Das Resorcin verbindet sich leicht mit allen bisher geprüften Aldosen. Genauer untersucht wurden die Derivate der Arabinose und Glucose. Verwendet man gleiche Moleküle der Componenten, so sind die Producte in Wasser leicht, in Alkohol aber nicht löslich. Verdoppelt man die Menge des Resorcins, so entsteht hauptsächlich ein in Alkohol lösliches Präparat.

Die in Alkohol unlöslichen Substanzen haben die gleiche Zusammensetzung wie die einfachen Glucoside, und wir würden sie ohne Bedenken denselben zuzählen, wenn sie sich nicht davon durch das Verhalten gegen warme verdünnte Säuren unterschieden. Das Derivat der Glucose liefert zwar bei der Hydrolyse Traubenzucker, aber nur den kleineren Theil der zur Bildung nöthigen Menge, und bei der Verbindung der Arabinose ist die Menge des Zuckers so klein, dass er nur mit Mühe durch die Osazonprobe nachgewiesen werden kann.

Wir halten es deshalb wohl für möglich, dass diese neue Substanzen anders constituirt sind wie die Glucoside und wollen sie deshalb vorläufig auch anders, d. h. durch blosse Combination der Namen der Componenten bezeichnen.

**Arabinose-Resorcin.** 5 Theile (1 Molekül) Arabinose und 3.7 Theile (1 Molekül) Resorcin werden zusammen in 6 Theilen Wasser gelöst und in die gut gekühlte Flüssigkeit gasförmige Salzsäure eingeleitet. Wenn hierbei das Resorcin theilweise ausfällt, lässt man die Temperatur auf etwa 25° steigen und kühlt wieder ab, sobald klare Lösung erfolgt ist. Das Einleiten der Salzsäure wird bis zur völligen Sättigung bei + 10° fortgesetzt. Dann bleibt die Lösung 15 Stunden zwischen 0° und 10° stehen, wobei sie schwach roth und dickflüssig wird. Giesst man dieselbe in die 10fache Menge absoluten Alkohol, so fällt das gesuchte Product als fast farbloser flockiger Niederschlag, welcher filtrirt und zuerst mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen wird. Seine Menge ist gleich der des angewandten Zuckers. Aus der alkoholischen Mutterlauge fällt auf Zusatz von Aether eine weitere Quantität, so dass die gesammte Ausbente fast der Theorie entspricht. Ueber Schwefelsäure getrocknet enthält das Präparat noch Salzsäure, welche durch mehrmaliges Verreiben mit Alkohol grösstentheils entfernt werden kann. Um den Rest derselben zu beseitigen, löst man in wenig Wasser und fällt wieder mit Alkohol. Das so gewonnene Präparat ist ein fast farbloses, lockeres Pulver, ohne Geruch, von fadem Geschmack und an der Luft ganz beständig.

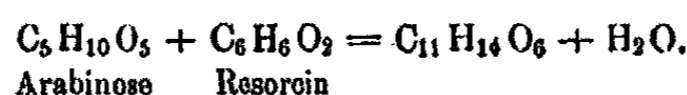
In Wasser löst es sich sehr leicht, dagegen ausserordentlich schwer in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Essigäther. Alle Versuche, dasselbe in deutlichen Krystallen zu erhalten, waren vergeblich. In Folge dessen sind auch die Resultate der Analyse, für welche zwei im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Präparate dienten, nicht besonders scharf.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{14}O_6$ .

Procente: C 54.54, H 5.78.

Gef. » » 54.02, 53.77, » 6.15, 6.08.

Aber sie lassen doch kaum einen Zweifel darüber, dass die Substanz aus gleichen Molekülen der Componenten nach folgender Gleichung entsteht:



Beim längeren Erhitzen auf  $100^\circ$  an der Luft erfährt die Verbindung eine geringe Veränderung, im Capillarrohr erhitzt zersetzt sie sich gegen  $275^\circ$  unter Verkohlung.

Die Reactionen der Zucker fehlen ihr vollkommen; denn sie wird beim Kochen mit Alkalien nicht verändert und liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin kein Osazon. Dagegen gleicht sie in mancher Beziehung dem Resorcin. So giebt ihre verdünnte wässrige Lösung mit Eisenchlorid die gleiche blaviolette Farbe und mit Bromwasser sofort ein unlösliches Bromderivat. Ferner liefert sie in salzsaurer Lösung mit Benzaldehyd ein unlösliches Condensationsproduct und verbindet sich endlich in neutraler Lösung mit Diazobenzolsulfosäure sofort zu einem rothen, leicht löslichen Farbstoff. Durch Schmelzen mit Kali wird Resorcin gebildet, von welchem 75 pCt. der Theorie gewonnen wurden. Die wässrige Lösung des Arabinose-Resorcins wird nicht durch Leimlösung (Unterschied von den Gerbsäuren), wohl aber durch zweifach basisch-essigsaures Blei und durch überschüssiges Barytwasser gefällt; diese Niederschläge sind Anfangs fast weiss, färben sich aber in Berührung mit der Luft bald rothviolett und sind deshalb für die Reinigung der Substanz nicht geeignet.

Charakteristisch für dieselbe ist endlich das später ausführlich besprochene Verhalten gegen Fehling'sche Lösung.

Kocht man das Arabinose-Resorcin mit der 5fachen Menge Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflusskühler, so geht es langsam in Lösung und verwandelt sich in ein Acetylderivat, welches auf die übliche Weise durch mehrmaliges Abdampfen mit Alkohol isolirt werden kann. Dasselbe ist in Wasser unlöslich; in heissem Alkohol löst es sich leicht und fällt beim Abkühlen als fast farbloses, körniges, aber nicht krystallinisches Pulver wieder aus. Durch Wiederholung dieser Operation gereinigt und im Vacuum getrocknet, enthielt dasselbe 55.2 pCt. C und 4.7 pCt. H. Da sich aus diesen Zahlen keine

wahrscheinliche Formel berechnen lässt, so scheint ein Gemisch vorzuliegen.

Durch Kochen mit verdünntem Alkali wird der Acetylkörper theilweise in Arabinose-Resorcin zurückverwandelt.

Ein von dem Arabinose-Resorcin verschiedenes, in Alkohol lösliches Product entsteht, wenn bei dem zuvor beschriebenen Verfahren die Menge des Resorcins verdoppelt wird. Für die Isolirung desselben kann man zwei Methoden anwenden. Handelt es sich um die Gewinnung eines aschenfreien Präparates, so vermischt man die salzsaure Lösung mit dem 40fachen Volumen absoluten Alkohols und giesst dann die Flüssigkeit in die doppelte Menge Aether. Dabei fallen schwach gefärbte Flocken, welche filtrirt über Schwefelsäure getrocknet, dann wieder in Alkohol gelöst und abermals mit Aether gefällt werden.

Das so gewonnene Präparat enthält eine sehr kleine Menge Chlor, welche auch durch Wiederholung der obigen Reinigung nicht entfernt wird. Die Resultate der Analyse (gef. C 56.48, H 5.87 pCt.) liegen zwischen den Werthen, welche für das Arabinose-Resorcin und für eine zweite Verbindung  $C_{17}H_{20}O_8$ , die aus 1 Molekül Zucker und 2 Molekülen Resorcin durch Abspaltung von Wasser entstehen kann, berechnet sind. Offenbar haben wir es hier mit einem Gemisch zu thun.

Bei dem obigen Isolirungsverfahren ist die Ausbeute ziemlich gering, da der grösste Theil des Products in den alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen bleibt. Fast quantitativ gewinnt man dasselbe auf folgende Art. Die ursprüngliche, salzsaure Lösung wird mit dem 3fachen Volumen eiskalten Wassers verdünnt und mit angeschlammtem Bleiweiss neutralisirt. Das Filtrat wird im Vacuum aus dem Wasserbade zum Syrup verdampft und der Rückstand mit wenig warmem absol. Alkohol ausgelaugt. Nachdem die kleine Menge des gelösten Bleis mit Schwefelwasserstoff entfernt ist, fällt man mit viel Aether. Das so gewonnene Product enthält aber stets etwas Asche und ist bräunlich gefärbt; im Uebrigen hat es dieselben Eigenschaften wie das analysirte Präparat.

Bei der Combination des Resorcins mit dem Traubenzucker sind die Erscheinungen dieselben wie bei der Arabinose, nur verläuft der Process etwas langsamer und die Producte sind schwieriger zu reinigen. So ergab das in Alkohol unlösliche Präparat, welches aus gleichen Molekülen der Componenten bereitet war, bei der Analyse fast 2 pCt. Kohlenstoff weniger, als die Formel des Glucose-Resorcins  $C_{12}H_{16}O_7$  verlangt.

Bei Anwendung von 2 Mol. Resorcin auf 1 Mol. Traubenzucker entsteht neben der in Alkohol löslichen Substanz, welche die Hauptmenge bildet und 54.28 pCt. Kohlenstoff und 6.1 pCt. Wasserstoff

enthielt, in geringerer Quantität das Glucose-Resorcin, dessen Zusammensetzung hier mehr übereinstimmend mit der Theorie gefunden wurde (Anal. I). Noch bessere Zahlen gab ein Präparat, welches in reichlicher Quantität aus 1 Mol. Glucose und 1.5 Mol. Resorcin gewonnen war (Anal. II).

Analyse. Ber. für  $C_{12}H_{16}O_7$  Procents: C 52.94, H 5.88.

Gef. » » 53.3, » 6.19. (I)

» » » 52.75, » 6.1. (II)

Beim Erwärmen mit der 5fachen Menge 5procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade werden beide zuvor beschriebene Präparate theilweise in Traubenzucker und Resorcin gespalten; bei einem quantitativen Versuch wurden von letzterem 25 pCt. der Theorie gewonnen. Dass die Hydrolyse nicht völlig gelingt, erklärt sich durch die Beobachtung, dass umgekehrt Resorcin und Zucker unter dem Einfluss derselben Säure bei der gleichen Temperatur sich wieder vereinigen. Die Reaction ist also umkehrbar.

Bei der Arabinose erfolgt diese Verbindung mit dem Resorcin durch warme verdünnte Salzsäure viel rascher und das ist auch wohl der Grund, weshalb die Hydrolyse des Arabinose-Resorcins so viel schwerer stattfindet.

Abgesehen von dem Unterschied in der Hydrolyse sind die Derivate der Glucose und Arabinose kaum zu unterscheiden.

Sehr ähnlich sind ferner die entsprechenden Verbindungen der Galactose, Glucoheptose und Xylose, welche aber nicht analysirt wurden.

Etwas anders gestaltet sich der Vorgang bei der Fructose und Sorbose. Löst man eine dieser beiden Ketosen in der 4fachen Menge Wasser, fügt einen Ueberschuss von Resorcin (2 Mol.) hinzu und leitet unter guter Kühlung Salzsäure bis zur Sättigung ein, so färbt sich die Flüssigkeit sofort rosa und nach kurzer Zeit dunkelroth. Nach 2stündigem Stehen bei  $10^{\circ}$  enthält die noch klare Lösung eine Substanz, welche ebenso wie die Derivate der Aldosen die nachfolgende charakteristische Reaction mit Fehling'scher Flüssigkeit zeigt. Aber dieselbe verwandelt sich bei Zimmertemperatur schon nach einigen weiteren Stunden in eine dunkelrothe, in Wasser unlösliche Masse, welche wohl mit dem von Ihl und später von Seliwanoff<sup>1)</sup> beobachteten Product identisch ist.

#### Erkennung der Kohlenhydrate durch Resorcin.

Die zuvor beschriebenen Verbindungen des Resorcins mit dem Traubenzucker und der Arabinose geben in alkalischer Lösung mit Oxydationsmitteln, wie Bleisuperoxyd, Quecksilber- und Silberoxyd, eine prächtige fuchsinähnliche Färbung. Am schönsten und sichersten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 181.

gelingt die Reaction beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung. Dieselbe ist so empfindlich, dass beim Arabinose-Resorcin 5 ccm einer wässrigen Lösung, welche nur 0.01 pCt. enthält, mit 2 Tropfen Fehling'scher Lösung und 1 Tropfen Natronlauge erwärmt, eine recht starke Farbe annehmen; selbst bei einer Verdünnung von 1:50000 war die Erscheinung noch wahrzunehmen. Ungefähr ebenso scharf ist die Probe bei der Verbindung des Traubenzuckers. Da sie ferner bei allen von uns untersuchten Aldosen nach der Verkuppelung mit Resorcin eintritt, so kann man sie allgemein zum Nachweis der Kohlenhydrate benutzen, welche selbst Aldosen sind oder durch starke Salzsäure in solche verwandelt werden.

Man verfährt dabei folgendermaassen. Von der verdünnten wässrigen Lösung der zu prüfenden Substanz werden 2 ccm mit ungefähr 0.2 g Resorcin versetzt und dann unter Kühlung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Ist die Menge des Kohlenhydrats einigermaassen beträchtlich, so kann man die entscheidende Probe schon nach einer Stunde vornehmen, handelt es sich aber um Spuren, so lässt man die salzsaure Lösung 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann wird dieselbe mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge übersättigt und mit Fehling'scher Flüssigkeit, von welcher bei einer sehr geringen Menge des Kohlenhydrats nur einige Tropfen anzuwenden sind, erwärmt. Die eintretende rothviolette Farbe ist sehr charakteristisch; man beachte aber, dass dieselbe bei starker Verdünnung nach einiger Zeit verschwindet. Unlösliche Substanzen, wie Stärke, werden fein zerrieben, mit Wasser übergossen und nach Zusatz von Resorcin in das kalte Gemisch Salzsäure eingeleitet.

Wir haben so ausser den einfachen Aldosen Rohr- und Milchsucker, Maltose, Dextrin, Gummi, Glycogen, Stärke und Baumwollen-Cellulose in sehr kleinen Mengen nachweisen können. Normaler Urin giebt ebenfalls die Reaction sehr stark. Die Probe hat manche Aehnlichkeit mit der von Molisch<sup>1)</sup> aufgefundenen, bei welcher die Färbung des  $\alpha$ -Naphtols in starker Schwefelsäure durch Kohlenhydrate benutzt wird. Sie ist übrigens nicht ganz so empfindlich und auch weniger bequem. Wenn aber die Methode von Molisch aus irgend welchem Grunde Zweifel lässt, so wird die neue Resorcinprobe bei Kohlenhydratmengen, welche man durch die gewöhnlichen Agentien nicht mehr erkennt, nützliche Anwendung finden können.

Wir haben einen solchen Fall schon kennen gelernt. Die zuvor beschriebenen Verbindungen des Resorcins mit den Zuckern können durch  $\alpha$ -Naphtol nicht nachgewiesen werden und ebenso missglückt die Probe von Molisch allgemein bei Anwesenheit von Resorcin, offenbar weil das letztere rascher als das Naphtol den Zucker bindet.

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 7, 198.

## Derivate des Brenzcatechins und Orcins.

Brenzcatechin reagiert mit den Aldosen viel langsamer als das Resorcin. Wir haben nur die Verbindung der Arabinose isoliert. Dieselbe entsteht auch unter den früher geschilderten Bedingungen aus gleichen Molekülen der Componenten und wird aus der salzsauren Lösung durch Alkohol und Aether gefällt. Die Ausbeute ist ziemlich gering und das Product bildet ein schwach graues, amorphes Pulver, welches mit Eisenchlorid dieselbe grüne Farbe wie Brenzcatechin giebt und in Wasser leicht, dagegen in absolutem Alkohol sehr schwer löslich ist.

Orcin verbindet sich mit Traubenzucker in stark salzsaurer Lösung so rasch, dass die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur schon nach 6 Stunden beendet ist. Die anfangs gelbe, später dunkelrothe Flüssigkeit wird durch Wasser gefällt und der schmutzig-grüne Niederschlag zur Entfernung der Salzsäure wiederholt mit Wasser verrieben. Das Product ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Alkalien und in Alkohol. Erwärmt man die dunkle alkalische Lösung mit wenig Zinkstaub, so wird sie fast farblos und scheidet beim Uebersättigen mit Essigsäure ein schwach fleischfarbiges Präparat ab, welches im Vacuum getrocknet und analysirt wurde. Aus den Resultaten (Gef. C 63.1, H 6.2) lässt sich keine einfache Formel ableiten.

## Derivate des Pyrogallols.

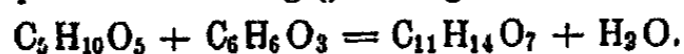
Das Arabinose-Pyrogallol wird gerade so wie das Resorcinderivat aus gleichen Molekülen der Componenten erhalten. Zur Gewinnung eines chlorfreien Präparates muss das aus der salzsauren Lösung durch Alkohol gefällte Product wiederholt mit Methylalkohol verrieben, schliesslich in wenig Wasser gelöst und abermals durch Alkohol gefällt werden. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bildet es ein fast farbloses lockeres Pulver.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{14}O_7$ .

Procente: C 51.16, H 5.4.

Gef. » » 51.11, 51.15, 51.1, » 5.6, 5.8, 6.05.

Dies entspricht der Bildungsgleichung



Die Verbindung ist in Wasser leicht, in Eisessig sehr schwer, in Alkohol, Aether, Benzol und Essigäther fast gar nicht löslich. Sie zersetzt sich ohne zu schmelzen gegen  $240^\circ$ . Gegen Alkalien verhält sie sich wie Pyrogallol und giebt auch mit Eisenvitriol langsam eine prächtig blaue Farbe. Durch Barytwasser und zweifach basisch-essigsaures Blei wird sie ähnlich den Resorcinderivaten gefällt.

Die Verbindung des Pyrogallols mit dem Traubenzucker entsteht auf die gleiche Art und hat ganz ähnliche Eigenschaften. Aber die

Reinigung scheint schwieriger zu sein, da die Analysen von Präparaten verschiedener Bereitung, bei welchen die Menge des Pyrogallols variiert wurde, ziemlich starke Unterschiede zeigen.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{18}O_8$ .

Procente: C 50.0, H 5.56.

Gef. » » 50.5, 48.7, » 5.7, 6.2.

Präparat I war aus 1 Mol. Zucker und 2 Mol. Pyrogallol hergestellt; bei II war die Menge des Pyrogallols auf  $\frac{1}{4}$  Mol. verringert.

#### 254. H. Landolt: Ueber die Bezeichnung des Drehungsvermögens activer Körper.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Die in Heft 6 der Berichte S. 858 erschienene Mittheilung Ladenburg's über reines *d*-Coniin veranlasst mich, auf einen Umstand hinzuweisen, welcher im Stande ist, Irrthümer hinsichtlich der Angabe des Drehvermögens hervorzurufen.

Nach der von Biot im Jahre 1835 eingeführten und bis dahin allgemein angenommenen Bezeichnungsweise wird der für eine active Flüssigkeitsschicht von gewisser Länge beobachtete Drehungswinkel durch den Buchstaben  $\alpha$  ausgedrückt, und zwar unter Beifügung eines Zeichens für die benutzte Lichtart. Je nachdem rothes oder mittleres gelbes Licht (entsprechend der Uebergangsfarbe) oder die Natriumflamme angewandt wurde, hat man die verschiedenen Drehungswinkel durch  $\alpha_r$ ,  $\alpha_j$ ,  $\alpha_n$  dargestellt, und hierzu kamen bei der Ermittlung der Rotationsdispersion des Quarzes sowie anderer Substanzen nach der Broch'schen Methode noch die Ablenkungswinkel für Licht von den Wellenlängen einer Anzahl Fraunhofer'scher Linien.

Behufs Vergleichung der Activität verschiedener Körper hatte Biot ferner den Begriff des specifischen Drehungsvermögens eingeführt, worunter derjenige Drehungswinkel verstanden wird, welchen die active Flüssigkeit zeigen müsste, wenn in 1 ccm derselben 1 g wirksame Substanz enthalten wäre, und die Dicke der durchstrahlten Schicht 1 dm beträgt. Diesen Drehungswinkel, welchem Biot das Zeichen  $[\alpha]$  beilegte, berechnet sich bekanntlich bei an und für sich flüssigen activen Körpern aus  $\frac{\alpha}{l \cdot d}$  und bei gelösten aus  $\frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot d \cdot p}$  oder  $\frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$ , wo  $l$  die Länge der Röhre in Decimetern,  $d$  die Dichte der Flüssigkeit, und  $p$ ,  $c$  die Anzahl Gramme activer

Substanz in 100 g bzw. 100 ccm Lösung bedeuten. Da noch die benutzte Lichtart anzugeben war, schrieb man:  $[\alpha]_r$ ,  $[\alpha]_b$ ,  $[\alpha]_D$  u. s. w.

Seit einigen Jahren findet man nun in deutschen und französischen Abhandlungen häufig, dass der mit Hilfe eines Halbschattenapparates und Natriumlicht direct beobachtete Drehungswinkel einfach mit  $\alpha$  bezeichnet wird, und das berechnete specifische Drehungsvermögen mit  $\alpha_D$ . Für diese letztere Grösse gebrauchen ferner die betreffenden Chemiker bloß den Namen Drehungsvermögen, unter Weglassung des Wortes »specifisch«.

Es ist einleuchtend, dass diese Aenderungen zu Missverständnissen führen können. Erstens werden nicht selten Beobachtungen über active Substanzen veröffentlicht, welche sich bloß auf die Angabe des für eine Schicht von bestimmter Länge mittels Natriumlicht gefundenen Drehungswinkels beschränken, der dann nach alter Art mit  $\alpha_D$  bezeichnet wird; dies ist z. B. bei zahlreichen Versuchen von GUYE der Fall. Zweitens bleibt der Name Drehungsvermögen unbestimmt, indem man häufig darunter nur allgemein die Eigenschaft gewisser Körper verstand, die Polarisationssebene des Lichtes zu drehen, und einen Zahlenwerth nicht damit verbunden hat.

Die erwähnte Mittheilung LADENBURG'S, in welcher die neuen Bezeichnungen vorkommen, giebt ein Beispiel der dadurch entstehenden Unsicherheiten. Derselbe fand für ein neues Präparat von d-Coniin das »Drehungsvermögen von  $\alpha_D = 15.6^\circ$ «, und fügt hinzu:

»Dies ist genau dieselbe Zahl, die Hr. Schiff schon vor längerer Zeit für das Drehungsvermögen von d-Coniin angegeben hat. (Ann. d. Chem. 166, 94). LANDOLT (Das optische Drehungsvermögen etc. 1879, S. 225) nimmt allerdings an, dass Schiff den Drehungswinkel zu  $15.6^\circ$  gefunden habe, und berechnet daraus das Drehungsvermögen  $\alpha_D = 17.9^\circ$ , allein der Wortlaut der Schiff'schen Angabe spricht gegen Landolt«.

Die betreffende Stelle der Abhandlung Schiff's lautet nun wörtlich:

»Mittels des Wild'schen Strobometers habe ich das Drehungsvermögen der natürlichen Base für eine Schichtdicke von 100 M M und für den gelben Strahl auf  $15.6^\circ$  nach rechts bestimmt«.

Die Zahl 15.6 fasste ich deshalb als beobachteten Drehungswinkel auf, weil die Dicke der Schicht angegeben war, was nicht nöthig gewesen wäre, wenn sie die specifische Drehung ausdrückte. Indem ich ferner dem Worte Drehungsvermögen bloß allgemeine Bedeutung beilegte, was im Jahre 1873, als die Schiff'sche Abhandlung erschien, noch durchweg gebräuchlich war, folgte mit Hilfe der zu 0.873 bei  $15^\circ$  angegebenen Dichte des Coniins der Werth für  $[\alpha]_D = 17.9^\circ$ . Um die Unsicherheit aufzuklären, wandte ich mich an Hrn. Prof. H. Schiff. In der mir freundlichst ertheilten Antwort



bemerkt derselbe, dass wegen Verlustes des betreffenden Laboratoriumstagebuches die Originalbeobachtung nicht mehr zu Gebote stehe, es ihm aber nicht zweifelhaft sei, dass die Zahl 15.6 die Division durch das spezifische Gewicht bereits enthalte. Zugleich machte aber Hr. Schiff auf den Umstand aufmerksam, dass sein Coniin die Dichte 0.873 bei 15° besass, dasjenige von Ladenburg aber blos 0.845 bei 20°, also die Präparate ziemlich abweichend waren<sup>1)</sup>. Ueberhaupt scheint das natürliche Coniin in seinen physikalischen Eigenschaften nicht constant zu sein, denn für ein kürzlich aus der Merck'schen Fabrik bezogenes Präparat, welches soeben Dr. Wolfenstein im Laboratorium des Hrn. Prof. C. Liebermann bearbeitet, wurde zwar eine mit Ladenburg's Zahl übereinstimmende Dichte, nämlich 0.8438 bei 19°, dagegen eine sehr abweichende Drehung gefunden. Der Ablenkungswinkel  $\alpha_D$  betrug + 8.27° für eine Schicht von 0.502 dm und der Temperatur 19°, woraus sich  $[\alpha]_D^{19} = + 19.5^{\circ}$  ergibt.

Um die genannten leicht möglichen Irrthümer<sup>2)</sup> zu vermeiden, empfiehlt es sich dringend, bei der alten Bezeichnungweise von Biot zu bleiben, um so mehr, als dieselbe in den englischen, amerikanischen und italienischen Abhandlungen consequent beibehalten worden ist. Selbst gegen das von einigen Chemikern angewandte Zeichen ( $\alpha$ ) statt  $[\alpha]$  möchte ich mich aussprechen, weil die runde Klammer bereits die verschiedenste Verwendung hat, während die viereckige nach ihrer bisherigen Bedeutung sofort erkennen lässt, dass es sich um eine Angabe über optische Activität handelt. Besser wäre es auch, bei der Mittheilung von Beobachtungszahlen das Wort Drehungsvermögen ganz zu vermeiden und blos zu sagen »beobachteter Drehungswinkel« und »spezifische Drehung«.

<sup>1)</sup> Die Verschiedenheit der Temperatur erklärt die Differenz der spezifischen Gewichte nicht, denn wenn, wie man annehmen darf, das Coniin ungefähr den gleichen Ausdehnungscoefficienten wie das Nicotin besitzt, könnte bei dem Schiff'schen Präparat die für 15° geltende Dichte 0.873 sich durch Temperaturerhöhung auf 20° nur auf etwa 0.870 erniedrigen.

<sup>2)</sup> Bei einer gegenwärtig in Bearbeitung befindlichen neuen Auflage meines im Jahre 1879 erschienenen Werkes: »Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen« habe ich mehrere Zahlenangaben wegen zweifelhafter Bezeichnung weglassen müssen.

256. S. Tanatar: Ueber das Verhalten der Maleinsäure beim Erhitzen.

(Eingegangen am 17. Mai.)

In den Annalen der Chem. 278, 35—36 habe ich das Verhalten der Maleinsäure beim Erhitzen mit Benzol beschrieben. In zwei Versuchen mit ungefähr 0.5 g Maleinsäure habe ich die Bildung der Aepfelsäure dabei nicht bemerken können. Obgleich nach meinen damaligen Angaben die Lösung von Fumarsäure einmal 2.5 ccm und das andere Mal 1 ccm =  $\frac{1}{10}$  Kalilösung mehr verbrauchte, als die gesättigte Lösung von Fumarsäure allein verlangt, und obwohl sich daraus die Bildung von 3 pCt. resp. 1 pCt. Aepfelsäure berechnen lässt, so war doch aus diesem Grunde die Annahme der Bildung der Aepfelsäure nicht zulässig. Daher schloss ich mit den Worten: »ob auch in diesem Falle Spuren von Aepfelsäure entstehen, bezweifle ich sehr. Wenigstens habe ich solche nicht bemerkt.«

In dem siebenten Hefte der Monatshefte f. Chemie (Band 14, 501—504) giebt nun Hr. Skraup an, dass beim Erhitzen der Maleinsäure mit Benzol auf  $205^{\circ}$  20 pCt. Maleinsäureanhydrid und neben der Fumarsäure 3 pCt. Aepfelsäure entstehe. Die von Skraup gefundene Methode zur Trennung der Aepfelsäure von Malein- und Fumarsäure gab ihm die Möglichkeit, die Aepfelsäure zu isoliren und quantitativ zu bestimmen. Die Methode gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Kupfersalze dieser Säuren. Ich habe zuerst diese Methode geprüft.

Wird kochende Fumarsäurelösung mit kohlen-saurem Kupferoxyd gesättigt und nach dem Erkalten filtrirt, so ist im farblosen Filtrate mit Schwefelwasserstoff kein Kupfer nachweisbar. Fumarsaures Kupfer ist also ganz unlöslich. Von krystallisirtem maleinsaurem Kupferoxyd löst sich nur so viel, dass man aus 15 ccm der Lösung 0.015 g Maleinsäure erhalten kann. Das Kupfersalz der inactiven (aus Fumarsäure und Wasser bei  $200^{\circ}$  erhaltenen) Aepfelsäure ist amorph und in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Wie verhält sich aber ein Gemisch von inactiver Aepfelsäure und Maleinsäure? Ich sättigte mit kohlen-saurem Kupferoxyd eine kochende Lösung von 0.263 g Maleinsäure und 0.029 g inactiver Aepfelsäure. Das 15 ccm betragende kalte Filtrat hinterliess beim Abdampfen 0.288 g Kupfersalz, das theils krystallinisch, theils amorph war. Es hat sich also viel mehr maleinsaures Kupferoxyd gelöst, als im Falle der Abwesenheit von Aepfelsäure. In 15 ccm Wasser löste sich soviel von diesem Gemische der Kupfersalze, dass die ausgeschiedene Säure 0.059 g betragen hat. Den 0.029 g Aepfelsäure waren also 0.039 g Maleinsäure beigemischt. Bei dem zweiten Versuche mit einem Gemische von 0.210 g Maleinsäure und 0.0145 g Aepfelsäure habe ich 0.055 g Säure-

bekommen. Also vermehrt die Anwesenheit von äpfelsaurem Kupferoxyd die Löslichkeit des maleïnsauren Kupfers sehr beträchtlich — bis auf das Doppelte und Dreifache. Wenn man nicht darauf Rücksicht nimmt, so kann man die Menge der Aepfelsäure zwei- bis dreimal höher schätzen, als sie wirklich ist. Nur nach mehrmaligem Abdampfen zur Trockne und Wiederlösen gelingt es, äpfelsaures Kupfer annähernd (nicht vollständig) von maleïnsaurem zu trennen.

Da Skraup sein Verfahren nicht angegeben hat, so musste ich das oben angegebene anwenden, um bei Wiederholung meiner Versuche über das Verhalten der Maleïnsäure in der Hitze die Menge der entstehenden Aepfelsäure wenn auch nur annäherungsweise zu schätzen.

1. Beim Erhitzen von 1.408 g Maleïnsäure mit der entsprechenden Quantität Benzol (wie in Ann. d. Chem. 273, 35 angegeben) 2 Stunden auf 190° bildete sich nur 1 pCt. bis höchstens 1.5 pCt. Aepfelsäure. Aus der Benzollösung habe ich 9 pCt. Maleïnsäureanhydrid bekommen.<sup>1)</sup>

Ich habe das zweite Mal 2.8316 g Maleïnsäure mit Benzol 2 Stunden auf 205° erhitzt. Diesmal war die Menge der Aepfelsäure noch geringer, nämlich nicht mehr als 1 pCt. Noch einige Versuche ergaben beinahe dasselbe. Nur habe ich bemerkt, dass sich beim langsamen Erhitzen, so dass Maleïnsäure zuerst längere Zeit auf 130 bis 140° erhitzt wird, mehr Aepfelsäure bildet. Auch scheint das Gewichtsverhältniss zwischen Säure und Benzol, sowie die Grösse des leeren Raumes im Rohr von Einfluss zu sein. Obgleich ich die Aepfelsäure nicht abgeschieden und als solche constatirt habe, so ist es doch wahrscheinlich, dass kleine Mengen dieser Säure sich bilden, und zwar aus Fumarsäure. Ein Theil Maleïnsäure zersetzt sich zuerst in Anhydrid und Wasser. Die indessen entstehende Fumarsäure bildet mit Wasser etwas Aepfelsäure. Je niedriger die Temperatur, desto mehr Aepfelsäure kann sich bilden. Dass Benzol in der Hitze beträchtliche Mengen Wasser lösen kann, geht schon aus den Versuchen Skraup's hervor. Es ist leicht, sich davon zu überzeugen, indem man Benzol mit einigen Tropfen Wasser erhitzt. Dass Fumarsäure mit feuchtem Benzol bei Temperaturen von 130—180° kleine Mengen Aepfelsäure bildet, ist leicht zu constatiren wegen der Möglichkeit, Aepfelsäure von Fumarsäure scharf zu trennen. Ich erhitzte je 0.5 g Fumarsäure mit Benzol und einigen Tropfen Wasser und fand, dass nach 2—3 Stunden bei 130°, 160° und 180° sich

<sup>1)</sup> Die Bildung des Anhydrids habe ich früher übersehen und als Verlust bezeichnet. Ich schrieb zwar diesen Verlust der Bildung von flüchtigen Zersetzungsproducten zu, erkannte aber nicht, dass es Maleïnsäureanhydrid war.

jedesmal Aepfelsäure bildete. Hr. Skraup hat noch gefunden: 1) dass bei 9stündigem Erhitzen der Maleinsäure auf 130° sich allein 12 pCt. Aepfelsäure bilden; 2) dass bei 2stündigem Erhitzen der Maleinsäure mit Benzol auf 120° 10 pCt. in Aepfelsäure verwandelt waren. Diese Ergebnisse könnten vielleicht als Stütze der Meinung dienen, dass die Transformation der Maleinsäure in Fumarsäure durch die intermediäre Bildung von Aepfelsäure bedingt sei. Das ist aber nicht richtig, denn: 1) müsste dann die Bildung von Aepfelsäure bei niederen Temperaturen verhältnissmässig rasch erfolgen; 2) müsste die Bildung beträchtlicher Mengen Aepfelsäure der Bildung der Fumarsäure vorangehen. Es müsste eine Temperatur und Zeit existiren, bei welcher Maleinsäure hauptsächlich in Aepfelsäure und Anhydrid verwandelt ist, bevor noch Fumarsäure sich zu bilden anfängt. Ich habe einige Versuche über das Verhalten der Maleinsäure bei niederen Temperaturen ausgeführt:

Drei Röhren mit je 1 g Maleinsäure und 12 ccm Benzol wurden im Glycerinbade auf 130° erwärmt; sobald die ersten Krystalle der Fumarsäure erschienen, wurde (nach 1/2 Stunde) das erste Rohr herausgenommen, die anderen nach einer Stunde und nach fünf Stunden. Die Bestimmung der Aepfelsäure und Fumarsäure ergab, dass im Rohre Nr. 1 neben wenig Fumarsäure sich gar keine Aepfelsäure gebildet hatte, in Nr. 2 war neben 16 pCt. Fumarsäure 1 pCt. Aepfelsäure, in Nr. 3 neben 40 pCt. Fumarsäure 10 pCt. Aepfelsäure vorhanden.

Neben den Röhren mit Maleinsäure wurde in diesen Versuchen eine kleine mit 0,250 g inactiver Aepfelsäure und Benzol beschickte Röhre 2 Stunden erhitzt. Es hat sich keine Spur Fumarsäure gebildet. Es geht also die Bildung der Aepfelsäure nicht der der Fumarsäure voraus. Bei allen Versuchen war Maleinsäureanhydrid im Benzol reichlich vorhanden, folglich auch Wasser. Maleinsäure und Wasser finden sich zusammen, die Temperatur ist für die Bildung der Aepfelsäure günstig, denn bei dieser Temperatur ist Aepfelsäure unter denselben Umständen beständig, und doch bildet sich keine beträchtliche Menge Aepfelsäure, bevor noch Fumarsäure auftritt. Ebenso verhält sich die trockene Maleinsäure beim Erhitzen ohne Benzol.

Vier Röhren mit je 1,5 g Maleinsäure erhitzte ich im Glycerinbade auf 140°. Nachdem das Bad die Temperatur von 40° angenommen hatte, wurden sämtliche Röhren hineingetaucht. Nach 5 Minuten war die Maleinsäure in allen Röhren völlig geschmolzen. Nach einigen Minuten fingen sich an in der geschmolzenen Masse schillernde, glänzende Kryställchen von Fumarsäure zu bilden, die wie Schnee zu Boden fielen. Nach 5 Minuten nahm ich die erste

Röhre heraus und die anderen nach 15, 45 und 95 Minuten. Die quantitative Bestimmung der Aepfelsäure und Fumarsäure zeigte, dass sich folgende Mengen der beiden Säuren gebildet hatten.

In Nr. 1	10 pCt. Fumarsäure	und höchstens	1.0 pCt. Aepfelsäure,
» 2	17 »	»	» 3.3 »
» 3	26 »	»	» 4 »
» 4	41 »	»	» 6 »

Somit halte ich es für bewiesen, dass Aepfelsäure secundär aus Fumarsäure entsteht. Denn würde zuerst Aepfelsäure entstehen, so müsste (nach dem Gesetz des chemischen Gleichgewichts) die Bildung von wenigstens 6 pCt. Aepfelsäure dem Anfange der Bildung der Fumarsäure vorangehen. Es ist auch nicht nöthig, eine katalytische Wirkung der Aepfelsäure anzunehmen. Ich halte mich zu der Meinung berechtigt, dass Maleinsäure sich in der Hitze ohne intermediäre Producte in Fumarsäure zu verwandeln vermag. Die Bildung der Aepfelsäure und des Maleinsäureanhydrids ist eine secundäre resp. gleichzeitig verlaufende Nebenreaction.

Was die mir wunderbar vorgekommene Behauptung Skraup's betrifft, nämlich dass bei 180° Aepfelsäure neben Maleinsäureanhydrid bestehen könne, so habe ich mich wieder überzeugt, dass nach zweistündigem Erhitzen der trockenen Maleinsäure bis 180—190° keine Aepfelsäure zu finden ist. Z. B. bei einem Versuche mit 1.0 g Maleinsäure habe ich nur 0.002 g lösliches Kupfersalz erhalten, das nicht amorph, sondern krystallinisch aussah.

Chemisches Laboratorium der Universität Odesa, 2./14. Mai 1894

#### 256. Hugo Eckenroth und Karl Kock: Zur Kenntniss des thiokohlensauren Diphenylesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingeg. am 18. Mai.)

Wie Kempf<sup>1)</sup> und W. Hentschel<sup>2)</sup> gezeigt haben, erhält man durch Einwirkung von Phosgengas auf Phenol und Phenolnatrium den kohlensauren Diphenylester. Ersetzt man bei diesem Körper den Ketonsauerstoff durch Schwefel, so gelangt man zu dem entsprechenden Thiokohlensäurediphenylester. Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Thiophosgen auf Phenolnatrium.

Das Diphenylthiocarbonat ist bis jetzt noch nicht beschrieben worden; Henry Bergreen<sup>3)</sup> führt in einer kurzen Notiz an, dass

<sup>1)</sup> Diese Berichte 2, 632.    <sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [2], 27, 41.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 1965.

er durch Einwirkung von Thiophosgen eine Reihe von neuen Verbindungen dargestellt hat, und unter anderem auch den Thiokohlensäurephenyläther. Weitere Mittheilungen darüber sind uns nicht bekannt.

### I. Darstellung des Diphenylthiocarbonats.

Phenol wird in der entsprechenden Menge Natronlauge gelöst und die Lösung mit der 4- bis 5fachen Menge destillirten Wassers verdünnt. Dann setzt man unter starkem Schütteln tropfenweise Thiophosgen zu, worauf sofort ein weisser, voluminöser, krystallinischer Niederschlag erfolgt. Durch Absaugen und Auswaschen wird derselbe gereinigt, und aus Alkohol umkrystallisirt bildet er schöne, glänzende, weisse Blättchen vom Schmp.  $106^{\circ}$  (unc.).

Das Diphenylthiocarbonat ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff und Aceton.

Es siedet nicht ganz unzersetzt bei ca.  $336-340^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}O_2S$ .

Procente: C 67.82, H 4.34, S 13.91.

Gef. » » 67.49, 67.50, » 4.94, 4.76, » 13.52, 13.41.

Analog dem Diphenylcarbonat hat das Thiodiphenylcarbonat folgende Constitutionsformel



### II. Einwirkung von Brom: *s*-Dibromdiphenylthiocarbonat.

3 g Diphenylthiocarbonat werden mit ca. 2 g Brom und einigen ccm Wasser in eine Röhre eingeschlossen und dieselbe 3 bis 4 Stunden lang auf  $120^{\circ}C$ . erhitzt. Nach dem Erkalten resultirt eine gelblichweisse Krystallmasse, welche in kochendem Alkohol gelöst wurde. Aus der Lösung krystallisiren weisse, seidenglänzende Nadeln, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, einen constanten Schmelzpunkt von  $177^{\circ}C$ . (unc.) zeigen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_8O_2SBr_2$ .

Procente: Br 41.23.

Gef. » » 41.73, 41.0.

Das Dibromdiphenylthiocarbonat ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Beim Verseifen mit Natronlauge erhält man das bei  $64^{\circ}C$ . schmelzende *p*-Monobromphenol.

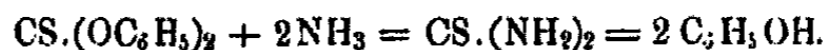
### III. Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen.

Analog dem Diphenylcarbonat, welches bei der Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen<sup>1)</sup> Harnstoff und zusammengesetzte Harnstoffe bildet, erhält man mit Diphenylthiocarbonat Thioharnstoffe und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 516.

zusammengesetzte Thioharnstoffe. Es wurden dargestellt: Thioharnstoff, Thiocarbanilid, *o*- und *p*-Ditolythioharnstoff und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinaphtylthioharnstoff.

Die Reaction verläuft stets nach der Formel:



#### IV. Einwirkung von Natriumäthylat.

Lässt man auf Diphenylcarbonat Natriumphenylat, Natronhydrat oder Natriumäthylat einwirken, so erhält man salicylsaures Natron und Phenoläther, Phenol oder Phenetol<sup>1)</sup>. Wir versuchten auf diesem Wege zu der analogen Thiosalicylsaure zu gelangen und destillirten zu diesem Zwecke moleculare Mengen Diphenylthiocarbonat und Natriumäthylat im Wasserstoffstrome.

Beim Einbringen von Natriumäthylat in die Diphenylthiocarbonat enthaltene Retorte tritt sofort Reaction ein, unter starkem Erwärmen und Flüssigwerden des Inhaltes. Bei 80–120° C. destillirte eine gelbliche, lichtbrechende Flüssigkeit über von höchst intensivem, unangenehmem Geruch. Der Retortenruckstand bestand aus einer schwach violetten, festen Masse.

Die Untersuchung des Destillates ergab reines Aethylsulfid, der Retortenruckstand Phenolnatrium. Demnach ist ein gänzlicher Zerfall des Diphenylthiocarbonates eingetreten unter Bildung von Aethylsulfid, Phenolnatrium und Kohlensäure, statt der zu erwartenden Thiosalicylsaure resp. deren Natronsalz.

#### V. Einwirkung von phenylirten Thioharnstoffen.

Wie der Eine<sup>2)</sup> von uns gezeigt hat, entsteht durch Einwirkung von Carbanilid auf Diphenylcarbonat der phenylcarbaminsaure Phenylester, es war deshalb zu erwarten, dass bei der analogen Thioverbindung und Anwendung von Thiocarbanilid der Thiocarbaminsaureester sich bildet. Bringt man moleculare Mengen von Diphenylthiocarbonat und Thiocarbanilid in ein Fractionirkolbchen und erhitzt, so destillirt bei 190–200° C. eine stark lichtbrechende, wasserbelle Flüssigkeit über von intensivem Senfolgeruch. Die Flüssigkeit wurde ungefähr zwei Monate sich selbst überlassen, worauf sich weisse Krystalle abschieden, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt von 147° C. zeigten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NSO}$ .

Procente: C 68.12, H 4.80, N 6.11, S 13.97.

Gef. » » 67.80, » 5.22, » 6.43, » 13.32.

Es hatte sich demnach Phenylthiocarbaminsaurephenylester gebildet, und zwar, wie vorauszusehen, wieder in zwei Phasen,

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 27, 39, 44.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 516.

indem sich bei der Destillation beider Componenten Phenylsenföl und Phenol abspaltete und diese beiden Körper erst nach längerer Berührung sich zu dem resultirenden Ester vereinigten.

#### Einwirkung von *p*-Ditolythioharnstoff.

Ausführung wie oben; wir erhielten bei 180 — 250° C. ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Destillat von intensivem Senfölggeruch. Eine Krystallisation des Destillates trat selbst bei mehrmonatlichem Stehenlassen nicht ein; eine versuchte Condensation mit Aluminiumchlorid gelang ebenfalls nicht.

Zur Isolirung des *p*-Tolylsenföles wurde ein Theil des Destillates mit Wasserdampf behandelt; es gingen Oeltröpfchen über, welche beim Erkalten zu weissen Krystallen erstarrten. Dieselben wurden durch Umkrystallisiren gereinigt und zeigten den bekannten Schmelzpunkt von 26° C. des *p*-Tolylsenföles. Im Destillationsrückstand konnte Phenol nachgewiesen werden. Die oben beschriebene Reaction ist demnach nur in erster Phase eingetreten, indem die Bildung des zu erwartenden *p*-Tolythiocarbaminsäurephenylesters ausblieb.

Analoge Versuche mit *o*-Ditolythioharnstoff ergaben entsprechende Resultate.

#### Die Entschwefelung des Diphenylthiocarbonats.

Versuche mit frisch geglühtem Kupferoxyd die Entschwefelung zu erreichen, hatten keinen Erfolg, dagegen gelang dieselbe in prompter Weise mit Quecksilberoxyd. Die Ausführung geschah in der Weise, dass kleine Mengen Quecksilberoxyd in geschmolzenes Diphenylthiocarbonat eingetragen wurden. Es trat sofort Schwärzung des Quecksilbers ein und wurde dann die erkaltete Masse mit absolutem Alkohol digerirt. Durch Auskrystallisiren und mehrmaliges Reinigen resultirten weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 78° C.

Es hatte sich demnach, wie erwartet, das Diphenylcarbonat gebildet.

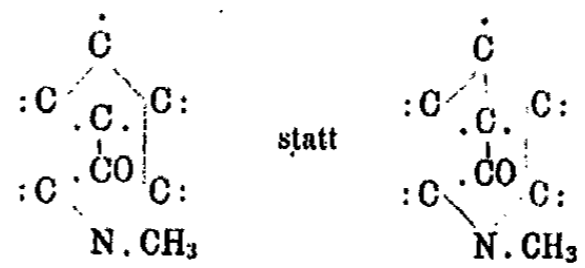
Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, weitere Untersuchungen über den thiokohlensauren Diphenylester auszuführen und werden uns vorbehalten, darüber in einer zweiten Mittheilung zu berichten.



## Berichtigungen:

Jahrgang 27, Heft 6, S. 923, ist der Hinweis auf die Fussnote auf Z. 2 v. o.  
hinter die Worte »Versuche der HHrn. Pless und Pierree« zu setzen.

Jahrgang 27, Heft 8, S. 1190, ist zu setzen:



## Inhaltsangabe zu No. 10.

	Seite		Seite
Protocoll der ausserordentlichen General-Versammlung vom 28. Mai 1894 . . . . .	1873	264. <b>Liebermann, C.</b> , Ueber Truxen . . . . .	1416
Sitzung vom 28. Mai 1894 . . . . .	1874	265. <b>Jacobson, Victor</b> , Ueber einige Derivate des Opiazons . . . . .	1418
Mittheilungen:		266. <b>Nietzki, R. und Schneider, Jean</b> , Ueber einige Derivate des Pseudocumols . . . . .	1426
257. <b>Palmer, Arthur W.</b> , Di- methylarsin . . . . .	1878	267. <b>Wohl, A.</b> , Ueber die Reduc- tion der Nitroverbindungen . . . . .	1432
258. <b>Pickering, Spencer Umfre- ville</b> , Prüfung einiger Eigen- schaften von Chlorcalcium- lösungen . . . . .	1879	268. <b>Lagodzinski, K.</b> , Ueber $\beta$ - Anthrachinon . . . . .	1438
259. <b>Kahlbaum, Georg W. A.</b> , Selbstthätige, continuirlich wirkende Quecksilber-Luft- pumpe für chemische Zwecke . . . . .	1886	269. <b>Aschan, Ossian</b> , Ueber die Campherformel von Brecht . . . . .	1439
260. <b>Niementowski, St.</b> , Syn- thesen der Chinolinderivate . . . . .	1394	270. —, Ueber die Bildung des Campherchinons bei der Oxy- dation der Camphocarbon- säure mit Kaliumpermanganat . . . . .	1446
261. <b>Weil, Hugo</b> , Ueber das Tetra- methyldiamidobenzhydrol . . . . .	1408	271. <b>Noyes, W. A. u. Ballard, H. H.</b> , Ueber die Nitrite einiger Amine . . . . .	1449
262. <b>Ladenburg, A.</b> , Krystall- form des weinsauren $\beta$ -Piper- colin . . . . .	1409	272. <b>Heidenreich, Arthur</b> , Ueber Indoxazone . . . . .	1452
263. <b>Lange, H.</b> , Zur Kenntniss der Truxillsäuren . . . . .	1410	273. <b>Cross, C. F., Bevan, E. T. u. Beadle, C.</b> , Berichtigung . . . . .	1456
		Referate: Siehe nachstehend.	

### Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Aschan, O. 1439. 1446.	Kahlbaum, G. W. A. 1886.	Noyes, W. A. 1449.
Ballard, H. H. 1449.	Ladenburg, A. 1409.	Palmer, A. W. 1878.
Beadle, C. 1456.	Lagodzinski, K. 1438.	Pickering, S. U. 1379.
Bevan, E. T. 1456.	Lange, H. 1410.	Schneider, J. 1426.
Cross, C. F. 1456.	Liebermann, C. 1416.	Weil, H. 1403.
Heidenreich, A. 1452.	Niementowski, St. 1394.	Wohl, A. 1432.
Jacobson, V. 1418.	Nietzki, R. 1426.	

## Referate.

	Seite	Seite		
<b>Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.</b>				
Dupré, A., Bemerkungen betreffend eine durch Natrium-superoxyd veranlasste Explosion . . . . .	359	Schunck, E. (mitbearbeitet von L. Marchlewski), Zur Chemie des Chlorophylls . . . . .	364	
Janssen, J., Ueber die Spectren des Sauerstoffs bei höheren Temperaturen. Verfahren zur Erhitzung von Gasen mittels Electricität . . . . .	359	—, und Marchlewski, L., Ueber die Einwirkung von Brom auf Datiscefin . . . . .	365	
Berthelot, Ueber einige neu aufgefundene altägyptische Kupfergegenstände . . . . .	359	—, Studien über einige natürliche Zuckerarten . . . . .	366	
—, Langsame Veränderung der Kupfergegenstände im Erdboden und in den Museen . . . . .	360	Platner, W. (mitgetheilt von R. Behrend), Ueber Benzophenonoxim aus Bisnitrosylbenzhydril . . . . .	366	
Péchar, E., Verbindungen des Molybdänbisulfids und -bioxyds mit Alkalicyaniden . . . . .	360	Seekamp, W., Ueber die Zersetzung der Weinsäure und Citronensäure durch das Sonnenlicht . . . . .	367	
Charpy, G., Ueber die allotropische Umwandlung des Eisens . . . . .	361	Barbier, Ph., und Bouveault, L., Ueber ein ungesättigtes, natürliches Keton . . . . .	367	
Sabatier, P., Ueber Kupferbromid . . . . .	361	<b>Physiologische Chemie.</b>		
Carnot, A., Ueber die chemische Zusammensetzung der Wawallite und Türkise . . . . .	361	Gautier, A., Einige Bemerkungen über den Vorgang der Eiweissausscheidung und der Bildung des Harnstoffs im Organismus . . . . .	368	
<b>Organische Chemie.</b>			Kaufmann, Experimentaluntersuchungen über den Ort der Harnstoffbildung im Organismus. Die Leber, als Hauptort der Harnstoffbildung . . . . .	368
Cousin, H., Wirkung der Halogene auf Homobrenzcatechin . . . . .	361	Dastre, A., Verdauung ohne Verdauungsfermente . . . . .	368	
Claisen, L., Beiträge zur Kenntniss der Pyrazolreihe . . . . .	362	<b>Analytische Chemie.</b>		
—, und Roosen, P., I. Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Oxymethylenacetone und Acetonoxalsäure . . . . .	362	Osmond, Ueber die Verwendung des Polirens zur Untersuchung der Structur der Metalle . . . . .	369	
—, Ueber einige Sultophenyl- und Oxyphenylpyrazole . . . . .	362	Briand, L., Nachweis des Abrastols in Weinen . . . . .	369	
Wallach, O., Zur Kenntniss der Terpene und ätherischen Oele (28. Abhdlg.) . . . . .	363			

### Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Barbier, Ph. 367.	Dastre, A. 368.	Platner, W. 366.
Berthelot 359. 360.	Dupré, A. 359.	Roosen, P. 362.
Bouveault, Ph. 367.	Gautier, A. 368.	Sabatier, P. 361.
Briand, L. 369.	Janssen, J. 359.	Schunck, E. 364. 365. 366.
Carnot, A. 361.	Kaufmann 368.	Seekamp, W. 367.
Charpy, G. 361.	Marchlewski, L. 365. 366.	Wallach, O. 363.
Claisen, L. 362.	Osmond 369.	
Cousin, H. 361.	Péchar, E. 360.	

Protocoll  
der ausserordentlichen General-Versammlung  
vom 28. Mai 1894.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Versammlung, indem er den folgenden vom Vorstande gestellten Antrag auf Abänderung der Statuten verliest. Der Vorstand schlägt vor, dem § 7 Absatz 3 der Statuten statt der bisherigen die folgende Fassung zu geben:

»Die Ernennung der Ehrenmitglieder erfolgt in der General-Versammlung. Die nicht in Berlin oder in den unmittelbar angrenzenden Gemeindebezirken wohnenden stimmfähigen Mitglieder 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.«

Der Vorsitzende erläutert eingehend die Gründe, welche den Vorstand veranlasst haben, den betreffenden Antrag zu stellen.

Das Recht, sich an den Wahlen der Ehrenmitglieder durch Einsendung von Stimmzetteln zu betheiligen, haben die auswärtigen Mitglieder früher besessen; der darauf bezügliche Passus der Statuten sei in Wegfall gekommen, als aus Anlass der Erwerbung von Corporationsrechten eine anderweitige Formulirung der Gesellschaftssatzungen nothwendig geworden sei. Die Billigkeit erfordere, dieses Recht der auswärtigen Mitglieder wieder herzustellen. Ausserdem schein es durchaus im Interesse der Gesellschaft zu sein, dass an einer Ehrung, wie sie bei der Wahl von Ehrenmitgliedern beabsichtigt werde, eine möglichst grosse Anzahl von Gesellschaftsmitgliedern theilnehme, und dass die Ausübung des Wahlrechtes in diesem Falle nicht auf die geringe Anzahl von Mitgliedern beschränkt werde, welche in den General-Versammlungen persönlich erscheinen können.

Im Verlauf der sich daran schliessenden Discussion giebt Hr. M. Jaffé dem Wunsche Ausdruck, dass eine derartige Erleichterung der Stimmabgabe auch den in Berlin oder den unmittelbar angrenzenden Gemeindebezirken wohnenden, stimmfähigen Mitgliedern zu Theil werde.

Der Vorsitzende, sowie die Herren Liebermann, Holtz und Tiemann erläutern die Gründe, welche nach ihrer Ansicht eine Amendirung eines vom Vorstande gestellten Antrages auf Statutenveränderung in der General-Versammlung ausschliessen, welcher Ansicht die Herren Hirsch und Marckwald widersprechen. Hr. M. Jaffé nimmt davon Abstand, einen Antrag zu stellen, infolgedessen kommt nur der Antrag des Vorstandes zur Abstimmung.

Der Schriftführer constatirt durch die Präsenzliste die Anwesenheit von 40 ordentlichen Mitgliedern; der Antrag des Vorstandes wird danach mit allen gegen 1 Stimme angenommen, worauf der Vorsitzende die Versammlung gegen 7 $\frac{1}{2}$  Uhr schliesst.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
F. Tiemann.

---

### Sitzung vom 28. Mai 1894.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende gedenkt zunächst des schweren Verlustes, welchen die Physik und mit ihr die gesammte Naturwissenschaft durch den am 21. Mai erfolgten Tod von

### AUGUST KUNDT

erlitten haben. Die Nachricht von dem Hinscheiden des erst 54 Jahre alten Forschers kam nicht allein weiteren Kreisen, sondern auch manchen Freunden und Collegen unerwartet. Nur wenigen war bekannt, dass das Leben des rüstigen und schaffensfreudigen Mannes seit längerer Zeit durch ein Herzleiden ernstlich gefährdet wurde. Als deshalb Kundt vor Kurzem Urlaub für den Sommer nahm, glaubte man, es würden einige Monate der Ruhe genügen, um die erschöpften Kräfte wieder herzustellen und der Herbst würde ihn seiner vielverzweigten, segensreichen Thätigkeit im Dienste der Wissenschaft und der Lehre zurückgeben.

Er hat die Stätte der Arbeit nicht wiedergesehen. Auf seinem Landgute bei Lübeck ist er nach kurzem Aufenthalt sanft entschlafen und am 25. Mai hat man ihn unter zahlreicher Betheiligung von Nah und Fern in Berlin zu Grabe getragen.

Geboren am 18. November 1839 zu Schwerin in Mecklenburg bezog Kundt nach Absolvierung des Gymnasiums 1860 die Universität Leipzig, um Mathematik und Naturwissenschaften zu studiren. Von dort nach Berlin übersiedelt, hatte er das Glück, in dem Laboratorium von G. Magnus, aus welchem so viele ausgezeichnete Physiker hervorgegangen sind, Aufnahme zu finden. Hier sind seine ersten grossen Experimentalarbeiten entstanden, durch welche er 1864 den Doctortitel und 1867 die *venia legendi* an der Berliner Universität erwarb. Schon im folgenden Jahre ging er als Professor an das Polytechnicum zu Zürich, von dort 1870 nach Würzburg und 1872 nach Strassburg. Seit Ostern 1888 wirkte er wieder in Berlin.

Was seine wissenschaftliche Thätigkeit betrifft, so war Kundt gerade so wie sein Lehrer Magnus vorwiegend experimenteller Physiker, ungemein erfindungsreich in der Ausbildung der Methoden, scharfsinnig in der Beobachtung und vielseitig in der Wahl der Probleme. In Folge dessen findet man die Spuren seiner fruchtbaren Arbeit in allen Hauptzweigen der Physik. Dieselbe in ganzem Umfang zu schildern, erfordert die volle Kenntniss des Fachmannes und wird gewiss einem seiner zahlreichen Schüler als ehrenvolle Pflicht erscheinen. Hier mag es genügen, nur die wichtigsten Versuche und zumal diejenigen, welche für die Chemie von Bedeutung geworden sind, zu erwähnen.

Die erste Arbeit, durch welche Kundt seinen wissenschaftlichen Ruf begründete, erschien 1866 und führte den Titel: »Neue Art akustischer Staubfiguren und Anwendung derselben zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in festen Körpern und Gasen«. Dieses sinnreiche und bequeme Verfahren wurde sowohl von dem Entdecker wie von Anderen in ausgedehnter Weise benutzt, um eine für die Gastheorie sehr wichtige Grösse, das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck und constantem Volumen für Gase und Dämpfe zu bestimmen. Besonders interessant ist der von Kundt und Warburg beim einatomigen Quecksilberdampf gefundene Werth; denn derselbe führt nach den Principien der kinetischen Gastheorie zu dem Schluss, dass hier bei Erhöhung der Temperatur keine Energie innerhalb des chemischen Atoms aufgespeichert wird, dass vielmehr, wie die Autoren sich ausdrücken, »das Molekül des Quecksilbergases in Bezug auf seine mechanischen Eigenschaften sich genau wie ein materieller Punkt verhält«.

Sehr zahlreich sind Kundt's Untersuchungen auf optischem Gebiete. Er entdeckte die Doppelbrechung des Lichtes in bewegten,

reibenden Flüssigkeiten und ermittelte den gesetzmässigen Zusammenhang zwischen der Lage der Absorptionsstreifen und dem Brechungsexponenten der Lösungsmittel (Kundt'sche Regel). Sehr eingehend beschäftigte er sich ferner mit der von Christiansen aufgefundenen anormalen Dispersion. Endlich verdankt man ihm die erste directe Bestimmung der Brechungsexponenten der Metalle, wozu er die auf Glasplatten elektrolytisch hergestellten, äusserst dünnen und durchsichtigen Ueberzüge benutzte.

Unter den elektrischen Versuchen sind hervorzuheben eine neue sinnreiche Methode, um die Thermo-, Actino- und Piezoelektricität der Krystalle mit Hilfe des Lichtenberg'schen Pulvers zu untersuchen, ferner der Nachweis der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene des Lichtes durch Eisen, Nickel und Cobalt und endlich die gemeinschaftlich mit Röntgen angestellten Beobachtungen über die gleiche Erscheinung in Gasen.

Kundt's Leistungen in der wissenschaftlichen Forschung werden vielleicht noch übertroffen durch die Erfolge im Unterricht. Seine Vorlesungen waren ebenso sehr durch Gediegenheit und Frische des Vortrages wie durch Schönheit und Sicherheit der Experimente ausgezeichnet. Als Lehrer im Laboratorium aber darf er geradezu der Erbe von Magnus genannt werden; denn kein lobender Physiker kann sich rühmen, eine gleich grosse Anzahl von wissenschaftlichen Schülern praktisch herangebildet zu haben. Dazu trug nicht am wenigsten seine Persönlichkeit bei. Wohlwollend und nachsichtig gegen Jedermann, stets hülfbereit für Schüler, Freunde und Collegen, ausgestattet mit heiterem Sinn, glücklichem Humor und einer unverwüsthlichen Arbeitskraft besass er in hohem Grade das Talent, jüngere Leute an sich zu fesseln, wissenschaftlich anzuregen und in die Geheimnisse des physikalischen Versuches einzuweihen. Der Verfasser dieser Zeilen gedenkt mit Freude und Dankbarkeit der Zeit, wo er selbst zu Strassburg im Laboratorium von Kundt arbeiten und an seinem lehrreichen physikalischen Colloquium theilnehmen durfte; er will auch nicht verschweigen, dass er damals erstlich in Versuchung kam, die Chemie gegen die Physik auszutauschen und nur durch den Einfluss seines chemischen Lehrers davon abgehalten wurde. Das gleiche Gefühl dankbarer Anhänglichkeit, welches dem lebenswürdigen Meister im weiten Kreise seiner Schüler gewidmet war, ist bei verschiedenen Gelegenheiten, insbesondere bei der Feier seines 25 jährigen Docentenjubiläums in glänzender Weise zum Ausdruck gekommen. Mag die Wissenschaft dem glücklichen Forscher ein ehrenvolles Andenken wahren, ein schöneres Denkmal hat der zu früh Geschiedene sich in den Herzen zahlreicher Menschen gesetzt.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren des Verstorbenen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Ekker, E. H., Nyverheid Enschede;  
 Bauke, H.,  
 Boot, J.,  
 Linge, A. R. van, } Delft;  
 Loon, J. A. van, }  
 Natan, Charles, } London;  
 Barralet, Edgar, S., }  
 Guggenheimer, S., } Genf;  
 Ullmann, F., }  
 Lüdy, Dr. Fritz, Basel;  
 Altschul, Dr. Michael, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Neubert, Arthur, }  
 Walpurgisstr. 22, } Technische } (durch R. Möblau  
 Uhlmann, Karl, } Hochschule, } und W. Hempel);  
 Schnorrstr. 32, } Dresden, }  
 Uhlmann, Paul, }  
 Schnorrstr. 26, }  
 Rouffaer, H. A., 1 Straat 267, Vreewyk bei Leiden (durch  
 A. P. N. Franchimont und H. van Erp);  
 Neurath, Friedr., Marstallstr. 9, Heidelberg (durch L.  
 Gattermann und E. Knoevenagel);  
 Mackenzie, Dr. John Edwin, Heriot-Watt } (durch K.  
 College, Edinburgh } Fittig und  
 Kaehlbrandt, Friedr., } Chem. Inst. } E. Erlen-  
 Rufenacht, Ernst, } Strassburg i. E. } meyer);  
 Stock, Dr. Aug., Haupt-  
 str. 109, }  
 Jordis, Dr. Ed., Sieglitz- } Erlangen, } (durch E. Beck-  
 hoferstr., } mann und  
 Fuchs, Gotthold, Haupt- } J. Thiel);  
 str. 81, }  
 Lachowicz, Prof. Dr. Bronislaw, Universität, Lemberg  
 (durch St. von Niementowsky und Br. Pawlewski);  
 Hoff, E., Polytechnicum, Zürich (durch E. Bamberger und  
 R. Schott).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfg. 61. (Toluyl-  
 säuren-Triazole.) Breslau 1894.



564. Losanitsch, S. M. Chemische Technologie; Belgrad 1894. (In serbischer Sprache.)  
 733. Röttger, H. Kurzes Lehrbuch der Nahrungsmittel-Chemie. Leipzig 1894. (Aus der Bibliothek für Nahrungsmittel-Chemiker; herausgegeben von Julius Ephraim.)

Der Vorsitzende:  
E. Fischer

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 257. Arthur W. Palmer: Dimethylarsin.

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt von Hrn. M. Freund.)

Die Reduction des Kakodylchlorids führt zur Bildung des bisher unbekanntes Dimethylarsins,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ . Die Methode, welche sich als die beste zu seiner Herstellung erwiesen hat, ist die folgende: Granulirtes Zink, welches etwas platinirt ist, wird mit starkem Alkohol überschichtet und soviel Salzsäure hinzugefügt, dass ein mässig schneller Strom von Wasserstoff entsteht; darauf wird aus einem Tropftrichter eine Mischung von Kakodylchlorid, Salzsäure und Alkohol, jedesmal nur in geringer Menge, zugesetzt. Es beginnt sogleich eine Reaction, und es entweicht mit dem überschüssigen Wasserstoff eine beträchtliche Menge des Reductionsproductes. Nach dem Waschen des Gasgemenges durch Hindurchleiten desselben durch Wasser, welches sich in zwei U-Röhren befindet, und darauffolgendes Trocknen durch Passiren einer mit granulirtem Chlorcalcium gefüllten Röhre wird das Product in ein Gefäss geleitet, welches in eine Mischung von Eis und Salz getaucht ist. Das Dimethylarsin condensirt sich, während der Wasserstoff, der noch etwas nicht condensirtes Product enthält, hindurchgeht und über Wasser aufgefangen wird.

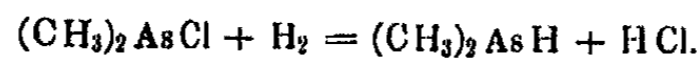
Das so erhaltene condensirte Product ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt  $36-37^\circ$  uncorr.

Analysen: Ber. für  $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ .

Procente: C 22.64, H 6.60, As 70.75.  
 Gef. » » 22.67, 22.81, » 6.86, 6.86, » 71.32.

Dampfdichte: Ber. für  $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$  3.67.  
 Gef. (nach Hofmann's Methode) 3.62.

Dimethylarsin,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ , hat den charakteristischen Kakodylgeruch und entzündet heftig, wenn man es in Berührung mit der Luft kommen lässt. Wenn man zu der Mischung seiner Dämpfe mit Wasserstoff Luft hinzutreten lässt, so werden dichte weisse Nebel gebildet, welche sich bald an den Wänden des umgebenden Gefässes als ein krystallinischer Niederschlag absetzen, der sich leicht in Wasser löst. Aus seiner Mischung mit Wasserstoff wird es durch Silbernitratlösung vollständig absorbiert unter Bildung eines Niederschlags von metallischem Silber und eines sauren Products, welches Kakodylsäure zu sein scheint. Die Bildung des Dimethylarsins aus dem Chlorid lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken:



Wenn das Kakodylchlorid zu rasch in das Reactionsgefäss eingeführt wird oder wenn die Quantität der vorhandenen Säure gering ist, so ist das Hauptproduct der Reaction Kakodyl,  $(\text{CH}_3)_4\text{As}_2$ , welches jedoch wegen seines hohen Siedepunktes in dem Entwicklungsgefäss zurückbleibt oder in den Waschwässern zurückgehalten wird.

Untersuchungen über das noch unbekanntes Monomethylarsin,  $\text{CH}_3\text{AsH}_2$ , und über das Pentamethylarsin,  $(\text{CH}_3)_5\text{As}$ , von Cahours sind im Gange und sollen den Gegenstand vollständigerer Mittheilungen bilden.

Chemisches Laboratorium der Universität von Illinois.  
Champaign, Illinois, U. S. A., 8. April 1894.

#### 258. Spencer Umfreville Pickering: Prüfung einiger Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen.

(Eingeg. am 10. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

##### III. Dichten und Discussion der Resultate<sup>1)</sup>.

###### *Dichten.*

Die Dichtigkeitsbestimmungen der Lösungen dieses Salzes besaßen keinen sehr hohen Grad von Genauigkeit, da der durchschnittliche Fehler, wie er sich aus der graphischen Methode ergibt, 0.0000828 betrug. Bei der Aufzeichnung bilden die Werthe (Tabelle I) eine Linie, welche bis zu 93 pCt. beträchtlich aufwärts gekrümmt ist darüber hinaus jedoch nicht viel von der geraden Richtung abweicht.

<sup>1)</sup> Theil I und II siehe diese Berichte 26, 2786 und 27,67.

Tabelle I. Spezifische Gewichte von Chlorcalciumlösungen bei  $17.925^\circ \pm 0.002$ .  
Mittlerer experimenteller Fehler =  $0.000828$ .  $y = 0.008218 p + 0.0003832 p^2$ .

pCl. CaCl <sub>2</sub> p	Spec. Gewicht	Sp. Gew. $-(1 + \gamma) \cdot 10^5$	Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch 8 Curven: Knicke bei 48.5, 42.6, 7 Curven: Knicke bei 46, 38.75, 6 Curven: Knicke bei 44.36, 35.4, 29.4, 27.4, 13 u. 4.2 pCl. 32.3, 26.75, 17.6 u. 8.4 pCl. 30.22 und 12 pCl.
51.006	1.51784	- 102	0
49.659	1.50291	31	+ 1.5
48.784	1.49331	120	+ 5.0
48.278	1.48762	156	+ 12.5
46.974	1.47300	241	+ 2.5
46.278	1.46549		- 14.0
(239.10) <sup>b</sup>	(163.16) <sup>a</sup>	311	+ 4.0
45.127	1.45266	377	+ 2.5
43.615	1.43583	451	+ 8.0
43.290	1.43230	474	+ 0.5
42.914	1.42800	476	+ 11.5
42.198	1.41982	486	+ 4.5
41.484	1.41185	498	+ 3.0
40.275	1.39833	519	- 6.0
40.137	1.39649	491	+ 10.0
39.085 } 39.073	1.38496 } 1.38482		+ 15.5
39.060 } 39.073	1.38468 } 1.38482	522	+ 10.0
37.983	1.37223	481	+ 7.5
37.005	1.36118	460	- 3.0
35.913	1.34857	402	+ 6.0
34.857	1.33702	400	- 11.0
33.700	1.32350	303	+ 29.5
32.689	1.31240	281	+ 20.5
32.502	1.31012	254	- 16.5
31.833	1.30275	232	+ 10.0
31.428	1.29862	250	- 8.5
30.696	1.29032	195	- 26.5
29.947	1.28213	166	+ 18.0
29.489	1.27710	144	+ 24.5
28.427	1.26550	92	+ 1.0
27.575	1.25649	74	+ 0.5
26.866	1.24883	39	- 4.5
26.496	1.24498	34	+ 4.0
26.378	1.24355		+ 1.5
25.0655	1.23074	12	+ 17.5
			- 18.5
			- 27.0

z	z	z	z	z	z	z	z	z	z	z	z	z	z	z
21.313	26.866	26.498	1.24255	1.23014	1.22946	1.21730	1.20563	1.19209	1.17905	1.16937	1.15463	1.14214	1.13123	1.11937
26.866	26.498	1.24255	1.23014	1.22946	1.21730	1.20563	1.19209	1.17905	1.16937	1.15463	1.14214	1.13123	1.11937	1.10649
26.498	1.24255	1.23014	1.22946	1.21730	1.20563	1.19209	1.17905	1.16937	1.15463	1.14214	1.13123	1.11937	1.10649	(792.46) <sup>2)</sup>
1.24255	1.23014	1.22946	1.21730	1.20563	1.19209	1.17905	1.16937	1.15463	1.14214	1.13123	1.11937	1.10649	(792.46) <sup>2)</sup>	10.213
1.23014	1.22946	1.21730	1.20563	1.19209	1.17905	1.16937	1.15463	1.14214	1.13123	1.11937	1.10649	(792.46) <sup>2)</sup>	10.213	8.294
1.22946	1.21730	1.20563	1.19209	1.17905	1.16937	1.15463	1.14214	1.13123	1.11937	1.10649	(792.46) <sup>2)</sup>	10.213	8.294	6.5154
1.21730	1.20563	1.19209	1.17905	1.16937	1.15463	1.14214	1.13123	1.11937	1.10649	(792.46) <sup>2)</sup>	10.213	8.294	6.5154	(16.66) <sup>2)</sup>
1.20563	1.19209	1.17905	1.16937	1.15463	1.14214	1.13123	1.11937	1.10649	(792.46) <sup>2)</sup>	10.213	8.294	6.5154	(16.66) <sup>2)</sup>	5.339
1.19209	1.17905	1.16937	1.15463	1.14214	1.13123	1.11937	1.10649	(792.46) <sup>2)</sup>	10.213	8.294	6.5154	(16.66) <sup>2)</sup>	5.339	3.3450
1.17905	1.16937	1.15463	1.14214	1.13123	1.11937	1.10649	(792.46) <sup>2)</sup>	10.213	8.294	6.5154	(16.66) <sup>2)</sup>	5.339	3.3450	(3.242) <sup>2)</sup>
1.16937	1.15463	1.14214	1.13123	1.11937	1.10649	(792.46) <sup>2)</sup>	10.213	8.294	6.5154	(16.66) <sup>2)</sup>	5.339	3.3450	(3.242) <sup>2)</sup>	1.6957
1.15463	1.14214	1.13123	1.11937	1.10649	(792.46) <sup>2)</sup>	10.213	8.294	6.5154	(16.66) <sup>2)</sup>	5.339	3.3450	(3.242) <sup>2)</sup>	1.6957	0.8538
1.14214	1.13123	1.11937	1.10649	(792.46) <sup>2)</sup>	10.213	8.294	6.5154	(16.66) <sup>2)</sup>	5.339	3.3450	(3.242) <sup>2)</sup>	1.6957	0.8538	1.2696
1.13123	1.11937	1.10649	(792.46) <sup>2)</sup>	10.213	8.294	6.5154	(16.66) <sup>2)</sup>	5.339	3.3450	(3.242) <sup>2)</sup>	1.6957	0.8538	1.2696	0
1.11937	1.10649	(792.46) <sup>2)</sup>	10.213	8.294	6.5154	(16.66) <sup>2)</sup>	5.339	3.3450	(3.242) <sup>2)</sup>	1.6957	0.8538	1.2696	0	0.706
1.10649	(792.46) <sup>2)</sup>	10.213	8.294	6.5154	(16.66) <sup>2)</sup>	5.339	3.3450	(3.242) <sup>2)</sup>	1.6957	0.8538	1.2696	0	0.706	0.549
(792.46) <sup>2)</sup>	10.213	8.294	6.5154	(16.66) <sup>2)</sup>	5.339	3.3450	(3.242) <sup>2)</sup>	1.6957	0.8538	1.2696	0	0.706	0.549	0.5444
10.213	8.294	6.5154	(16.66) <sup>2)</sup>	5.339	3.3450	(3.242) <sup>2)</sup>	1.6957	0.8538	1.2696	0	0.706	0.549	0.5444	0.4812
8.294	6.5154	(16.66) <sup>2)</sup>	5.339	3.3450	(3.242) <sup>2)</sup>	1.6957	0.8538	1.2696	0	0.706	0.549	0.5444	0.4812	0.4284
6.5154	(16.66) <sup>2)</sup>	5.339	3.3450	(3.242) <sup>2)</sup>	1.6957	0.8538	1.2696	0	0.706	0.549	0.5444	0.4812	0.4284	0.3066
(16.66) <sup>2)</sup>	5.339	3.3450	(3.242) <sup>2)</sup>	1.6957	0.8538	1.2696	0	0.706	0.549	0.5444	0.4812	0.4284	0.3066	0.2960
5.339	3.3450	(3.242) <sup>2)</sup>	1.6957	0.8538	1.2696	0	0.706	0.549	0.5444	0.4812	0.4284	0.3066	0.2960	0.2147
3.3450	(3.242) <sup>2)</sup>	1.6957	0.8538	1.2696	0	0.706	0.549	0.5444	0.4812	0.4284	0.3066	0.2960	0.2147	0.2137
(3.242) <sup>2)</sup>	1.6957	0.8538	1.2696	0	0.706	0.549	0.5444	0.4812	0.4284	0.3066	0.2960	0.2147	0.2137	(50709) <sup>1)</sup>
1.6957	0.8538	1.2696	0	0.706	0.549	0.5444	0.4812	0.4284	0.3066	0.2960	0.2147	0.2137	(50709) <sup>1)</sup>	0.2137
0.8538	1.2696	0	0.706	0.549	0.5444	0.4812	0.4284	0.3066	0.2960	0.2147	0.2137	(50709) <sup>1)</sup>	0.2137	0.1419
1.2696	0	0.706	0.549	0.5444	0.4812	0.4284	0.3066	0.2960	0.2147	0.2137	(50709) <sup>1)</sup>	0.2137	0.1419	0.1082
0	0.706	0.549	0.5444	0.4812	0.4284	0.3066	0.2960	0.2147	0.2137	(50709) <sup>1)</sup>	0.2137	0.1419	0.1082	1.1081
0.706	0.549	0.5444	0.4812	0.4284	0.3066	0.2960	0.2147	0.2137	(50709) <sup>1)</sup>	0.2137	0.1419	0.1082	1.1081	
0.549	0.5444	0.4812	0.4284	0.3066	0.2960	0.2147	0.2137	(50709) <sup>1)</sup>	0.2137	0.1419	0.1082	1.1081		
0.5444	0.4812	0.4284	0.3066	0.2960	0.2147	0.2137	(50709) <sup>1)</sup>	0.2137	0.1419	0.1082	1.1081			
0.4812	0.4284	0.3066	0.2960	0.2147	0.2137	(50709) <sup>1)</sup>	0.2137	0.1419	0.1082	1.1081				
0.4284	0.3066	0.2960	0.2147	0.2137	(50709) <sup>1)</sup>	0.2137	0.1419	0.1082	1.1081					
0.3066	0.2960	0.2147	0.2137	(50709) <sup>1)</sup>	0.2137	0.1419	0.1082	1.1081						
0.2960	0.2147	0.2137	(50709) <sup>1)</sup>	0.2137	0.1419	0.1082	1.1081							
0.2147	0.2137	(50709) <sup>1)</sup>	0.2137	0.1419	0.1082	1.1081								
0.2137	(50709) <sup>1)</sup>	0.2137	0.1419	0.1082	1.1081									
(50709) <sup>1)</sup>	0.2137	0.1419	0.1082	1.1081										
0.2137	0.1419	0.1082	1.1081											
0.1419	0.1082	1.1081												
0.1082	1.1081													
1.1081														

Summe = { + 205.0  
- 213.5  
= .0000842  
α<sub>1</sub> = .0000842  
α<sub>2</sub> = 1.408  
α<sub>3</sub> = 1.259  
E = .0001489  
Rel. Fehler } = 1.80

<sup>1)</sup> Molekulargewicht der Lösungen. <sup>2)</sup> Molekularvolumen.

Es mag erwähnt werden, dass das erste Differential dieser Dichten einen gradlinigen Charakter aufweist, während es bei der Schwefelsäure zweifellos krummlinig war; möglicherweise würde eine genauere Bestimmung auch bei dem Salz eine Krümmung aufweisen.

Die Dichte einer Lösung von der Zusammensetzung des Hexahydrats ergab sich zu 1.497 bei ihrem Schmelzpunkt, 29.44°.

*Discussion der Resultate.*

Die Resultate mit Chloreocalciumlösungen sind den bei der Schwefelsäure erhaltenen, welche schon publicirt<sup>1)</sup> sind, analog. Sie sind jedoch nicht so vollständig wie die letzteren und, was die Dichten anbetrifft, auch nicht so genau. Trotzdem werde ich zeigen, dass sie eine fernere wichtige Bestätigung für die Schlüsse bieten, welche aus dem Studium der Schwefelsäure bezüglich der Natur der Lösungen gezogen wurden.

Die numerischen Einzelheiten der Prüfung der Eigenschaften sind schon in den Tabellen I und II in diesen Berichten 26, 2768—2771, Tabelle III, diese Berichte 27, 71—73 und Tabelle I der vorliegenden Abhandlung gegeben, es bleibt daher nur übrig, die erhaltenen Resultate zu erklären.

Die experimentellen Werthe wurden auf eine zur Aufzeichnung geeignete Form gebracht, indem die Werthe einer Parabel ( $y$  in den Tabellen) davon in Abzug gebracht wurden. Der mittlere experimentelle Fehler wurde nach der graphischen Methode bestimmt, und die Fehler der verschiedenen Zeichnungen wurden in der bei den früheren Fällen in diesen Berichten beschriebenen Weise festgestellt.

Die Zeichnungen bestanden einerseits aus solchen, welche Krümmungswechsel an den Stellen aufwiesen, wo man dieselben bei der Betrachtung als wirklich existirend annehmen konnte, und andererseits aus solchen, in welchen Krümmungswechsel an Punkten dargestellt wurden, wo man keine Knicke erwarten durfte.

Die Resultate lassen sich in der folgenden Weise zusammenfassen:

Relativer Fehler (Experimenteller Fehler = 1)  
der Zeichnungen, welche aufweisen

	richtige Knicke	falsche Knicke,	
		zu wenige	zu viele
Gefrierp., Wasser krystallisirt	0.76	{ 1.37 9.05	1.80
Gefrierp., CaCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O kryst.	{ 1.18 1.06 }	3.93	{ 1.32 1.96
Lösungswärme	1.30	4.42	2.24
Dichte	0.94	2.01	1.90
Mittel	1.05	4.16	1.82

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Trans. 1890, 64, 331.

Diejenigen Zeichnungen, welche die Knicke aufweisen, die ich die »richtigen« genannt habe, stimmen sehr gut mit dem experimentellen Fehler überein, indem der scheinbare Fehler dieser Punkte nach ihnen im Durchschnitt das 1.05 fache dieses Fehlers beträgt. Anders dagegen verhält es sich mit denjenigen Zeichnungen, welche Knicke an irgend welchen anderen Punkten enthalten, denn gleichgültig, ob diese Zeichnungen weniger complex sind und weniger Knicke aufweisen oder ob sie complexer sind und mehr Knicke zeigen, immer lassen sie den Fehler der Punkte so viel über den Werth des bekannten experimentellen Fehlers anwachsen, dass man sie nicht als correct acceptiren kann.

Die Resultate der Gefrierpunktsbestimmungen, bei welchen Wasser bezw. das Hexahydrat krystallisirt, sind, wie wir sehen werden, getrennt behandelt worden, und die letzteren mussten gleichfalls in zwei gesonderten Theilen behandelt werden, da der experimentelle Fehler, je nachdem die Temperatur hoch oder niedrig ist, eine sehr verschiedene Grösse besitzt. Die Zeichnungen, welche weniger Knicke aufweisen, als der richtigen Anzahl entsprechen, sind in den verschiedenen Fällen ziemlich verschieden. Bei den Gefrierpunkten, wo Wasser auskrystallisirt, wurden 2 von den 4 richtigen Knicken dargestellt, die andern zwei aber überbrückt, und die beiden verschiedenen, so erhaltenen Viercurven-Zeichnungen zeigen die Wirkung dieses Ueberbrückens der zwei verschiedenen Paare von Knicken. Bei den Gefrierpunkten, wo das Hexahydrat auskrystallisirt, wurde einer von den vier richtigen Knicken überbrückt. Bei den Lösungswärmen und Dichten habe ich Knicke an solchen Punkten eingeführt, welche etwa in der Mitte zwischen den richtigen Knicken lagen. In allen Zeichnungen, welche mehr als die wirklich vorhandene Anzahl von Knicken zeigen, wurden die Knicke immer in die Mitte zwischen zwei richtige Knicke oder zwischen einen richtigen Knick und das Ende der Figur verlegt.

Tabelle II. Lage der Knicke in Procenten  $\text{CaCl}_2$ .

Gefrierpunkte	Lösungswärme	Dichte	Mittel	Moleculare Zusammensetzung
—	[45] (45.73)	46 (46.62)	46.0	$\text{CaCl}_2$ 7.23 $\text{H}_2\text{O}$
43.2	— (43.46)	— (43.1)	43.2	8.10
39.0	38.5 (38.52)	38.75 (38.52)	38.75	9.74
32.7	33 (32.7)	32.3 (31.8)	32.43	12.8
26.0	25.6 (26.35)	26.75 (25.85)	26.12	17.4
18	17.5 (17.52)	17.6 (18.75)	17.70	28.7
10	— (6.51)	8.4 (7.4)	9.2	60.8
4.5	3.5	—	4.0	145
2.4 <sup>1)</sup>	—	—	2.41	249
0.40 <sup>1)</sup>	[0.40] (0.42)	[0.31] (0.49)	0.40	1534

<sup>1)</sup> Aus den in diesen Berichten 25, 1590 publicirten Werthen abgeleitet.

Die Lage der Knicke ist in Tabelle II wiedergegeben; diejenigen in eckigen Klammern sind sehr unbestimmt. Die Resultate bei den Lösungswärmen sind von 17 pCt. abwärts zu spärlich, um irgend welche sicheren Resultate zu liefern, und ebenso sind es auch die Dichten von 8 pCt. abwärts; auch sind in allen drei Fällen die Knicke bei einem Procentgehalt von mehr als 39 unbestimmt. In der übrigen Region haben wir vier oder fünf Knicke, und die bei den verschiedenen Eigenschaften hervortretende Uebereinstimmung in der für diese Knicke angezeigten Lage ist ein weiterer gewichtiger Beweis für das tatsächliche Vorhandensein der Krümmungswechsel. Die grösste beobachtete Abweichung beträgt nur 1.6 pCt.

Die Zahlen in den runden Klammern bezeichnen die Lage der Knicke, welche sich bei einer früheren Prüfung der Dichten und Lösungswärmen, die ich an den Resultaten vor einigen Jahren ausführte<sup>1)</sup>, ergaben. Diese Prüfung bestand lediglich aus einer Untersuchung der die Eigenschaften oder die Schnelligkeit des Wechsels dieser Eigenschaften mit wechselnder Concentration darstellenden Figur mittels eines Drahtes und wurde ausgeführt, bevor ich irgend welche Mittel besass, den experimentellen Fehler oder den Fehler der Zeichnungen zu bestimmen; und dennoch sind, wie man sieht, die damals erhaltenen Resultate durch die gegenwärtige Bestimmungsmethode voll bestätigt worden. Die einzigen Ausnahmen davon sind die bezüglich des Vorhandenseins eines Knickes bei 43 pCt. und bezüglich der Lage des Knickes bei 3.5 bis 6.5 pCt. in der Lösungswärme. Ich führte früher auch einen Knick bei 50.4 pCt. ein, glaube jedoch jetzt, dass derselbe sich kaum rechtfertigen lässt, obgleich einige Anzeichen für einen solchen vorliegen.

Die Resultate der Dichten bei sehr schwachen Lösungen sind in die in Tabelle I gegebene Prüfung nicht mit einbegriffen, die zu ihrer richtigen Behandlung eine andere Skala hätte angewendet werden müssen als die, welche bei den anderen Resultaten zur Verwendung kam. Der Knick bei 0.3 pCt. in der Lösungswärme erscheint auch nur, wenn eine offenere Skala verwendet wird.

Obgleich die ersten zwei oder drei Knicke ziemlich nahe mit einer einfachen Molecularzusammensetzung übereinstimmen, so glaube ich doch, dass der experimentelle Fehler im Vergleich mit der durch Hinzufügung einer weiteren Wassermolekel hervorgerufenen Veränderung zu gross ist, um irgend welche Schlüsse bezüglich der Frage, ob die Knicke mit bestimmten Molecularverhältnissen zusammenfallen oder nicht, zu gestatten.

Tabelle III giebt die Werthe der drei untersuchten Eigenschaften nach den in runden Zahlen dargestellten procentischen Concentrationen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Chem. News 57, 116 u. 64, 248.      <sup>2)</sup> Chem. Soc. Trans. 1890, 84.

Tabelle III. Gefrierpunkte, Lösungswärme bei 17.91° und spezifisches Gewicht bei 17.925° von Chlorcalcium-Lösungen.

Procent CaCl <sub>2</sub>	Gefrier- punkt	Lösung- wärme D <sup>100</sup> / <sub>2</sub>	Spec. Gewicht	Procent CaCl <sub>2</sub>	Gefrier- punkt	Lösung- wärme D <sup>100</sup> / <sub>2</sub>	Spec. Gewicht
53	28.55 <sup>0</sup>	—	—	22	— 22.57 <sup>0</sup>	261.5	1.19901
52	29.20	3328	—	21	— 20.55	238.0	1.18897
51	29.43	3123	1.51778	20	— 18.57	215.5	1.17910
50	29.34	2915	1.50676	19	— 16.77	194.5	1.16920
49	29.02	2726	1.49573	18	— 15.22	175.0	1.15926
48	28.38	2537	1.48450	17	— 13.60	159.0	1.14969
47	27.46	2349	1.47329	16	— 12.22	148.0	1.14016
46	26.16	2163	1.46238	15	— 10.96	136.0	1.13067
45	24.62	2000	1.45124	14	— 9.78	125.0	1.12130
44	22.76	1814	1.44007	13	— 8.70	114.0	1.11206
43	20.40	1680	1.42882	12	— 7.72	103.0	1.10288
42	17.60	1546	1.41770	11	— 6.78	91.5	1.09373
41	14.47	1412	1.40641	10	— 5.89	80.5	1.08467
40	10.88	1277	1.39489	9	— 5.06	70.0	1.07569
39	6.72	1151	1.38400	8	— 4.31	60.0	1.06680
38	1.45	1051	1.37242	7	— 3.64	50.5	1.05822
37	— 4.00	959	1.36100	6	— 3.03	41.0	1.04951
36	— 9.85	875	1.34956	5	— 2.44	35.1	1.04089
35	— 16.25	799	1.33821	4	— 1.91	26.1	1.03238
34	— 23.25	731	1.32689	3	— 1.43 <sup>1)</sup>	18.1	1.02386
33	— 31.77	671	1.31562	2	— 0.95 <sup>1)</sup>	10.95	1.01548
32	— 39.60	614.5	1.30461	1.5	— 0.71 <sup>1)</sup>	—	1.01127
31	— 46.95	563.5	1.29360	1.0	— 0.46 <sup>1)</sup>	4.65	1.00708
30	— 48.00	517.5	1.28271	8	—	—	1.00539
29	— 43.55	474.0	1.27182	6	—	—	1.00371
28	— 39.65	434.5	1.26092	4	—	—	1.00201
27	— 35.9	398.5	1.25030	3	—	—	1.00116
26	— 32.8	371.5	1.23969	2	—	—	1.00037
25	— 29.9	341.0	1.22941	1	—	—	0.99954
24	— 27.27	341.0	1.21918	0	—	—	0.99869
23	— 24.77	287.5	1.20901				

1) Für genauere Werthe siehe diese Berichte 25, 1590.



259. Georg W. A. Kahlbaum: Selbstthätige, stetig wirkende Quecksilberluftpumpe für chemische Zwecke.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

Seitdem im Jahre 1861 Hermann Sprengel<sup>1)</sup> seine Aufmerksamkeit auf die Benutzung des schon lange bekannten und schon von Magnus<sup>2)</sup> und von Buff<sup>3)</sup> behandelten Princip der Wasseraspersionspumpen zu Gebläsezwecken gelenkt hatte und dann im Gegensatz hierzu sich in Fortsetzung seiner Studien der Ausarbeitung dieses Principes für Saugzwecke zuwandte, sind die kleinen Sprengel'schen Wasserluftpumpen zu unentbehrlichen Hilfsmitteln jedes Laboratoriums geworden, die ihre hauptsächlichsten Dienste bei der Ausführung der Destillation im luftverdünnten Raume leisten.

Die Destillation im Vacuum wurde wohl zuerst fruchtbringend für die Chemie von Dittmar<sup>4)</sup> 1869, in seiner Arbeit über die Dissociation der flüssigen Schwefelsäure und von Wurtz<sup>5)</sup>, bei dessen Studien über das Aldol im Jahre 1872, angewendet, jedoch hat dieselbe seither durchgreifende Veränderungen kaum erfahren; was geschehen ist, beschränkt sich auf Vervollkommnung der praktischen Ausführung, deren wesentlichste Resultate Hr. Anschütz<sup>6)</sup> in Bonn, dem der Löwenantheil davon zusteht<sup>7)</sup>, mit grosser Vollständigkeit zusammengestellt hat.

Im Allgemeinen hat man sich damit begnügt, die Luftverdünnung nur eben bis zur Wirkungsgrenze der Wasserluftpumpen zu treiben ohne den Versuch zu machen, einen Apparat zu ersinnen, mit dem es gelänge, schnell und mühelos die Evacuation noch über diese ge-

<sup>1)</sup> Magnus, »Ueber die Bewegung der Flüssigkeiten«, Ann. d. Chem. 80, 1850, S. 1.

<sup>2)</sup> Buff, »Ueber das Wassertrommelgebläse«, Ann. d. Chem. 79, 1851, S. 249.

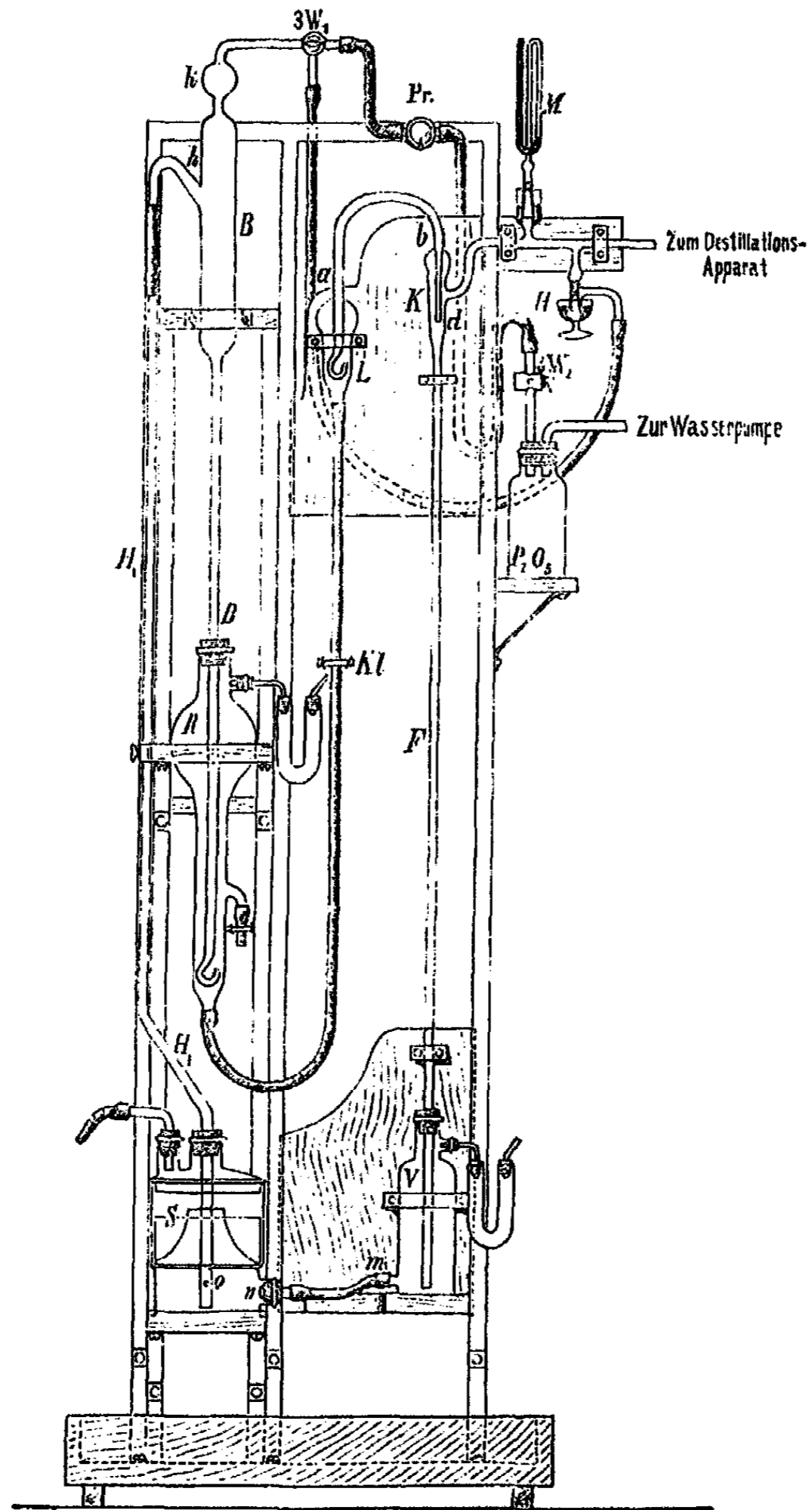
<sup>3)</sup> Sprengel, »Notiz über einen neuen Löthrohrapparat«, Ann. d. Chem. 112, 1861, S. 634.

<sup>4)</sup> Dittmar, »Ueber die Dissociation der flüssigen Schwefelsäure«, Zeitschr. f. Chemie, Jahrgg. 13, 1870, S. 1.

<sup>5)</sup> Wurtz, »Sur un aldehyde-alcool«, (Aldol), Paris, Acad. Sc. Compt. rend. 74, 1872, S. 1361.

<sup>6)</sup> Anschütz, »Die Destillation im luftverdünnten Raume«, Bonn, Hermann Behrendt 1887.

<sup>7)</sup> Die von Hr. Fr. Krafft für sich in Anspruch genommene Neuerung der Einschaltung einer, als »Vacuumreservoir« dienenden starkwandigen Flasche, (vergl. diese Berichte 15, 1882, S. 693), findet sich schon bei Dittmar, a. a. O. S. 2, wo es heisst: »Zur Vermeidung plötzlicher Druckschwankungen war die Vorlage zunächst mit einer Flasche von 5 L Inhalt und erst durch diese mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt.



nannte Grenze hin auszudehnen, und doch musste bei der ausserordentlichen Steigerung der Abnahme der Siedetemperatur gerade bei niederen Drucken der wesentlichste Fortschritt darin besonders gesucht werden.

Der weiter unten beschriebene Apparat hat sich diese Aufgabe gestellt und, wie Jahre lange Erfahrung gelehrt hat und es die anzu-führenden Zahlen beweisen werden, erfüllt. Um nicht nachträglich Verbesserungen anbringen zu müssen, um die Erfahrungen der Praxis nicht erst durch andere machen zu lassen, mit einem Wort, um das Lehrgeld selbst zu zahlen, wurde von einer Veröffentlichung des in seinen Anfängen bereits im Jahre 1888 construirten Apparates in einem Fachblatte bisher abgesehen.

Verschiedene Zwecke bedingen verschiedene Modificationen eines Apparates; der hier beschriebene soll dem Arbeiten im chemischen Laboratorium dienen. Da in diesem Falle fast immer unter Durchleiten geringer Mengen von Luft durch die Flüssigkeit destillirt wird, so war nicht darnach zu streben, die Verdünnung bis zur höchstmöglichen Grenze zu treiben; für chemische Zwecke genügt eine Verdünnung bis auf 0.1 mm, und eine solche ist mit dem Apparat beim Durchleiten von Luft ohne Schwierigkeit zu erreichen.

Der Apparat besteht aus zwei gesonderten, auf einem Gestell vereinigten Theilen, der eigentlichen Pumpe und dem Quecksilberhebeapparat. Die Pumpe, nach dem Sprengel'schen Principe, besteht aus einem langen Fallrohr F, das an seinem oberen Theile K wenig erweitert ist. In diesen Theil mündet die Düse d des Quecksilberzuflussrohres a b. Die Düse d ist so gewählt, dass ihre lichte Weite um ein Weniges geringer als die von F ist. Von K zweigt sich seitlich, doppelt rechtwinklig gebogen ein Rohr ab, das zum Destillationsapparat führt und das Manometer M, wie den Hahn H<sup>1)</sup> trägt. Bei a ist dem Zuflussrohr ein birnenförmiger Luftfang L vorgeschmolzen, in welchen das Zuflussrohr hakenförmig nach oben gekrümmt, etwa zu  $\frac{1}{5}$  hineinreicht. F mündet in eine Vorlegeflasche V, unter Quecksilber, die in ihrem unteren Theile, bei m einen seitlichen Stutzen zum Ablauf des übergeflossenen Quecksilbers trägt. L ist mit dem Quecksilberreservoir R durch einen dickwandigen Kautschukschlauch verbunden, der mit einer Klemme Kl verschlossen werden kann. Diese Theile des Apparates stellen die eigentliche Pumpe dar. Das Quecksilber selbstthätig zu heben dient der zweite, als Quecksilberhebeapparat bezeichnete Theil. Derselbe besteht aus dem Sammelgefäße S, welches über m mit V, durch einen Gummischlauch, der zu dem unteren Stutzen n von S führt, verbunden ist. Durch den

<sup>1)</sup> Zu den Hähnen und Schliften vgl. Kahlbaum: »Schliffe und Hähne«, Zeitschr. für Instrumentenkunde 14, 1894, S. 21.

mittleren Stützen des Deckels von S führt das seitlich ausweichende Heberrohr  $H_1$ , das etwa 3 cm über seinem unteren offenen, bis dicht an den Boden von S reichenden Ende die kleine Oeffnung O trägt, zu dem oberen erweiterten Theile des auf R aufsitzenden Barometerrohres B, mit dessen seitlicher Abzweigung h es durch einen Gummischlauch verbunden ist. An B ist oben noch eine Kugel k angeschmolzen, von der in rechtwinkliger Biegung ein Rohr zu dem Dreiwegehahn  $3W_1$  führt. Der wagerechte Arm dieses Hahnes führt über einen zweiten Dreiwegehahn  $3W_2$  zu der Trockenflasche  $P_2O_5$ , aus deren doppelt durchbohrtem Gummistopfen ein zweites Rohr zur Wasserluftpumpe leitet. Der senkrechte Arm von  $3W_1$  ist ebenfalls mittels eines dickwandigen Gummischlauches mit dem Hahn H verbunden. An allen geeigneten Stellen sind Chlorcalciumröhren vorgelegt, die für das Wesen des Apparates jedoch ohne Bedeutung sind. Da es für die zu erreichende Wirkung von grosser Wichtigkeit ist, dass das Quecksilber möglichst trocken bleibt, so befindet sich in dem Sammelgefäss S noch ein Einsatz von der Form eines abgeschnittenen, umgestülpten Trichters, der zur Aufnahme von  $P_2O_5$  dient.

Soweit der Apparat in seinen einzelnen Theilen. Soll derselbe, nachdem er durch mehrfaches Evacuiren mittels der Wasserluftpumpe und langsames Anfüllenlassen mit trockener Luft gut getrocknet<sup>1)</sup>, in Betrieb gesetzt werden, so wird zunächst R und V durch die seitlichen Stützen mit Quecksilber angefüllt, R etwa bis an den Beginn des Halses, V bis an die Ansatzstelle von m. Alsdann wird die Klemme Kl geschlossen,  $3W_1$  so gestellt, dass die Pumpe und mit ihr der Destillationsapparat über H einerseits und der Trockenflasche andererseits mit der Wasserpumpe communicirt. Nun wird die Wasserpumpe in Betrieb gesetzt und bis zum Erreichen der Wirkungsgrenze ausgepumpt. Ist das geschehen, so wird H geschlossen, die Klemme bei Kl geöffnet und  $3W_1$  so umgeschlagen, dass nunmehr die Wasserpumpe über k mit dem Barometerrohr B und dem Heberrohr  $H_1$  communicirt. Sowie Kl geöffnet ist, wird das Quecksilber aus R nach L steigen und von L durch a b nach F in V überfliessen, und beim Fallen aus der Düse, Luft mitreisend, zu pumpen beginnen. Von V fliesst das übergetretene Quecksilber durch m und n nach S, um sich dort zu sammeln. Wäre in  $H_1$  die Oeffnung bei O nicht vorhanden, so würde, sobald genügend Quecksilber in S angesammelt wäre, dasselbe in  $H_1$  bis zu Barometerhöhe steigen und aus R soviel Queck-

<sup>1)</sup> Beim Trocknen des Apparates ist darauf zu achten, dass während des Evacuirens S ausgeschaltet bleibt, was am einfachsten dadurch geschieht, dass man den Verbindungsschlauch m n abklemmt, und h mit  $H_1$  noch nicht verbindet, sondern durch einen Gummizapfen verschliesst — anderen Falles würde das Sammelgefäss durch den Luftdruck zertrümmert werden.

silber abfließen, bis die Niveaudifferenz des Quecksilberspiegels im unteren Ansatzrohre von R bis zur Umbiegungsstelle von a b gleich wäre der Barometerhöhe + der Druckhöhe der in L abgeschlossenen, verdünnten Luft; damit würde aber natürlich das Ueberfließen und Pumpen, mit einem Wort die Thätigkeit des Apparates aufhören.

Nun tritt aber durch O Luft unter gewöhnlichem Druck in  $H_1$  ein; dieselbe dehnt sich entsprechend der Verdünnung, die durch die Wasserluftpumpe erzielt wird, aus und hebt damit einen Theil des in  $H_1$  befindlichen Quecksilbers, so dass sich in  $H_1$  fortwährend in starker Bewegung befindliche Säulen von abwechselnd verdünnter Luft und Quecksilber befinden, deren Gesamthöhe die Barometerhöhe bei weitem übersteigt. Auf diese Weise wird das Quecksilber in  $H_1$  gehoben und gelangt durch h nach B; hier trennt sich die Luft von dem Quecksilber, die erstere wird durch k von der Wasserluftpumpe abgesogen, das Quecksilber fällt auf das in B befindliche Barometer und gelangt, R füllend, in das Reservoir. Dadurch steigt das Niveau in dem Ansatzrohr von R und ebenso in a b; hier fließt es durch die Düse, fallend und pumpend nach F und nach V und gelangt über m und n wieder nach S, um das Spiel von Neuem zu beginnen.

Es findet also ein fortwährender Kreislauf des Quecksilbers in dem Apparat statt; die beim Fallen mitgerissene Luft wird in V abgegeben und von dem fortwährend in starkem Strome fallenden Quecksilber immer neue Luft mitgerissen, so dass auf diese Weise ein kontinuierliches Pumpen stattfindet. In dieser Kontinuität des Arbeitens besteht einer der grossen Vortheile dieses Apparates, der ihn auch besonders für Destillationszwecke brauchbar macht. Ein weiterer Vortheil besteht neben der Selbstthätigkeit in der selbstthätigen Regulirung. Der damit Arbeitende hat, ist der Apparat einmal in Gang gesetzt, sich gar nicht mehr um denselben zu kümmern. Den nicht zu vermeidenden, durch Druckschwankungen veranlassten Schwankungen der Leistung der Wasserpumpe geht der Apparat selbstthätig nach; arbeitet die Wasserpumpe stärker, so wird mehr Quecksilber gehoben, damit steigt das Niveau in R und durch den erhöhten Druck fließt auch mehr Quecksilber durch a b ab. Sinkt der Wasserdruck und damit die Leistung der Wasserpumpe, so arbeitet auch die Quecksilberpumpe langsamer, da nunmehr, weil von weniger Luft auch weniger Quecksilber gehoben wird, das Niveau in R sinkt. Steht durch einen Zufall die Wasserpumpe einmal ganz still, so hört auch die Quecksilberpumpe zu arbeiten auf. Zurücksteigen kann das Wasser nicht, da durch O stets Luft nachströmt; beginnt die Wasserluftpumpe wieder zu arbeiten, so fängt auch das Spiel der Quecksilberpumpe von Neuem an.

Zudem verlangt der Apparat keineswegs subtile Behandlung; er ist wenig zerbrechlich und leicht zu reinigen, auch ist es nicht nöthig,

auf grosse Reinheit des Quecksilbers Bedacht zu nehmen, weil durch die vielfache Scheidung des Quecksilbers und Abfliessen desselben immer von unten etwaige Verunreinigungen sich stets an den Oberflächen unschädlich ansammeln. Der wichtigste Theil des Apparates, das Fallrohr, wird zudem durch die mechanische Reibung des fallenden Quecksilbers von selbst immer wieder gereinigt. Natürlich ist darauf Acht zu nehmen, dass der Destillationsapparat möglichst dicht schliesst. Ein solcher Apparat ist beschrieben worden in: Kahlbaum, »Studien über Dampfspannkraftmessungen«, Basel, Benno Schwabe, 1893, pag. 173, Tafel IX, und »Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel«, Bd. 9, 1893, pag. 743, Tafel XIV. Eine bestimmte Norm für einen solchen lässt sich jedoch nicht aufstellen, da die Form von den jeweiligen besonderen Bedürfnissen zu sehr bestimmt wird.

Als allgemeine Bemerkungen mögen noch hinzugefügt werden: 1. in dem Verbindungsschlauch von  $3 W_1$  zu  $3 W_2$  ist noch ein Präcisionshahn Pr. eingefügt worden, der dazu dient, die Saugethätigkeit der Wasserluftpumpe für deren mittlere Leistungsfähigkeit genau zu reguliren; die getheilte Trommel und der Zeiger desselben erlaubt es, die günstigste Stellung immer wieder leicht aufzufinden; 2. der dritte Weg von  $3 W_2$  dient dazu, die Wasserpumpe vor dem Schliessen vom Apparat zu isoliren und direct mit der atmosphärischen Luft zu verbinden; 3. vor dem Ueberstülpen der dickwandigen Kautschukschläuche über die Glastheile ist es gut, die Schläuche durch leichtes Anwärmen weicher und geschmeidiger zu machen; das Gleiche hat beim Lösen derselben zu geschehen, wodurch diese sonst immerhin precäre Arbeit durchaus gefahrlos für den Apparat wird; alle Schläuche können gefettet werden, mit Ausnahme des R und L verbindenden, der zum Durchleiten des Quecksilbers dient; 4. für die Destillation bei so niederen Drucken, wie sie mit dem Apparat erstrebt werden, sagen wir 1 mm, eignen sich natürlich nur Stoffe von verhältnissmässig hohem Siedepunkte; im Allgemeinen dürfte etwa  $130^\circ$  Sdp. bei 760 mm als unterste Grenze angegeben werden. Tiefer siedende Stoffe haben bei gewöhnlicher Lufttemperatur im Allgemeinen eine so hohe Tension, dass die Vortheile des Apparates nicht zur Geltung kommen können; ebenso ist es unmöglich, Stoffe, die bei dem Erhitzen Feuchtigkeit oder gar Gase entwickeln, unter vermindertem Drucke destilliren zu wollen. Ich theile diese überflüssig scheinende Bemerkung mit, da an mich schon Anforderungen in diesem Sinne gestellt worden sind.

Um den Werth zu zeigen, den die möglichst weit getriebene Evacuation für die Abnahme der Siedetemperatur hat, lasse ich in der folgenden Tabelle die Siedetemperaturabnahmen für eine Reihe von Stoffen folgen, die zeigt, von welchem ausserordentlichen Einfluss

gerade das Fortschaffen der letzten Millimeter Druck auf die Siedetemperatur ist.

Während z. B., um irgend einen Stoff herauszugreifen, bei Benzylalkohol dem Sinken des Druckes um die ersten 710 mm, d. h. von 760 auf 50 mm eine Abnahme der Siedetemperatur um nur 80° entspricht, erleidet bei den letzten 9 mm von 10 auf 1 mm der Siedepunkt desselben Stoffes eine Erniedrigung um noch etwa 32°.

Siedetemperaturabnahmen.

Von 760 mm auf:	50 mm	10 mm	5 mm	1 mm
Ameisensäure <sup>1)</sup>	72.5° C	102.0° C	—	—
Essigsäure <sup>1)</sup>	71.5 »	100.6 »	—	—
Propionsäure	69.2 »	98.7 »	108.2° C	122.6° C
N-Buttersäure	70.4 »	98.8 »	108.6 »	123.9 »
N-Valeriansäure	73.8 »	103.5 »	113.8 »	129.3 »
N-Caproensäure	75.8 »	106.7 »	116.5 »	134.9 »
N-Heptylsäure	78.0 »	108.6 »	119.2 »	138.5 »
N-Caprylsäure	81.8 »	112.9 »	123.3 »	140.9 »
N-Pelargonsäure	83.1 »	116.5 »	126.6 »	145.6 »
N-Caprinsäure	83.6 »	116.4 »	127.0 »	143.9 »
Benzol <sup>1)</sup>	68.2° C	—	—	—
Brombenzol	82.5 »	114.9° C	125.7° C	144.6° C
Benzaldehyd	83.0 »	116.3 »	128.2 »	149.0 »
Phenol	76.7 »	107.9 »	118.9 »	136.6 »
Anilin	82.0 »	114.7 »	126.0 »	140.8 »
Benzonitril	86.7 »	121.5 »	133.7 »	152.2 »
Benzylalkohol	80.6 »	112.4 »	124.2 »	144.1 »
Nitrobenzol	88.1 »	122.9 »	135.4 »	155.2 »
Benzoësäure <sup>1)</sup>	81.8 »	116.5 »	—	—

Eingehende Besprechung findet die theoretische Bedeutung der Zahlen an anderem Orte, an dieser Stelle genügt es, darauf aufmerksam zu machen und zu betonen, von welcher Wichtigkeit es für die praktische Chemie sein muss, den Siedepunkt von Stoffen um so erhebliche Werthe mühelos herabsetzen zu können, wie das die vorstehende Tabelle zeigt.

Als von besonderem Interesse für die praktische Chemie und zugleich als ein Beweis für die vorzügliche Brauchbarkeit des oben beschriebenen Apparates, lasse ich noch die Siedepunkte der oben benannten Stoffe bei 760 mm, 50 mm und von 10—1 mm abwärts folgen. Ich enthalte mich auch hier jeder theoretischen Folgerung, wie nahe eine solche auch besonders bezüglich des unterscheidenden Ganges der Siedekurven der Benzolsubstitutionsproducte einerseits und der Siedekurven der fetten Säuren andererseits liegen möchte.

<sup>1)</sup> Bei der Ameisen- und Essigsäure und beim Benzol verbot die hohe Tension ein Weitertreiben des Vacuums. Bei der Benzoësäure fällt bei rund 6 mm mit 121° C. Siedepunkt und Schmelzpunkt zusammen.

## Siedepunkte.

	760 mm	50 mm	10 mm	9 mm	8 mm	7 mm	6 mm	5 mm	4 mm	3 mm	2 mm	1 mm
Ameisensäure . . . . .	101.0	28.5	-1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Essigsäure . . . . .	118.7	47.2	18.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propionsäure . . . . .	140.8	71.6	42.0	40.5	38.8	36.9	34.8	32.5	29.9	26.9	23.3	18.1
N-Buttersäure . . . . .	163.5	93.1	64.7	63.1	61.4	59.4	57.3	54.9	52.2	49.1	45.3	39.6
N-Valeriansäure . . . . .	184.3	110.5	80.8	79.1	77.1	75.1	72.9	70.5	67.9	64.7	60.7	55.0
N-Capronsäure . . . . .	205.7	129.9	99.0	97.4	95.7	93.8	91.7	89.2	86.1	82.2	77.5	70.8
N-Heptylsäure . . . . .	221.8	148.8	113.2	111.4	109.5	107.4	105.1	102.3	99.1	95.3	90.6	83.3
N-Caprylsäure . . . . .	237.5	156.4	124.6	122.9	121.1	119.1	116.6	114.0	110.8	107.0	102.2	96.6
N-Pelargonsäure . . . . .	253.4	170.3	136.9	135.3	133.5	131.5	129.3	126.8	123.6	119.6	114.5	107.8
N-Caprinsäure . . . . .	268.4	184.4	152.0	150.3	148.4	146.3	144.0	141.4	138.5	134.9	130.5	124.5
Benzol . . . . .	80.3	12.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Brombenzol . . . . .	155.5	73.0	40.6	38.8	36.9	34.8	32.5	29.8	26.3	22.3	17.5	10.9
Benzaldehyd . . . . .	178.3	95.3	62.0	60.1	58.0	55.7	53.0	50.1	46.6	42.5	37.2	29.3
Phenol . . . . .	181.4	104.7	73.5	71.8	69.9	67.8	65.3	62.5	59.3	55.8	51.5	44.8
Anilin . . . . .	183.9	101.9	69.2	67.3	65.2	62.9	60.5	57.9	55.0	51.8	47.9	43.1
Benzonitril . . . . .	190.6	103.9	69.1	67.1	64.9	62.5	59.9	56.9	53.8	50.0	45.3	38.4
Benzylalkohol . . . . .	205.0	124.4	92.6	90.7	88.8	86.5	83.9	80.8	77.2	72.9	67.8	60.9
Nitrobenzol . . . . .	208.3	120.2	85.4	83.5	81.5	79.1	76.1	72.9	69.2	64.9	59.8	53.1
Benzoösäure . . . . .	249.0	167.2	132.5	130.4	128.2	125.2	121.2	-	-	-	-	-



Das Alles wird in den weiteren Abtheilungen meiner Studien über Dampfspannkraftsmessungen<sup>1)</sup> unter Zuziehung des weiteren, von mir gesammelten Materiales geschehen.

Die Bestimmungen der fetten Säuren wurden in Gemeinschaft mit Paul Schröter, die des Benzols und seiner Derivate in Gemeinschaft mit C. G. von Wirkner ausgeführt.

Die Pumpe, die auch in der Glühlampentechnik, natürlich entsprechend modificirt, Eingang gefunden hat, ist bereits im September 1891 patentirt worden. Den Verkauf für Deutschland hat Hr. Karl Kramer in Freiburg i. B. übernommen; für Oesterreich haben das Recht erworben die HHrn. Lenoir & Forster in Wien.

Basel, 8. Mai 1894.

#### 260. St. Niementowski: Synthesen der Chinolinderivate.

(Vorgelegt der Academie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 3. Juli 1893.)

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Gelegentlich meiner Arbeiten über die *m*-Homoanthranilsäure, habe ich vor mehreren Jahren die Beobachtung gemacht, dass beim Kochen dieser Säure mit Acetessigäther ein in Nadeln krystallisirendes, bei 340° C. noch nicht schmelzendes Condensationsproduct entsteht, für welches die Analyse eine recht complicirte Zusammensetzung ergeben hat. Obwohl jene Verbindung vorläufig nicht näher untersucht wurde, hielt ich sie schon damals für ein Chinolinderivat, indem ich die Ueberzeugung hegte, dass in der Reaction nur ein specieller Fall einer ganz allgemeinen synthetischen Bildungsweise der Chinolinderivate vorlag, die unter Einwirkung aromatischer *o*-Amidocarbonsäuren auf Acetessigäther, Acetophenon, und verschiedener anderer Ketone, möglicherweise auch Aldehyde, zu Stande kommen sollte.

Andere Untersuchungen, die Schwierigkeiten mit denen die Beschaffung grösserer Mengen der für die Arbeit nothwendigen Ausgangsmaterialien verbunden war, erlaubten mir längere Zeit nicht auf dieses Thema zurückzukommen. Bis zum gewissen Grade hemmend wirkte dabei noch der Umstand, dass in jener Zeit die Synthesen der Chinolinderivate auf der Tagesordnung waren. Viele hervorragende Chemiker versuchten mit Erfolg ihre Kräfte auf diesem interessanten Gebiete, und so war auch die Befürchtung gerechtfertigt, dass ich

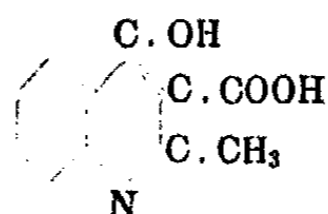
<sup>1)</sup> Kahlbaum, Studien über Dampfspannkraftsmessungen in Gemeinschaft mit Paul Schröter, Basel, Benno Schwabe's Verlag 1893, Abtheilung I u. II (unter der Presse).

mit meiner Arbeit ein fremdes Gebiet berühren, oder mit der Publication der Resultate überhaupt zu spät kommen könnte.

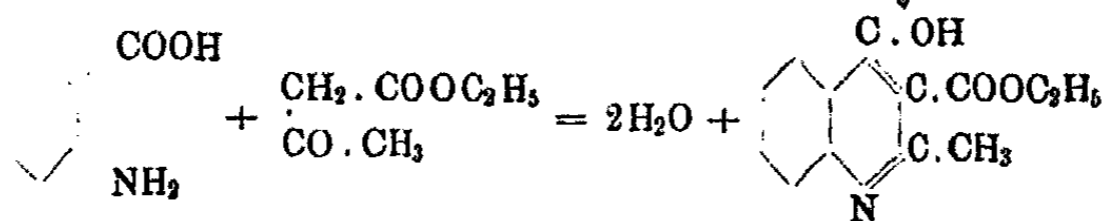
Dieses war desto wahrscheinlicher, als manche Forscher auf ganz analogen Wegen Chinolinsynthesen durchführten; ich brauche hier nur der schönen Untersuchungen von Friedländer und Göhring<sup>1)</sup>, von Pfitzinger<sup>2)</sup> u. A. zu gedenken. Angesichts dieser bekannten synthetischen Bildungsmethoden und in Anbetracht der Entstehung der Anthranilsäure resp. ihrer Derivate bei den Oxydationsprocessen der Chinolinbasen, schien es mir sicher, dass diese Säure, ein Abbauproduct der Chinolinbasen, mit Erfolg zur Synthese derselben verwendet werden könnte.

Geleitet von diesen Ideen kam ich auf alte Beobachtungen zurück. Es wurde vorerst die Einwirkung des Acetessigäthers auf Anthranilsäure einer genauen Prüfung unterzogen. Dabei stellte sich heraus, dass der Process nach zwei Richtungen vor sich geht. Es entsteht ein Condensationsproduct von der Zusammensetzung  $C_{11}H_9NO_3$ , neben diesem aber noch ein solches  $C_{29}H_{16}N_2O_3$ , also eine Verbindung, welche zur vorhergehenden im Verhältniss des Anhydrides steht.

Sehr wichtig wurde für die nähere Erforschung der Reaction das Ergebniss, dass die Substanz  $C_{11}H_9NO_3$  identisch ist mit der seit längerer Zeit bekannten, von M. Conrad und L. Limpach<sup>3)</sup> dargestellten  $\gamma$ -Oxy-Chinaldincarbonensäure



Hierdurch wurde nämlich der Verlauf meiner Reaction wenigstens in einer seiner Phasen klargelegt; er musste in der Gleichung



seinen Ausdruck haben.

Es wurde gleichzeitig in hohem Grade wahrscheinlich, dass sämtliche Verbindungen, welche die Gruppe  $-CH_2-CO-$  enthalten, mit der Anthranilsäure Condensationen eingehen können. Dieses wurde auch bald durch Versuche nach verschiedenen Richtungen bestätigt. Unter geeigneten Bedingungen liessen sich Anthranilsäure

<sup>1)</sup> Paul Friedländer u. C. F. Göring, Diese Berichte 16, 1333.

<sup>2)</sup> W. Pfitzinger, Journ. für prakt. Chem. (II) 33, 100; 38, 582.

<sup>3)</sup> M. Conrad und L. Limpach, Diese Berichte 21, 1975.

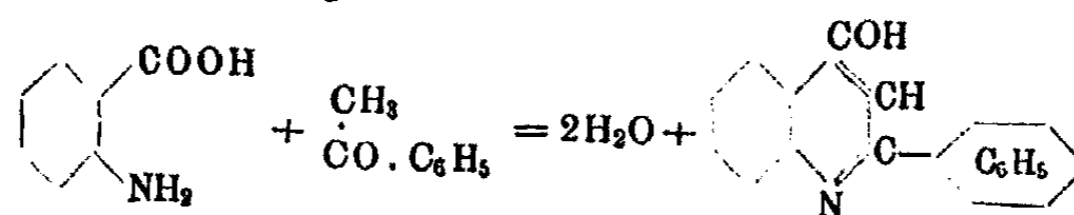
und ihre Homologen nicht nur mit Acetessigäther, sondern auch mit Acetophenon, Benzoylessigäther, Malonsäureäther, Bernsteinsäureäther, Acetaldehyd und dessen Homologen, Brenztraubensäure, Acetamid sammt Homologen und dergl. mehrere condensiren.

Dieses ausgedehnte Gebiet habe ich theilweise schon vor längerer Zeit bearbeitet und die Ergebnisse der Untersuchungen der Academie der Wissenschaften in Krakau vorgelegt. Dieselben sollen nunmehr auch in diesen Berichten in der Reihenfolge mitgetheilt werden, in welcher sie zu einem übersichtlichen Ganzen vereinigt werden konnten.

*Anthranilsäure und Acetophenon.*

*Py- $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -Oxychinolin.*

Mit Rücksicht auf den einfachen Bau des Acetophenonmoleküls war es wahrscheinlich, dass dieser Körper bei der Condensation mit Anthranilsäure das längst bekannte  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Phenylchinolin im Sinne der Reaktionsgleichung:



liefern werde; eine Voraussetzung, welche das Experiment bestätigte.

Zum Zwecke der Darstellung der Verbindung erhitzt man im Kölbchen gleiche Theile Anthranilsäure und Acetophenon auf 120 bis 130° C., 2 bis 3 Tage lang. Aus der Reaktionsmasse scheidet sich Wasser und Kohlensäure aus, Zeichen vor sich gehender Condensation, aber auch gleichzeitiger theilweiser Spaltung der Anthranilsäure in Anilin. Das erkaltete Product behandelt man mit Natronlauge und Aether. Die ätherischen Auszüge hinterlassen gewisse Mengen unveränderten Acetophenons, Anilins und ein hoch siedendes Oel (300 — 320°), wahrscheinlich ein Product der Einwirkung beider Substanzen auf einander. Die wässrig-alkalische Lösung säuert man mit Essigsäure an und schüttelt unbekümmert um den sich ausscheidenden schmutzig-grünen Niederschlag ebenfalls mit Aether aus. Hierdurch entzieht man geringe Mengen unveränderter Anthranilsäure. Schliesslich sammelt man den in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlag am Filter, wäscht mit Wasser aus und reinigt ihn durch wiederholtes Auflösen in Natronlauge und Ausfällen mit Kohlensäure. In chemisch reinem Zustande erhält man die Substanz durch Krystallisation aus Alkohol, trockne Destillation und erneuerte Krystallisation.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$ .

Procente: C 81.45, H 4.98, N 6.33.  
Gef. » » 81.24, » 5.22, » 6.74.

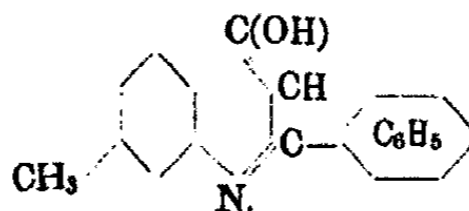
Auf diese Weise dargestelltes Oxyphenylchinolin schmilzt bei ca. 250° C. und erweist sich identisch mit dem Py- $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -Oxychinolin von F. Just<sup>1)</sup>, Conrad und Limpach<sup>2)</sup> und von L. Knorr<sup>3)</sup>. Obwohl diese sämmtlichen Forscher für ihre Präparate den Schmelzpunkt übereinstimmend bei 253° C., also drei Grad höher als ich finden, gelang es mir dennoch, meine Substanz durch Zinkstaubdestillation in das von Grimaux<sup>4)</sup> zuerst erhaltene, von Doebner und Miller<sup>5)</sup> näher beschriebene, bei 84° C. schmelzende Py- $\alpha$ -Phenylchinolin überzuführen, ein endgültiger Beweis ihrer oben angeführten Constitution.

Die hier beschriebene Methode der Darstellung des Oxyphenylchinolins eignet sich in ihrer jetzigen Form noch nicht zur Gewinnung grösserer Mengen des Körpers. Wenngleich die beiden Ausgangsmaterialien käuflich zu beschaffen sind, leidet sie an der sehr niedrigen Ausbeute, die kaum 3—5 pCt. von der theoretisch berechneten Menge an reinem Präparat beträgt. Trotz der mannigfach abgeänderten Versuchsanordnung, trotz Anwendung zugeschmolzener Röhren, und Condensationsmittel, wie Schwefelsäure, Chlorzink, entwässertes essigsaures Natron u. dergl., gelang es bis jetzt nicht, die Ausbeute nennenswerth zu erhöhen. Hoffentlich werden mich aber doch schliesslich die Versuche mit einem so kräftig wasserentziehenden Mittel, wie Phosphorsäureanhydrid, mit dem die Arbeit begonnen worden ist, zum Ziele führen.

*m-Homoanthranilsäure und Acetophenon.*

*Py- $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -Oxy-Bz- $m$ -Toluchinolin.*

Die Reaction verläuft hier nach ganz analogem Schema wie bei dem vorhergehenden Körper unter Bildung einer homologen Verbindung, von der Constitution



Die Condensation nimmt man zweckmässig mit Gemischen aus gleichen Theilen *m*-Homoanthranilsäure, Acetophenon und geschmolzenem essigsauren Natron bei Temperaturen 150—170° vor. Die Isolirung der neuen Verbindung wird, wie für die vorhergehende ausführlich beschrieben, durchgeführt. Die grössere Beständigkeit der

<sup>1)</sup> Feodor Just, diese Berichte 18, 2634; 20, 1464 und 1466.

<sup>2)</sup> M. Conrad und Limpach, daselbst 21, 521.

<sup>3)</sup> Ludwig Knorr, Ann. d. Chem. 245, 377.

<sup>4)</sup> Grimaux, Compt. rend. 96, 584.

<sup>5)</sup> Doebner und v. Miller, diese Berichte 16, 1664.

*m*-Homoanthranilsäure ist die unmittelbare Ursache der besseren Ausbeute am Reactionsproducte. Bezüglich dieses letzteren muss bemerkt werden, dass es sich hauptsächlich an der Oberfläche der Chlorcalciumstücke ansammelt, die zum Trocknen der Aether-Extracte des mit Essigsäure angesäuerten Reactionsproductes verwendet werden. Durch Auswaschen mit Wasser befreit man es von Chlorcalcium und erhält es in reinem Zustande nach Krystallisation aus Weingeist.

Die Ergiebigkeit der Reaction kann bis auf das Dreifache erhöht werden durch Anwendung des Phosphorsäureanhydrides als condensirenden Mittels, nur wird dadurch leider die Reinheit der Substanz etwas beeinträchtigt, in Folge der Bildung eines gelben, schwer zu entfernenden Farbstoffes.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}NO$ .

Procente: C 81.70, H 5.53, N 5.96.

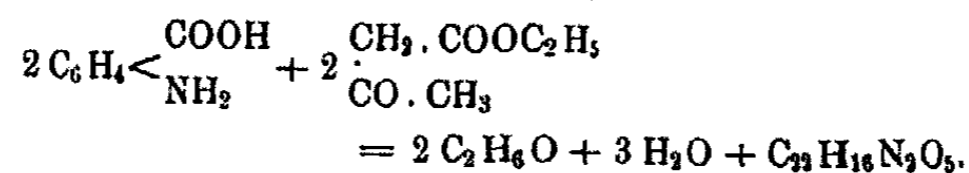
Gef. » » 80.81, » 6.40, » 6.05.

$\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxy-*m*-toluchinolin krystallisirt in langgestreckten Blättchen, die bei  $270^{\circ}$  schmelzen. Löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in Benzol. Unlöslich in Wasser und Aether. In Wasser suspendirt, mit Eisenchlorid gekocht, färbt es die Lösung schmutzig gelblich-roth, ähnlich dem  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolin. Es ist gleichzeitig Säure und Base. Ihr Chlorhydrat, unter Einwirkung concentrirter Salzsäure erzeugt, krystallisirt in gelben haarfeinen Nadeln. Platindoppelsalz entsteht als gelber krystallinischer Niederschlag beim Versetzen alkoholischer, mit Salzsäure stark angesäuertes Lösungen des Chlorhydrates mit Platinchlorid. Enthält Krystallwasser. Natriumsalz krystallisirt in feinen, gelben, krystallwasserhaltigen Nadeln aus alkalischen Lösungen des  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxy-*m*-toluchinolins. — Die neue Verbindung geht bei der Zinkstaubdestillation glatt in eine Base,  $\alpha$ -Phenyl-*m*-toluchinolin über, mit deren näherer Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

#### *Anthranilsäure und Acetessigester.*

Der Körper  $C_{22}H_{16}N_2O_5$ .

Die Condensation der Anthranilsäure mit Acetessigester bei der Siedetemperatur des letzteren liefert zwei Körper, von denen der höher schmelzende, leichter zu isolirende, nach dem Schema entsteht:



Es scheidet sich in der Reactionsmasse in weissen Nadeln aus, die durch Auswaschen mit kaltem, zuletzt mit warmem Alkohol, von anhängendem dicken Oel befreit werden. Krystallisation aus siedendem Amylalkohol führt zu analysenreinem Producte.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{16}N_2O_5$ .

Procente: C 68.04, H 4.12, N 7.22.

Gef. » » 68.44, » 4.20, » 7.11, 6.73.

Die Verbindung schmilzt unter Schwärzung bei  $335^{\circ}C$ . Sie ist in den meisten organischen Solventien unlöslich — geringe Mengen werden von siedendem Essig resp. Amylalkohol aufgenommen und krystallisiren beim Erkalten des Lösungsmittels in haarfeinen, weissen Nadeln. Unlöslich in Wasser und Säuren, löslich in kaustischen und kohlensauren Alkalien. Aus solchen Lösungen krystallisiren in Blättern die entsprechenden Metallsalze der neuen Säure, welche durch hohen Krystallwassergehalt ausgezeichnet sind. Bei der Analyse des Natriumsalzes fand ich Resultate, die zur Formel  $C_{22}H_{14}N_2O_5Na_2 + 9H_2O$  führten.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{14}N_2O_5Na_2 + 9H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  27.27, Na 10.64 (für wasserfreie Substanz).

Gef. » » 27.39, » 11.30.

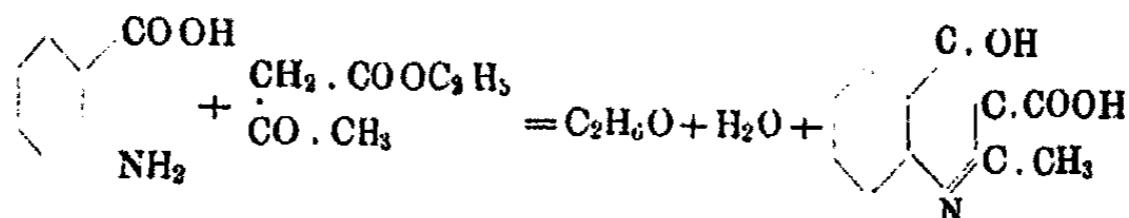
Diese Analysen beweisen zugleich, dass die Substanz  $C_{22}H_{16}N_2O_5$  als eine zweibasische Säure aufzufassen ist. Ihre chemische Natur näher aufzuklären, gelang mir bis jetzt nicht, diesbezügliche Versuche scheiterten an der grossen Beständigkeit der Substanz. Sie kann ohne Veränderung zu erleiden, mit verdünnten oder concentrirten Alkalilauge oder Säuren wochenlang erhitzt werden, auch in zugeschmolzenen Röhren bei Temperaturen von  $200$  resp.  $260^{\circ}C$ . konnte ich mit Hilfe der concentrirten Salzsäure keine Spaltung des Moleküls erzielen. Nur bei pyrogenen Processen und zwar bei der Zinkstaubdestillation zerfällt der Complex in einfachere Moleküle. Mit Aufopferung grösserer Menge des kostbaren Materials durchgeführte Versuche ergaben ölige Destillate von intensivem Chinolingeruche, die in Folge der Analysen der freien Base, des Platindoppelsalzes und der Eigenschaften der Jodmethylate als Gemische des Chinolins mit einem Methylchinolin, höchst wahrscheinlich Chinaldin, erkannt wurden. Das Chinolin ist möglicherweise in der Reaction aus dem primär gebildeten Chinaldin entstanden, die Säure  $C_{22}H_{16}N_2O_5$ , wäre demnach als ein Derivat des Chinaldins aufzufassen. Sie ist zweifelsohne nach dem Ergebnisse der Zinkstaubdestillation der Classe der Chinolinderivate einzureihen.

Von den Verhältnissen der Ausbeuten an neuem Producte geben folgende zwei Versuche ein ungefähres Bild. 50 g Anthranilsäure und 70 g Acetessigester, condensirt im Kolben im Metallbade während 40 Stunden bei ca.  $130^{\circ}C$ ., sodann weitere 40 Stunden bei ca.  $160^{\circ}C$ ., ergaben 16 g chemisch reiner Säure,  $C_{22}H_{16}N_2O_5$ , also ca. 32 pCt. der angewandten Anthranilsäure. 3 g Anthranilsäure und 6 g Acetessigester, condensirt im zugeschmolzenen Rohr bei  $182^{\circ}C$ . sechs Stunden lang, ergaben 0.4622 g reiner Substanz, also ca. 16 pCt. der

Anthranilsäure. Hieraus ist schon ersichtlich, dass höhere Temperaturen und Druck Zersetzung der Anthranilsäure in Kohlensäure und Anilin herbeiführen und demnach die Ausbeute erniedrigen, während längeres Erhitzen bei verhältnissmässig niederen Temperaturen wahrscheinlich die Bildung gewisser primärer Condensationsproducte begünstigt, die bei höherer Temperatur das hochschmelzende Condensationsproduct liefern.

*Py-γ-Oxychinaldin-β-carbonsäure.*

Das zweite Einwirkungsproduct des Acetessigesters auf Anthranilsäure entsteht nach der Gleichung:



Es häuft sich in der öligen Mutterlauge des Körpers  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$  an und krystallisirt nach mehrwöchentlichem Stehen heraus. Nachdem es durch kalten Weingeist von öligen Substanzen befreit worden, wurde es aus siedendem Lösungsmittel umkrystallisirt. Die Ausbeuten sind niedriger als bei dem vorhergehenden Körper und konnten trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen nicht erhöht werden. Sie betragen 8—12 pCt. der Menge der angewandten Anthranilsäure.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_5$ .

Procente: C 65.03, H 4.43, N 6.90.  
Gef. » » 65.23, » 4.57, » 6.60.

Der Körper ist identisch mit der von M. Conrad und L. Limpach<sup>1)</sup> aus dem entsprechenden Aldehyd durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dargestellten  $\gamma$ -Oxychinaldincarbonsäure. Dieses konnte festgestellt werden auf Grund gleicher Eigenschaften beider auf verschiedenen Wegen dargestellten Substanzen, und Ueberführung meiner in das bei  $231^\circ\text{C}$ . schmelzende  $\gamma$ -Oxychinaldin. Diese Zersetzung erleidet meine Substanz ganz glatt bei  $240^\circ\text{C}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}$ .

Procente: C 75.47, H 5.66, N 8.30.  
Gef. » » — » — » 8.78.

$\gamma$ -Oxychinaldin zeigte sämtliche von Knorr, Conrad und Limpach und Anderen<sup>2)</sup> angegebenen Eigenschaften.

<sup>1)</sup> M. Conrad und L. Limpach, diese Berichte 21, 1975.

<sup>2)</sup> Ludwig Knorr, diese Berichte 16, 2595; 17, 540; 20, 1397; Ann. d. Chem. 236, 69. Ludwig Knorr und Otto Antrick, diese Berichte 17, 2870. M. Conrad und L. Limpach, diese Berichte 20, 944, 948; 21, 1965. M. Conrad und Fr. Eckhardt, diese Berichte 22, 73.

*m-Homoanthranilsäure und Acetessigester.*Der Körper  $C_{24}H_{20}N_2O_5$ .

Unter ganz analogen Verhältnissen wie bei den vorübergehenden Substanzen wurde hier ein bei  $350^{\circ}$  noch nicht schmelzender Körper erhalten, dessen Analysen zur Aufstellung der Formel  $C_{24}H_{20}N_2O_5$  führten.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{20}N_2O_5$ .

Procente: C 69.23, H 4.81, N 6.73.

Gef. » » 69.05, » 4.90, » 6.46.

Er ist unlöslich in sämtlichen organischen Solventien, nur in sehr geringen Mengen wird er aufgenommen von siedendem Amylalkohol resp. Eisessig und krystallisirt daraus in weissen Nadeln. Unlöslich in Wasser und Mineralsäuren; löslich in Alkalilaugen.

In Folge der Zersetzung der *m*-Homoanthranilsäure in *m*-Toluidin und Kohlensäure ist auch hier die Ausbeute sehr gering, sie betrug z. B. aus 50 g *m*-Homoanthranilsäure, 13 g reiner Säure  $C_{24}H_{20}N_2O_5$ .

*Py-γ-Oxy-α-methyl-Bz-m-toluchinolin-Py-β-carbonsäure.*

Als Nebenproduct entsteht bei der soeben beschriebenen Reaction eine Säure, die in ganz analoger Weise wie für  $\gamma$ -Oxychinaldincarbon-säure angegeben, isolirt werden kann.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}NO_3$ .

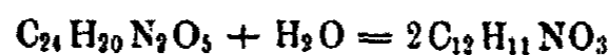
Procente: C 66.36, H 5.07, N 6.45.

Gef. » » 66.62, » 5.20, » 6.61.

Aus siedendem Amylalkohol, Benzol oder Toluol krystallisirt sie in weissen, seideglänzenden Nadeln, die ohne Zersetzung bei  $249^{\circ}$  C. schmelzen.

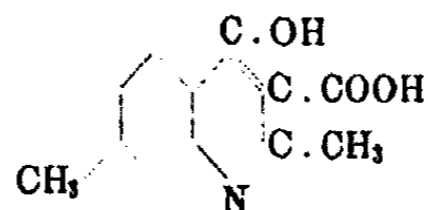
Löslich in Alkalien.

Sie wurde ein einziges Mal unter Bedingungen, die später nicht näher festzustellen waren, durch Hydrolyse des Condensationsproductes  $C_{24}H_{20}N_2O_5$



mittels Natroulauge im Wasserbade erhalten.

Ihre Constitution wird höchstwahrscheinlich durch die Formel



wiedergegeben.

*Anthranilsäure und Aethylacetessigester.*Der Körper  $C_{26}H_{24}N_2O_5$ .

Aus theoretischen Rücksichten, um den Verlauf der neuen Reactionen näher kennen zu lernen, erschien es wünschenswerth, auch



die Einwirkung des äthylirten Acetessigesters auf Anthranilsäuren zu studiren. Wie vorausszusehen war, entstanden die einfacheren Chinolincarbonsäuren in diesen Fällen nicht, doch die Bildung der complexen, hochschmelzenden Derivate wurde auch hier constatirt.

Aus 26 g Anthranilsäure und 34 g Aethylacetessigester entstanden nach ca. 100stündigem Erhitzen im Metallbade bei Temperaturen von ca. 135—175° C., 2.5 g in gelben Nadeln krystallisirenden Condensationsproductes.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{28}N_2O_5$ .

Procente: C 70.27, H 5.40, N 6.31.

Gef. » » 70.33, 70.87, » 5.68, » 6.36.

Der neue Körper ähnelt in seinem Verhalten den vorhergehenden hochmolecularen Substanzen. Er ist löslich in alkalischen Laugen, unlöslich in Mineralsäuren. Sehr schwer löslich und nur in der Siedehitze in Aethyl und Amylalkohol, Aceton und Benzol. Leichter löslich in Eisessig. Unlöslich in Aether und Wasser. Schmilzt bei 286° C.

*m-Homoanthranilsäure und Aethylacetessigester.*

Der Körper  $C_{28}H_{28}N_2O_5$ .

Die Ausbeute an neuem Condensationsproducte ist in diesem Falle etwas besser. Aus 15 g *m*-Homoanthranilsäure wurden ca. 5 g Säure  $C_{28}H_{28}N_2O_5$  erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{28}N_2O_5$ .

Procente: C 71.19, H 5.93, N 5.93.

Gef. » » 71.27, » 6.11, » 6.13.

Breite Nadeln, schmilzt noch nicht bei 345° C. Sehr schwer löslich in Aethyl- und Amylalkohol, Eisessig u. dgl. Löslich in Alkalien, unlöslich in Mineralsäuren.

In beiden hier beschriebenen Fällen konnten aus den ersten öligen Mutterlaugen der hochschmelzenden Condensationsproducte, wie schon erwähnt, keine weiteren Chinolinderivate isolirt werden.

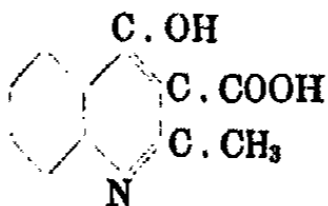
Ueberblickt man das ganze in dieser Mittheilung geschilderte experimentelle Material, so erscheinen die fast durchgehends oberhalb 300° C. schmelzenden Condensationsproducte als interessantestes Ergebniss der Arbeit.

Die Natur der Einwirkungsproducte des Acetophenons auf Anthranilsäuren, wie auch die Bildung der Oxychinolincarbonsäuren aus je einem Molekül Acetessigester und Anthranilsäuren sind ohne weiteres verständlich in Anbetracht des verhältnissmässig einfachen Verlaufes der Condensationsprocesse, deren Deutung die Kenntniss anderer Bildungsweisen jener Körper noch in hohem Grade erleichtert hat. Anders ist aber die Sachlage bei den hochmolecularen Pro-

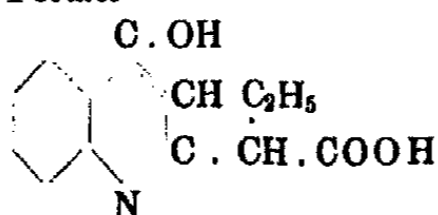
ducten. Meines Wissens begegnen wir hier zum ersten Male einer Classe der Chinolinderivate der allgemeinen Formel



welche weder den Dichinolylderivaten noch den von La Coste<sup>1)</sup> untersuchten Anhydriden der Ammoniumbasen, und überhaupt keiner der bekannten Gruppen stickstoffhaltiger Verbindungen einzureihen sind. Ihrer Zusammensetzung nach erscheinen sie als Anhydride der Oxychinolincarbonsäuren, die sich bei den Acetessigester-Condensationen von der Säure



und ihrer Homologen, bei den Aethylacetessigester-Condensationen von derjenigen der Formel



ableiten könnten. Es ist indessen vorläufig diese Auffassungsweise unbewiesen, und es muss den weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, ihre Richtigkeit zu prüfen.

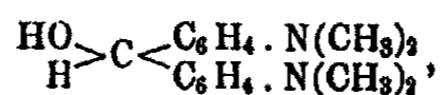
Lemberg, technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

#### 261. Hugo Weil: Ueber das Tetramethyldiamidobenzhydrol.

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

(Eingegangen am 28. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In Nachstehendem erlaube ich mir, einige neue Reactionen des Tetramethyldiamidobenzhydrols anzuführen, deren Mehrzahl unter Zugrundelegung der für dieses Hydrol gebräuchlichen Formel eines secundären Alkohols,

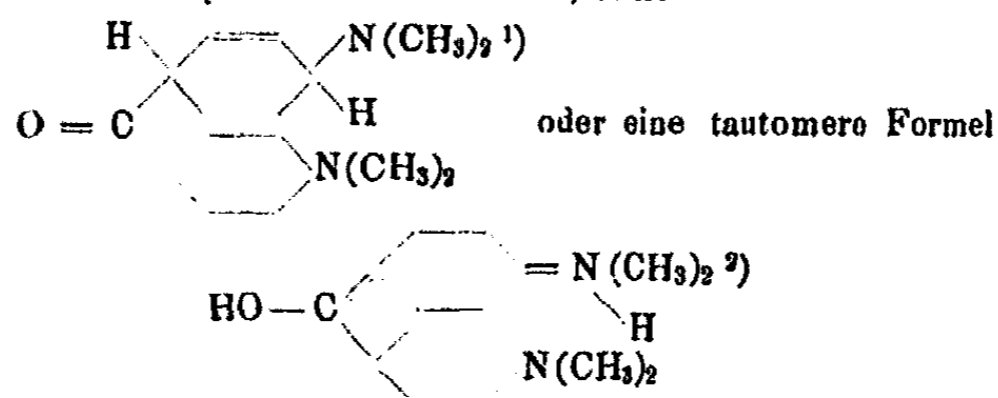


nicht ohne Zwang erklärt werden könnte und die vielmehr erst dann verständlich werden, wenn man annimmt, dass das Hydrol eine

<sup>1)</sup> N. La Coste, Diese Berichte 15, 194.

andere Constitution besitzt bzw. unter gewissen Verhältnissen in einer tautomeren Form zu reagiren im Stande sei.

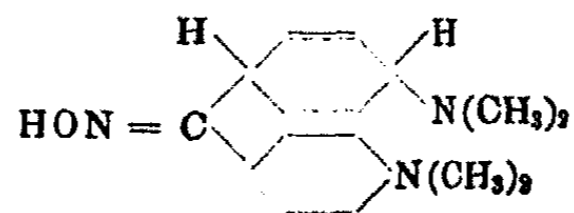
Es lassen sich mit dem Hydrol vor Allem drei völlig glatt und bei niedriger Temperatur verlaufende Reactionen ausführen, die bei Annahme der Alkoholformel ohne Analogon dastehen würden, die vielmehr im Allgemeinen als charakteristische Reactionen von Aldehyden und Ketonen angesehen werden, so dass es nicht unberechtigt erscheint, dem Hydrol die Formel eines Ketons, eines im Benzolkern reducirten Benzophenons zuzuschreiben, z. B.



#### I. Einwirkung von Hydroxylamin auf Tetramethyldiamidobenzhydrol.

1 Mol. Tetramethyldiamidobenzhydrol wurde mit etwas mehr als 1 Mol. salzsaures Hydroxylamin in verdünntem Alkohol gelöst und unter Zusatz von festem doppeltkohlensaurem Natron so lange gelinde erwärmt, bis die anfangs durch salzsaures Hydrol bläulich gefärbte Lösung entfärbt worden war; hierauf wurde vom überschüssigen Bicarbonat abfiltrirt.

Nach kurzem Stehen der filtrirten Lösung erfolgt eine reichliche Krystallisation, die nach ca. 12 Stunden in der üblichen Weise von der Mutterlauge getrennt wurde. Die Menge der Krystalle ist gleich der des angewendeten Hydrols; sie repräsentiren ein Oxim, dessen Entstehung auf den Ketoncharakter des Hydrols hinweist und dem dann die Constitution



zuzuschreiben wäre.

<sup>1)</sup> Bei obiger Formel ist die Stellung der Wasserstoffatome im reducirten Benzolkern willkürlich gewählt.

<sup>2)</sup> Nach verschiedenen Beobachtungen ähnelt die Oxymethylengruppe  $\text{=C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{H} \end{array}$  bezüglich ihres Verhaltens der Aldehydgruppe; es wäre daher eine analoge Erscheinung bei der Oxymethenylgruppe  $\text{=C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{H} \end{array}$  wohl möglich.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{23}N_3O$ .

Procente: N 14.7.

Gef. » » 14.7, 14.8.

Die Substanz schmilzt bei  $154^{\circ}$  (unter Zersetzung), sie löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln etwas schwieriger als das Hydrol; durch Essigsäure und nicht überschüssige Mineralsäuren wird sie in der Wärme unter theilweiser Rückbildung von Hydrol intensiv blau gefärbt.

## II. Einwirkung von Natriumbisulfit auf Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Kocht man Tetramethyldiamidobenzhydrol mit einer Lösung von Natriumbisulfit kurze Zeit am Rückflusskühler, oder lässt man es mit diesem Reagens längere Zeit in der Kälte stehen, so erfolgt eine völlige Lösung des Hydrols.

Diese Lösung zeigt nach der Zerstörung des überschüssigen Bisulfits mit Hilfe verdünnter Mineralsäuren beim Uebersättigen mit Natriumacetat in der Wärme nicht mehr die für dieses Hydrol charakteristische intensive Blaufärbung und es kann durch verdünnte Alkalien kein Hydrol mehr gefällt werden.

Durch Versetzen der schwach alkalischen Lösung mit Kochsalz oder concentrirter Natronlauge wird die Ausscheidung silberglänzender Blättchen bewirkt, die in Wasser vollkommen löslich sind und das Natriumsalz einer neuen Sulfosäure repräsentiren, die sich aus der Lösung des Salzes durch Hinzufügen von nicht überschüssiger Mineralsäure in Form eines sandigen Krystallpulvers ausfällen lässt.

Die bei  $100^{\circ}$  getrocknete Säure besitzt die Zusammensetzung  $[C_8H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot CH \cdot SO_3H$ .

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{23}N_3O_3S$ .

Procente: C 61.1, H 3.6, S 9.6,

Gef. » » 60.8, » 7.0, » 9.8, 9.9.

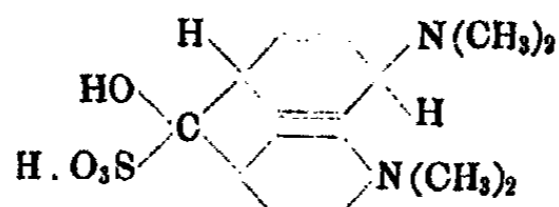
Die Säure schmilzt nicht unzersetzt, sondern fängt bei etwa  $120-130^{\circ}$  an, Schwefeldioxyd zu entwickeln. Sie ist in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, beim Erhitzen löst sie sich etwas leichter; sehr beträchtlich wird die Löslichkeit bei Zusatz überschüssiger Mineralsäure. Die Substanz bleibt auch bei tagelangen Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unverändert, nur concentrirte Schwefelsäure und Eisessig vermögen sie bei gelinder Wärme unter Entwicklung von schwefliger Säure ins Hydrol zurückzuverwandeln.

Von Sodalösung wird die Substanz unter Aufbrausen und Bildung des Natriumsalzes aufgenommen.

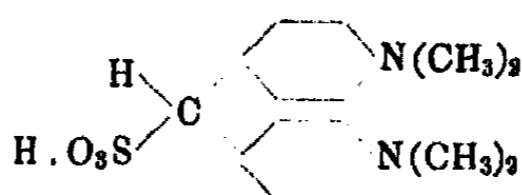
Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und lassen sich aus der wässrigen Lösung in der schon vor-

hin beschriebenen Weise fällen. Etwas schwerer löslich ist das Ammoniumsalz.

Die neue Säure zeigt nicht mehr die für das Hydrol charakteristische Condensationsfähigkeit mit Körpern der aromatischen Reihe und wird im Gegensatz zu dem Hydrol beim Erwärmen mit verdünnter Essigsäure nicht blau gefärbt. Ihre Entstehung erklärt sich leicht aus der Ketonformel des Hydrols, wenn man zunächst die Bildung einer wahren Bisulfidverbindung annimmt.



Durch die Belastung des Methankohlenstoffs erfolgt dann unter Wasseraustritt eine tautomere Umlagerung in dem der Alkoholformel entsprechenden Sinne

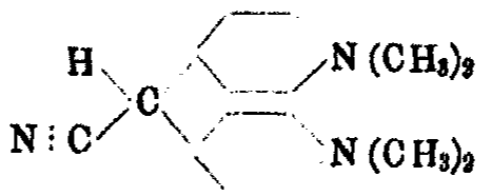


Die den Bisulfidverbindungen der gewöhnlichen Aldehyde und Ketone entsprechenden freien Säuren  $>C \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$  sind nicht beständig, weshalb auch freie schweflige Säure sich mit Aldehyden u. s. w. direct nicht verbindet; anders liegt der Fall beim Tetramethyldiamidobenzhydrol, wo durch Austritt der Elemente des Wassers die stabile Atomgruppierung  $>C \begin{matrix} \text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$  entsteht, welche die Existenzfähigkeit der freien Säure und damit ihre directe Bildung aus schwefliger Säure und Hydrol ermöglicht. Man verfährt dazu in der Weise, dass man z. B. die schweflige Säure in eine alkoholische Lösung von Hydrol oder in eine wässrige Suspension dieses Körpers einleitet. In allen Fällen entsteht dabei zunächst eine intensiv blaue Lösung, welche nach kurzer Zeit die Farbe verliert und Sulfosäure ausscheidet.

### III. Einwirkung von Blausäure auf Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit verd. wässriger Blausäure und lässt das Gemenge 12—24 Stunden stehen, so scheidet sich ein Oel und eine grössere Menge derber farbloser Nadeln aus. Das Oel krystallisirte auch bei längerer Berührung mit den Krystallen nicht; übergiesst man dasselbe mit absolutem Alkohol, so löst es sich sofort auf, aber im nächsten

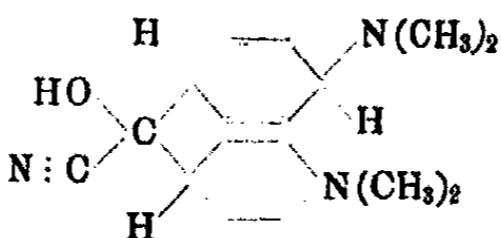
Momente erfolgt eine reichliche Krystallisation, die mit der zuerst erhaltenen identisch ist. Die Krystalle besitzen die Zusammensetzung:



Berechnet für:  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3$ .

Procente: C 77.4, H 7.5.  
Gef. » » 77.5, « 7.9.

Die Entstehung eines solchen Körpers wird durch die Annahme verständlich, dass das Hydrol zuerst in der Ketonform reagiert und Blausäure anlagert.

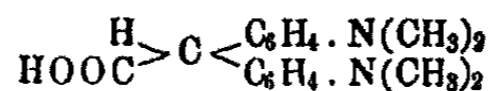


worauf dann unter Wasserabspaltung wie bei II die Umlagerung in die tautomere Form erfolgt. Möglicherweise stellt das Oel dieses primäre Einwirkungsproduct von Blausäure auf Hydrol vor; ich habe dasselbe bis jetzt nicht in analysenreiner Form fassen können.

Das so erhaltene Nitril schmilzt bei  $124^\circ$ , löst sich unzersetzt und ohne Blaufärbung in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren, woraus es durch Alkali gefällt werden kann. In den übrigen Lösungsmitteln ist es schwieriger als das Hydrol löslich<sup>1)</sup>.

Es hat den Charakter einer Leukobase und wird durch oxydirende Agentien in saurer Lösung mit Leichtigkeit oxydirt. Das Oxydationsproduct ist eine in Wasser mit intensiv grüner Farbe lösliche Substanz, die in prächtigen, metallglänzenden Nadeln krystallisiert und sich bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften ähnlich verhält, wie die Einwirkungsproducte von Chlorphosphor auf Tetramethyldiamidobenzophenon. Da die Substanz sich beim Trocknen in geringem Maasse zersetzt, so konnten bis jetzt bei der Analyse keine stimmenden Zahlen erhalten werden.

Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salzsäure wird das Nitril verseift und es bildet sich eine Carbonsäure von der Zusammensetzung



<sup>1)</sup> Die Existenz dieses farblosen Cyanids spricht gegen die Ansicht, dass den gefärbten Salzen des Hydrols die Constitution von Säureestern des Carbinols zukomme.

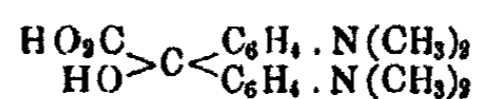
Analyse: Ber. auf  $C_{18}H_{22}N_2O_2$ .

Procente: H 9.4.

Gef. » » 9.3.

Die so erhaltene Säure ähnelt der unter II beschriebenen Sulfosäure ausserordentlich; ihre Alkalisalze sind wasserlöslich und werden wie dort durch Kochsalz oder concentrirtes Alkali gefällt.

Versetzt man die farblose essigsäure Lösung von 1 Mol. Carbonsäure mit 1 Mol. Bleisuperoxydpaste, so erhält man eine intensiv blaue Flüssigkeit, aus welcher man statt der erwarteten Carbonsäure



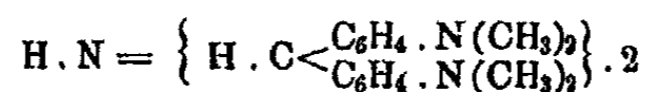
nur Tetramethyldiamidobenzhydrol isoliren kann. Die Carbinolcarbonsäure scheint demnach nicht beständig zu sein und sich im Entstehungsmomente unter Kohlensäureabspaltung ins Hydrol zurückzuverwandeln.

#### IV. Einwirkung von Ammoniak auf Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Es sei hier noch eine Reaction des Hydrols erwähnt, welche ebenfalls, wenn auch nicht in dem Maasse, wie die vorerwähnten drei Reactionen, sehr zu Gunsten der Ketonformel in die Wagschale fällt; es ist dies das Verhalten des Hydrols zu Ammoniak.

Kocht man Tetramethyldiamidobenzhydrol mit einer concentrirten wässrigen Lösung von essigsäuren Ammoniak und etwas überschüssigem freiem Ammoniak am Rückflusskühler, so wird das anfangs als geschmolzene Masse auf der Oberfläche schwimmende Hydrol immer dickflüssiger und verwandelt sich zuletzt in eine vollkommen feste krystallinische Masse, vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit immer schwach ammoniakalisch erhalten wurde.

Die so erhaltene Substanz löst sich sehr schwer in Alkohol, leichter in Benzol, woraus sie auf Zusatz von Alkohol krystallinisch gefällt wird; sie schmilzt bei  $185^\circ$ . (Leukauramin bei  $85^\circ$ ). Die Analyse zeigt, dass hier 2 Mol. Hydrol unter Anhydrisirung und Ersatz des verbleibenden Sauerstoffs durch den Ammoniakrest zusammengetreten sind



Analyse: Ber. für  $C_{34}H_{43}N_6$ .

Procente: C 78.3, H 8.3, N 13.4,

Gef. » » 77.8, » 8.3, » 12.7, 12.8.

Der etwas zu niedrige Stickstoffgehalt erklärt sich daraus, dass das Hydrol unter diesen und ähnlichen Umständen auch Condensationsproducte ohne Eintreten des Ammoniakrestes zu bilden vermag, welche von den stickstoffreicheren sich durch ihre Eigenschaften so

wenig unterscheiden, dass eine Trennung unmöglich ist; so erhält man z. B. durch Kochen von Hydrol mit einer Lösung von Natriumacetat (besser unter Zusatz einer Spur freier Essigsäure) ein unscharf gegen 200° schmelzendes Condensationsproduct, das sich im Uebrigen genau wie der stickstoffreichere Körper verhält. Dieser letztere löst sich in Essigsäure und nicht überschüssigen Mineralsäuren mit blauer Farbe, wobei schon in der Kälte Ammoniak abgespalten wird, das nun leicht nachzuweisen ist; aus den sauren Lösungen kann deshalb durch Alkali nur Hydrol gefällt werden.

Die Fälle, dass mehrere Moleküle eines Aldehyds oder Ketons unter Wasseraustritt und Eintritt des Ammoniakrestes condensiren, sind zahlreich; es darf daher auch diese Reaction als eine Stütze für die Ketonformel des Hydrols mitangesehen werden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld für die freundliche Ueberlassung von grösseren Mengen ihres reinen Hydrols auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszudrücken.

#### 262. A. Ladenburg: Krystallform des weinsauren $\beta$ -Pipicolins.

(Eingegangen am 23. Mai.)

In meiner Mittheilung: Ueber die Spaltung des  $\beta$ -Pipicolins in seine optischen Isomeren (diese Berichte 27, 76) habe ich durch ein Versehen die Krystallform des rechtsweinsauren  $d\alpha$ -Pipicolin statt der des rechtsweinsauren  $l\beta$ -Pipicolins angegeben. Ich lasse deshalb die letztere, die ich auch wie jene der Güte des Hrn. Dr. H. (nicht W., wie dort steht) Traube verdanke, hier folgen:

Krystallform: rhombisch-hemiëdrisch.

$$a : b : c = 0.28801 : 1 : 0.30255.$$

Beobachtete Formen: (110), (120), (010), (101), (011).

	Gemessen	Berechnet
010 : 110	73° 56'	—
011 : 0 $\bar{1}$ 1	33° 40'	—
101 : $\bar{1}$ 01	92° 40'	92° 48' 32"
110 : $\bar{1}$ 10	32° 16'	32° 8'
110 : 120	13° 44'	13° 42' 33"
120 : 010	60° 12'	60° 3' 27"
110 : 101	46° 10'	45° 51' 23"
101 : 011	48° 44'	48° 23'



Die Hemiëdrie geht erst aus der Gestalt und Anordnung der Aetzfiguren auf den Prismenflächen hervor. Die wasserhellen Krystalle sind in der Richtung der Vertikalaxe stark ausgedehnt und besitzen eine vollkommene Spaltbarkeit parallel 010. Ebene der optischen Axen ist ab, b erste Mittellinie.

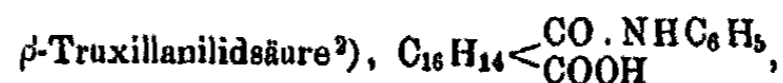
Ich benutze diese Gelegenheit, um einen Druckfehler, der sich in meine Mittheilung: Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- und Piperidinbasen (diese Berichte 26, 1060) eingeschlichen hat, zu verbessern. Dort findet sich auf S. 1061 mehrfach statt  $\nu$ -Methylvinylpiperidin  $\nu$ -Methylvinylpyridin gedruckt.

### 263. H. Lange: Zur Kenntniss der Truxillsäuren.

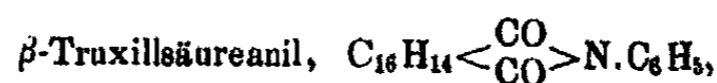
(Eingegangen am 29. Mai.)

Im Anschluss an die letzten Versuche von Liebermann und Sachse<sup>1)</sup> über Truxillsäuren, welche einige recht charakteristische Reactionsverschiedenheiten der  $\beta$ -Truxillsäure ergaben, die für ihre stereoisomere Deutung von Interesse sind, habe ich mich bemüht, in ähnlicher Richtung Reactionsunterschiede der  $\gamma$ -Truxillsäure von der  $\alpha$ -Säure aufzufinden und erlaube mir hierüber im Folgenden kurz zu berichten.

Gegenüber der  $\beta$ -Truxillsäure, von welcher Liebermann und Sachse mit Anilin eine



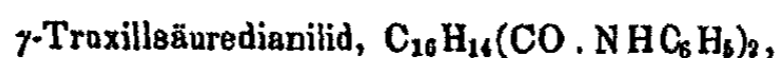
und ein



erhalten hatten, war von der  $\gamma$ -Truxillsäure nur eine



und ein



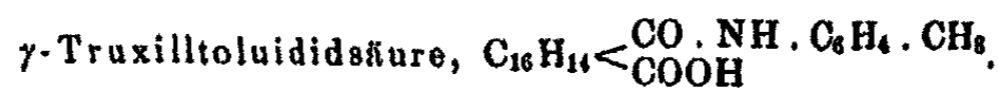
erhalten worden.

Um zu sehen, ob die dem  $\beta$ -Truxillsäureanil entsprechende  $\gamma$ -Verbindung nicht etwa doch bei Anwendung anderer Basen entsteht, wurde die Einwirkung des Toluidins auf  $\gamma$ -Truxillsäure untersucht:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 834.

<sup>2)</sup> Durch einen Druckfehler ist diese Säure (diese Berichte 26, 837) als  $\beta$ -Truxillanilsäure statt als  $\beta$ -Truxillanilidsäure bezeichnet worden.

Liebermann.

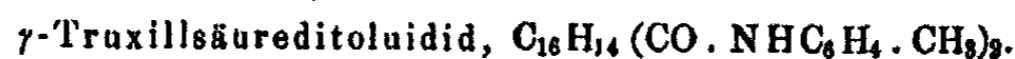


$\gamma$ -Truxillsäureanhydrid wird mit der berechneten Menge *p*-Toluidin bei 190—195° etwa 2—3 Stunden erhitzt, wobei sich die Schmelze tief rothbraun färbt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Nach Entfernung etwa unverändert gebliebenen Toluidins durch Ausziehen der fein zerriebenen Substanz mit Salzsäure und Auswaschen mit Wasser hinterbleibt eine stickstoffhaltige Substanz, die in Soda löslich, mithin eine Säure ist. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet sie weisse, nadelförmige Krystalle, welche bei 268° schmelzen. In Soda ist sie schwerer löslich als die  $\gamma$ -Truxillsäure. Das Baryumsalz, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist, kann zur Trennung von der  $\gamma$ -Truxillsäure benutzt werden.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{23}NO_3$ .

Procente C 77.92, H 5.97, N 3.63.

Gef. » » 78.10, » 6.18, » 3.52.



Ändert man bei der Schmelze von *p*-Toluidin und  $\gamma$ -Truxillsäure die Mengenverhältnisse so, dass *p*-Toluidin in bedeutendem Ueberschuss vorhanden ist, so erhält man neben der Toluididsäure eine grössere Menge eines in Soda unlöslichen Körpers. Nach der Trennung beider durch Sodalösung reinigt man den Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisiren mit Alkohol oder Eisessig. Er bildet weisse Nadeln, die bei 289° schmelzen.

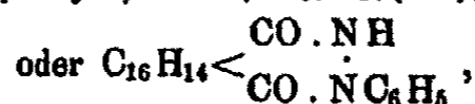
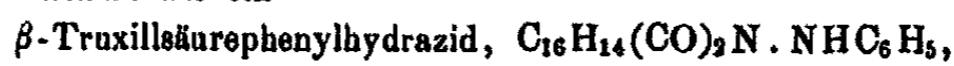
Analyse: Ber. für  $C_{32}H_{30}N_2O_2$ .

Procente: C 81.01, H 6.33, N 5.91.

Gef. » » 81.26, » 6.42, » 5.88.

Es entstehen hier also nur dieselben Verbindungen wie bei der Einwirkung des Anilins auf  $\gamma$ -Truxillsäure.

Mit Phenylhydrazin hatten Liebermann und Sachse von der  $\beta$ -Truxillsäure aus ein



erhalten. Dieselbe Reaction habe ich jetzt auf die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Truxillsäure ausgedehnt. Die  $\alpha$ -Säure erweist auch hier wieder ihre Unfähigkeit zur Anhydridbildung, indem nur ein

$\alpha$ -Truxillsäurediphenylhydrazid,  $C_{16}H_{14}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ , gebildet wird. Erwärmt man  $\alpha$ -Truxillsäure mit Phenylhydrazin im Ueberschusse auf dem Sandbade, so tritt bald vollständige Lösung ein. Die Flüssigkeit wird allmählich tief roth und verdickt sich. Auf Zusatz von Alkohol bleibt ein weisser krystallinischer Körper zurück. Derselbe wird durch wiederholtes Kochen mit Alkohol ge-

reinholt und erweist sich als stickstoffhaltig. Er ist unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Sodalösung; aus siedendem Acetin oder Phenol krystallisiert er beim Erkalten in weissen Nadeln. Mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchloridlösung giebt er die für die Dihydrazide der Carbonsäuren von Bülow<sup>1)</sup> angegebene charakteristische, rothviolette Färbung. Schmelzpunkt bei 320°.

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{38}N_4O_2$ .

Procente: C 75.63, H 5.88, N 11.76.

Gef. » » 75.53, » 5.89, » 11.57.

$\gamma$ -Truxillsäure giebt mit Phenylhydrazin das analog gebaute:

$\gamma$ -Truxillsäurediphenylhydrazid,  $C_{16}H_{14}(CO.NH.NHC_6H_5)_2$ .

In derselben Weise wie die isomere Verbindung der  $\alpha$ -Säure entsteht es durch längeres Erhitzen der  $\gamma$ -Truxillsäure mit Phenylhydrazin auf dem Sandbade. Durch wiederholtes Kochen mit Alkohol lässt es sich gut analysenrein erhalten. Der Körper ist in Alkohol, Eisessig, Benzol, Sodalösung unlöslich, schwer löslich in Acetin und Phenol. Mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchloridlösung giebt er eine tief violette Färbung. Sein Schmelzpunkt liegt bei 305°.

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{38}N_4O_2$ .

Procente: C 75.63, H 5.88, N 11.76.

Gef. » » 75.34, » 5.98, » 11.51.

$\gamma$ -Truxillsäurephenylhydrazid,  $C_{16}H_{14}(CO)_2N.NHC_6H_5$ .

Wird dagegen  $\gamma$ -Truxillsäureanhydrid mit wenig Phenylhydrazin längere Zeit erwärmt, so dass die Temperatur nicht über 150° steigt, so entsteht aus der bald eingetretenen Lösung ein in Alkohol schwer löslicher stickstoffhaltiger Körper. Man reinigt ihn am besten durch Ausziehen mit heissem Alkohol und Kochen mit Eisessig, woraus er in weissen prismatischen Krystallen erhalten wird. In Alkalien ist er unlöslich. Schmelzpunkt 249°.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{20}N_2O_2$ .

Procente: C 78.26, H 5.43, N 7.61.

Gef. » » 77.93, » 5.77, » 8.17.

Die Bildung der letzten Verbindung zeigt wieder die Fähigkeit der  $\gamma$ -Säure im Gegensatz zur  $\alpha$ -Säure, in anhydridartige Formen überzugehen.

#### Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf $\gamma$ -Truxillsäure.

Die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Truxillsäuren ergab, wie Liebermann und Bergami<sup>2)</sup> festgestellt haben, Truxilldisulfosäuren,  $\alpha$ -Truxillsäure bildete ausserdem Truxon. Ich habe gefunden, dass sich die  $\gamma$ -Truxillsäure ganz abweichend und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 2730.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 732.

eigenthümlich verhält, indem sie unter dem Einflusse der concentrirten Schwefelsäure beide Carboxylgruppen einbüsst und dabei Styrolsulfosäure oder wohl richtiger Distyrolsulfosäure,  $C_{14}H_{14}(SO_3H)_2$  liefert. Zu dem Zweck trägt man  $\gamma$ -Truxillsäure in die 10fache Menge concentrirter oder besser rauchender Schwefelsäure ein, wobei sich die Lösung unter Braunfärbung ziemlich stark erwärmt. Wird hierauf die Mischung 3—4 Stunden auf dem Wasserbade auf 80—90° erhalten, so steigen kleine Gasbläschen in der Lösung auf. Giesst man diese nach dem Erkalten in kaltes Wasser, so bleibt die Mischung vollkommen klar — eine Truxonabscheidung wie bei der  $\alpha$ -Säure findet also nicht oder nur dann statt, wenn die  $\gamma$ -Säure noch mit  $\alpha$ -Truxillsäure verunreinigt war. — Aus der auf dem Wasserbade soweit als möglich eingeeengten Lösung scheiden sich bei längerem Stehen an der Luft weisse schuppenartige Krystalle aus, die auf Thonplatten zur Entfernung der Schwefelsäure trocken gesaugt wurden. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, reagiren stark sauer und enthalten Schwefel. Für die Analyse wurde die Säure durch Kochen mit Baryumcarbonat in das Baryumsalz übergeführt. Die neutral reagirende Lösung des Baryumsalzes schied dasselbe auf Zusatz von Alkohol mikrokrySTALLINISCH ab. Bei 160° getrocknet ergab es:

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}BaS_2O_6$ .

Procente: C 38.17, H 2.78, Ba 27.23, S 12.27.

Gef. » » 38.15, » 2.64, » 27.50, 27.70, » 12.46, 12.38.

Die Zusammensetzung ist die von styrolsulfosaurem Baryt. Eine Sulfosäure ist vom Styrol aus bisher nicht dargestellt, und konnte nach von mir angestellten Versuchen auch nicht erhalten werden, da das Styrol mit concentrirter Schwefelsäure sofort polymerisirt und beim darauf folgenden Erhitzen verkohlt. Dem Charakter der  $\gamma$ -Truxillsäure als Dizinimsäure entsprechend — wofür ich auch noch einige neue Beweise (s. w. unten) gefunden habe — ist es aber wahrscheinlicher, dass durch Kohlensäureabspaltung Distyrolsulfosäure entstanden ist. Dies wird auch dadurch bewiesen, dass die Lösung des obigen Baryumsalzes Kaliumpermanganat nicht reducirt, was ja die gewöhnliche, nichtpolymerisirte Styrolsulfosäure thun müsste. Dagegen glückte es nicht, aus der Sulfosäure in üblicher Weise die Sulfogruppe abzuspalten und zum Distyrol zu gelangen, weil beim Erhitzen des Baryumsalzes mit Salzsäure im Rohr schon bei 200° theilweise Verkohlung eintrat.

Noch ist es mir gelungen, von der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Truxillsäure saure Silbersalze zu gewinnen, welche wie die zugehörigen sauren Ester von Neuem die zweibasische Natur dieser Säuren zeigen.

Saures  $\alpha$ -Truxillsaures Silber,  $C_{16}H_{14} \begin{matrix} \text{COOAg} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ .

Wird zu einer noch nicht völlig erkalteten concentrirten Lösung von  $\alpha$ -Truxillsäure in 90procentigem Alkohol etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrat, gleichfalls in 90procentigem Alkohol gelöst, unter Umschütteln hinzugesetzt und die Mischung etwa 15 bis 20 Minuten an einem lichtgeschützten Orte aufbewahrt, so fällt das Salz in weissen Flocken aus. Zur Reinigung wird es auf dem Filter hintereinander mit Alkohol, Wasser, wieder Alkohol und dann mit Aether ausgewaschen. Das Salz ist wenig lichtempfindlich; in Ammoniak löst es sich leicht, in Wasser und Alkohol ist es fast unlöslich.

Die Silberbestimmung des bei 80° getrockneten Salzes ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}AgO_4$ .

Procente: Ag 26.77.

Gef. » » 27.25.

$\alpha$ -Truxillmethylestersäure,  $C_{16}H_{14} \begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ .

Zu seiner Darstellung wird das saure Silbersalz mit einem geringen Ueberschuss von Jodmethyl und etwa der 10fachen Menge absoluten Aethers in einem Stöpselgläschen gemischt und die Mischung 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln an einem dunklen Orte aufbewahrt. Aus der vom abgeschiedenen Jodsilber getrennten ätherischen Lösung erhält man nach Verdunsten des Aethers die Säure in kleinen weissen Nadeln. Vom neutralen Ester unterscheidet sie sich durch ihre Löslichkeit in kalter Sodalösung, von der  $\alpha$ -Truxillsäure durch ihre Löslichkeit in Benzol und durch den Schmp. 195°.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}O_4$ .

Procente: C 73.55, H 5.74.

Gef. » » 73.07, » 5.68.

$\alpha$ -Truxillmethylestersaures Silber,  $C_{16}H_{14} \begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{COOAg} \end{matrix}$ .

Aus der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes durch Silbernitrat gefällt. Weisse, unlösliche Flocken, die schliesslich mit Alkohol und Aether behufs schnelleren Trocknens nachgewaschen werden.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}AgO_4$ .

Procente: Ag 25.89.

Gef. » » 25.99.

Saures  $\gamma$ -Truxillsaures Silber,  $C_{16}H_{14} \begin{matrix} \text{COOAg} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ .

In derselben Weise wie die entsprechende  $\alpha$ -Verbindung dargestellt, zeigt dieses Salz eine grössere Lichtempfindlichkeit als jenes. Wegen der leichteren Löslichkeit der  $\gamma$ -Truxillsäure in Alkohol als der  $\alpha$ -Truxillsäure kann man die Mischung behufs Erzielung besserer Ausbeute etwas länger stehen lassen, ohne ein Mitausfallen der Säure

wie bei der  $\alpha$ -Säure befürchten zu müssen. Das Salz ist in Ammoniak leicht, in Wasser und Alkohol fast unlöslich, und wird daher wie das der isomeren Säure zur Trockne gebracht.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{15}AgO_4$ .

Procente: Ag 26.77.

Gef. " » 27.44.

$\gamma$ -Truxillmethylestersäure,  $C_{16}H_{14}$   $\begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ .

Durch Jodmethyl gelingt die Einführung der Methylgruppe in derselben Weise wie bei der  $\alpha$ -Säure. Die Säure bildet kleine weisse Nadeln, die bei  $180^\circ$  schmelzen. Sie ist löslich in Soda und Benzol.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{15}O_4$ .

Procente: C 73.55, H 5.74.

Gef. " « 73.69, « 5.76.

$\gamma$ -Truxillmethylestersäures Silber,  $C_{16}H_{14}$   $\begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{COOAg} \end{matrix}$ .

Aus dem neutralen Ammoniaksalz der Methylestersäure durch Silbernitrat gefällt. Weisse, wenig lichtempfindliche, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Substanz.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{17}AgO_4$ .

Procente: Ag 25.89.

Gef. " » 26.29.

Eine  $\gamma$ -Truxilläthylestersäure ist bereits früher auf anderem Wege von Liebermann und Drory<sup>1)</sup> dargestellt worden.

Ein Fluoresceïn, wie es Liebermann und Sachse<sup>2)</sup> aus der  $\beta$ -Säure erhielten, vermochte ich aus der  $\gamma$ -Säure nicht darzustellen. Hieraus muss man schliessen, dass in der  $\gamma$ -Säure die beiden Carboxylgruppen nicht ganz den Charakter der Carboxyle der Phtalsäure haben, also nicht in der eigentlichen Orthostellung zu einander stehen; andererseits aber müssen dieselben noch in solcher räumlichen Entfernung von einander liegen, dass sie die Bildung anhydridartiger Körper noch zulassen. Die  $\gamma$ -Truxillsäure nimmt hinsichtlich ihrer Carboxylstellungen offenbar eine Mittelstellung zwischen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Truxillsäure ein<sup>3)</sup>.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 2253.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, S. 835.

<sup>3)</sup> Die  $\gamma$ -Truxillsäure dürfte der sterischen Formel 4 in meiner Zusammenstellung der Truxillsäureformeln (diese Berichte 23, S. 2516) entsprechen. Construiert man die Formeln mittels der bekannten Modelle, so erkennt man, dass die  $p$ -Stellung des Tetramethylenringes nicht ganz der  $p$ -Stellung des Benzolringes entspricht, sondern sich in den räumlichen Abmessungen der  $o$ -Stellung des Benzolringes beträchtlich nähert, was obigem Verhalten gut entspricht.

Liebermann.

## 264. C. Liebermann: Ueber Truxen.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Im Jahrgang 1892 der Proceedings of the Chem. Soc. S. 107 bis 109 beschrieb Hr. St. Kipping als neu einen Kohlenwasserstoff  $(C_9H_8)^n$  aus Phenylpropionsäure und Hydrindon, welchen ich beim Durchlesen von Kipping's Notiz sofort als das früher von Bergami und mir<sup>1)</sup> aus Truxon gewonnene Truxen wieder erkannte.

Ich machte Hr. Kipping brieflich hierauf mit der Bitte aufmerksam, den Sachverhalt bei einer demnächstigen Gelegenheit richtig zu stellen, und war einigermaassen über Hr. Kipping's Antwort erstaunt, dass ihm dieser Sachverhalt, wie auch Bergami's und meine<sup>2)</sup> sowie Hausmann's<sup>3)</sup> Arbeiten über den Gegenstand wohl bekannt gewesen seien, dass er aber den Hinweis auf dieselben unterlassen habe, weil es in England bei vorläufigen Notizen nicht Sitte sei, mehr anzugeben, als dass der Autor sich mit einem gewissen Gegenstande beschäftige. Dass diese Sitte, welche doch gar leicht zu einer Verwirrung der Literatur und zur Schädigung der Ansprüche früherer Autoren führen könnte, in England herrscht, muss ich nach meiner Kenntniss der englischen chemischen Literatur bestreiten.

Zu einem solchen Hinweis auf das Truxen musste Kipping um so mehr veranlasst sein, als das Truxen von Bergami und mir aus Truxon, das wir ausdrücklich als ein dimoleculares Hydrindon bezeichnet hatten, von Hausmann aus Hydrindon selbst, also von der Phenylpropionsäure sehr nahestehenden Verbindungen aus dargestellt worden war, und als sowohl Hausmann die Identität seines Kohlenwasserstoffs mit Truxen bereits vermuthet, Bergami und ich dieselbe aber alsbald ausführlich bewiesen hatten. Auch konnte wegen der höchst charakteristischen Eigenschaften des Truxens der Identitätsnachweis Hr. Kipping nicht schwer fallen.

Ich würde diese Prioritätsreclamation gewiss unterdrückt haben, wenn nicht Hr. Kipping in seiner ausführlichen Veröffentlichung über das »Truxen«<sup>4)</sup> auf meinen Brief zurückkäme und sich zugleich bemühte, Bergami's und meinen mangelhaften Angaben über das Truxen die Schuld zuzuschreiben, dass er bei Beschreibung seines Kohlenwasserstoffs das Truxen ignoriert habe. Kipping hat nämlich gefunden, dass Truxen, von dem Bergami und ich u. A. angaben, dass es in Salpetersäure von 1.38 spec. Gew. auch beim Kochen ungelöst und unverändert bleibe, zwar ungelöst bleibe und auch nicht in der Kälte, aber doch beim Kochen etwas angegriffen wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 786.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 317.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 2023.

<sup>4)</sup> Transaction of the Chem. Soc. 1894, 269—290.

Beim Mangel anderer Kennzeichen könnte ja eine derartige tatsächlich nicht ganz correcte (siehe unten) Angabe zu einer vorläufigen Nichtidentificirung führen; beim Truxen liegt die Sache anders. Ein Kohlenwasserstoff, welcher die Zusammensetzung  $(C_9H_8)^n$  besitzt, über  $360^\circ$  schmilzt<sup>1)</sup>, in den üblichen Lösungsmitteln äusserst unlöslich, etwas reichlicher nur in Chloroform, Anilin und Cumol löslich ist, in hellgelben Blättchen oder Nadeln krystallisirt, von reiner conc. Schwefelsäure und Salpetersäure 1.38 in der Kälte nicht gelöst oder sichtlich verändert wird, welcher bei der Oxydation mit Chromsäure in das wohlcharakterisirte Tribenzoylenbenzol übergeht, ist doch wohl so gut gekennzeichnet, dass ihn Jedermann leicht wiedererkennen kann, und dass, nach all' diesen von uns gemachten Angaben, kein Chemiker Hrn. Kipping in der Behauptung beipflichten wird: »with the exception of its conversion into tribenzoylenbenzole Liebermann & Bergami describe no specific property of truxene, by which it could be readily identified«.

Hr. Kipping hat ja überhaupt nur 2 weitere Kennzeichen seines Kohlenwasserstoffs beobachtet, die ich übrigens benutzt habe, um jeden Zweifel an der Identität desselben mit Truxen zu beseitigen<sup>2)</sup>. Zunächst das oben bereits erwähnte Verhalten gegen Salpetersäure von 1.38 spec. Gew. Sie lässt den Kohlenwasserstoff ungelöst, und auch Kipping giebt zu, dass sie ihn nur wenig angreift.

In der Kälte war dies, bei meinen daraufhin angestellten neueren Versuchen nach  $\frac{1}{2}$  Stunde noch nicht der Fall; selbst momentanes Erhitzen damit scheint das Truxen zu ertragen; bei einigem Kochen entwickeln sich aber allerdings schwach rothe Dämpfe und wird das immer unlöslich bleibende Product stickstoffhaltig. In diesem einen Punkte liegt in unserer früheren Angabe ein Irrthum vor, der vielleicht durch Anwendung etwas verdünnterer Säure für den Kochversuch veranlasst war, da reine Salpetersäure (1.20 spec. Gew.) das reine Truxen auch beim Sieden nicht angreift.

Ferner fand Kipping zwar unsere Angabe, dass reine conc. Schwefelsäure den Kohlenwasserstoff nicht angreift, bestätigt, zugleich aber, dass die unreine englische Schwefelsäure, über deren Wirkung wir nichts angegeben hatten, eine Blaufärbung des Kohlenwasserstoffs veranlasst<sup>3)</sup>. Die letztere Färbung habe ich jetzt an meinem reinen

<sup>1)</sup> Den Schmelzpunkt habe ich jetzt genauer zu  $365-368^\circ$  bestimmt.

<sup>2)</sup> Eigentlich war dies nicht mehr nöthig, da Kipping's Truxengewinnung aus Hydrindon ja die, nur im benutzten Reagens etwas modificirte, Darstellungsmethode von Hausmann ist.

<sup>3)</sup> Die Färbung kommt, entgegen Kipping's Angabe, dass nur die feste Substanz sich färbt, auch der Schwefelsäurelösung zu, wie sich spektroskopisch feststellen lässt.



Truxen nicht nur mit englischer sondern auch mit reiner Säure beobachtet, nur tritt sie bei reiner Schwefelsäure erst nach längerer Zeit ( $\frac{1}{2}$ —1 Stunde) und sehr schwach auf.

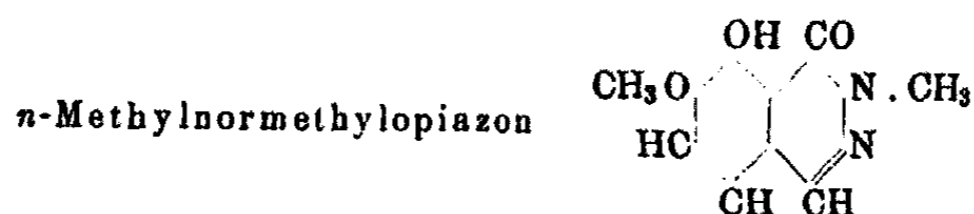
An der Identität von Kipping's Kohlenwasserstoff mit Truxen bleibt daher kein Zweifel übrig.

265. Victor Jacobson: Ueber einige Derivate des Opiazons.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Gelegentlich ihrer Arbeit über das Opiazon haben Liebermann und Bistrzycki<sup>1)</sup> beiläufig angegeben, dass Opiazon, in starkem Alkali mit Jodmethyl erhitzt, eine zuerst im Wasser lösliche Verbindung giebt, aus welcher man nach wiederholtem Abdampfen mit Salzsäure ein in Nadeln krystallisirendes, bei 138° schmelzendes Methylproduct erhält. Da die Genannten indessen bald fanden, dass die Rohformel dieser Verbindung nicht dem Methylopiazon, sondern dem Opiazon entspricht, so veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann, die Untersuchung dieser Verbindung wieder aufzunehmen.

Bei der Methylierung des Opiazons in der oben beschriebenen Weise erhielt ich die Verbindung vom Schmelzpunkt 138° leicht wieder. Nach wiederholtem Umkrystallisiren fand ich ihren Schmelzpunkt bei 144°. Diese Verbindung ist, wie aus dem Folgenden hervorgeht,



Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Opiazon in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid im Rohr auf 120—130°. Der Inhalt des Rohres wird vom überschüssigen Methyljodid auf dem Wasserbade befreit, und etwa ausgeschiedenes Jod mit schwefliger Säure entfernt. Der zurückgebliebene, in kaltem Wasser unlösliche Körper, aus heissem Wasser umkrystallisirt, schmolz bei 144° und ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}N_2O_3$ .

Procente: C 58.25, H 4.85.

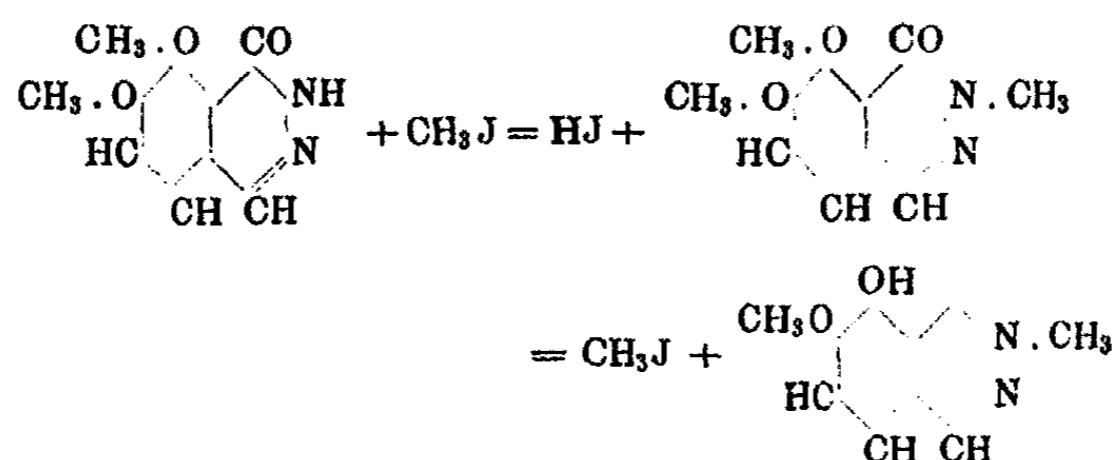
Gef. » » 58.37, » 4.91.

Die Analyse stimmt, wie die früheren des Hrn. Prof. Liebermann, sehr gut zur Formel des Opiazons oder eines Isomeren desselben.

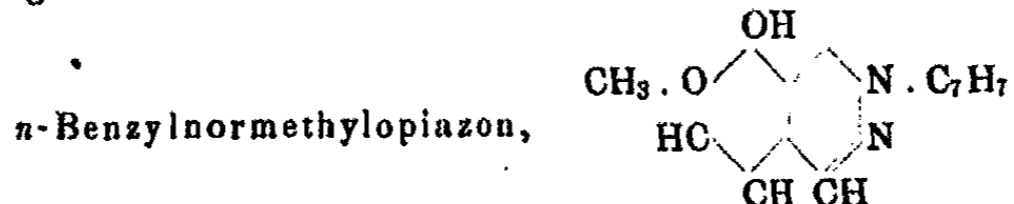
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 513.

Anscheinend hat hier also eine Wanderung der Methylgruppe von einem der Methoxyle zur Imidogruppe stattgefunden.

Die Substanz löst sich leicht in Alkalien und wird aus der alkalischen Lösung durch Wasser nicht gefällt, wodurch sie sich vom Opiazon sofort unterscheidet. Ein Tropfen Eisenchlorid färbt ihre wässrige oder alkoholische Lösung schön blau violett, bei mehr Eisenchlorid rein und recht beständig blau. Die Löslichkeit in Alkali, wie die Eisenchloridreaction, erweisen die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in der Verbindung. Die angedeutete Wanderung des Methyls, sowie der Vorgang bei der Entstehung dieser Verbindung ist aber offenbar folgender: zuerst wird der Imidwasserstoff des Opiazons durch Methyl substituiert; die dabei frei werdende Jodwasserstoffsäure spaltet aber sogleich das Methyl einer der Methoxygruppen des Opiazons ab, entsprechend den Formeln:



Bei Behandlung des Opiazons mit Methyljodid im Rohr entsteht das in kaltem Wasser unlösliche *n*-Methylnormmethylopiazon direct; bei der Einwirkung von Methyljodid und starkem Alkali geht die Verbindung, wie aus dem oben geschilderten Verhalten erkennbar ist, aus der Reaction unmittelbar in der Form ihres Ammoniumoxydhydrates hervor, das aber alsbald in *n*-Methylnormmethylopiazon übergeht.



Die oben gegebene Deutung der Reaction lässt sich beweisen, indem man statt des Methyljodids Benzylchlorid auf Opiazon einwirken lässt. Dann sollte Methyl aus, Benzyl in die Verbindung eintreten. Der Versuch bestätigte die Richtigkeit dieser Annahme.

Opiazon wurde hierzu mit Benzylchlorid, worin es sich schon in der Kälte löst, 3—4 Stunden bei 140—150° im Rohr erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich ein gelber Körper ab, der mit Aether vom

Benzylchlorid ausgewaschen und zwischen Fliesspapier abgepresst wird. Er ist leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, sehr wenig in Benzol und Aether löslich. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt er bei 199—200°. Er löst sich in Alkalien und zeigt die blaue Eisenchloridreaction, er enthält demnach gleichfalls ein freies Hydroxyl.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}N_2O_3$ .

Procente: C 68.08, H 4.96.

Gef. » » 68.36, » 5.26.

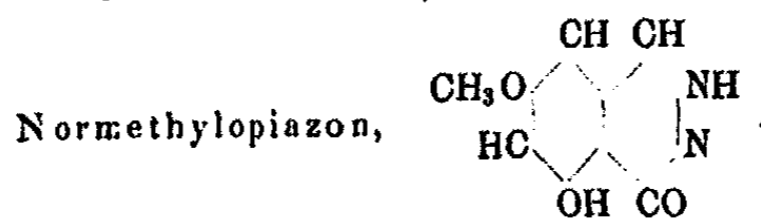
#### Amylirung des Opiazons.

Bei Behandlung des Opiazons mit Amylbromid im Rohr entstand dagegen nicht das erwartete Amylnormethylopiazon, sondern Normethylopiazon. Wahrscheinlich tritt zuerst dieselbe Reaction, wie in den vorher beschriebenen Fällen, nämlich unter Austritt von Methyl aus der Methoxylgruppe die Amylirung der Imidgruppe ein; hierauf aber spaltet sich Amylen ab, und es bildet sich Normethylopiazon. Die Verbindung erwies sich mit dem weiter unter beschriebenen Normethylopiazon identisch und ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für  $C_9H_8N_2O_3$ .

Procente: C 56.26, H 4.16.

Gef. » » 56.46, » 4.22.



Die in den vorstehenden Versuchen stets nebenher verlaufende Abspaltung von Methyl aus einer der Methoxylgruppen ist darum nicht besonders auffallend, weil sie auch in gleicher Weise an der Stammsubstanz des Opiazons, der Opiansäure, verläuft. Nur schien dieser Vorgang bei dem Opiazon noch leichter einzutreten, und es war daher erwünscht, dieses noch directer selbst auf seinen Uebergang in Normethylopiazon zu prüfen.

Normethylopiazon erhält man thatsächlich sehr leicht in guter Ausbeute aus Opiazon nach verschiedenen Methoden. Sowohl Erhitzen im Rohr mit concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) bei 110—120°, wie die Anwendung von 25 procentiger, bezw. 50 procentiger Schwefelsäure bei 150°, oder Kochen mit concentrirter Salzsäure während 2—3 Stunden liefern diese Substanz, die dann auch die obigen Reactionen zeigt. Normethylopiazon ist leicht in Alkohol, Eisessig und Wasser, fast garnicht in Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroin löslich. Aus heissem Wasser krystallisirt es in langen, farblosen Nadeln, die bei 226° schmelzen. In Alkalien löst es sich mit gelblicher Farbe. Eisenchlorid erzeugt in wässrigen oder alko-

holischen Lösungen eine schön blaue Färbung, die bei Zusatz von Soda roth wird. Bei Anwendung grösserer Mengen Eisenchlorid schlägt die Färbung in Grün um. Ammoniakalische Silberlösung reducirt es schon in der Kälte bei längerem Stehen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8N_2O_3$ .

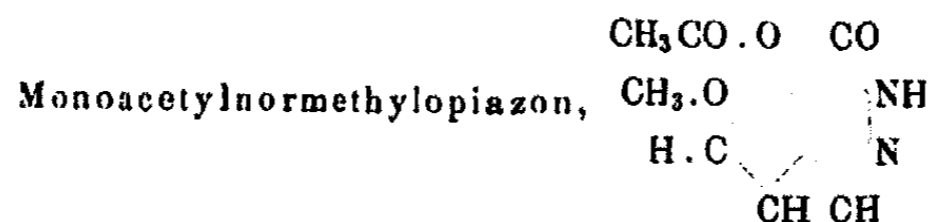
Procente: C 56.26, H 4.16, N 14.58.

Gef. » » 56.65, » 4.52, » 14.47.

Eine Methoxylbestimmung nach der Methode von Zeisel gab folgende Resultate:

Analyse: Ber. Procente:  $(OCH_3)$  16.14.

Gef. » » 15.60.



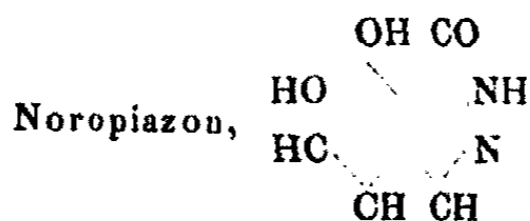
Beim Kochen des Normethylpiazons mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat entsteht, wie die Analysen zeigten, ein Gemisch von Monoacetylnormethylpiazon, in welchem der Hydroxylwasserstoff und Diacetylnormethylpiazon, in welchem ausserdem noch der Imidwasserstoff durch Acetyl ersetzt ist. Durch Umkrystallisiren konnten die beiden Substanzen nicht von einander getrennt werden. Beim vorsichtigen Erhitzen über den Schmelzpunkt des Gemisches auf  $195-200^\circ$  bemerkt man den Geruch nach Essigsäureanhydrid. Dabei spaltet sich das eine Acetyl, und zwar offenbar das der Imidgruppe ab, welches auch im Acetylpiazon so leicht beweglich ist, dass letztere Verbindung dadurch nur schwer rein erhalten werden konnte.

Wird hierauf die glasartige Schmelze aus Eisessig umkrystallisirt, so erhält man schöne Prismen, die scharf bei  $209-210^\circ$  schmelzen. Diese stellen das reine Monoacetylnormethylpiazon dar. Mit Eisenchlorid giebt die Verbindung keine Reaction. Sie ist in Eisessig, Alkohol, Benzol und siedendem Wasser löslich, in Aether und Ligroin unlöslich.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}N_2O_4$ .

Procente: C 56.41, H 4.59, N 12.30.

Gef. » » 56.55, » 4.27, » 11.96.



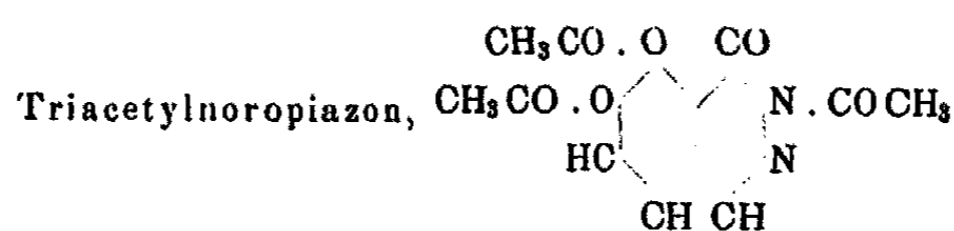
Dieses weitere Entmethylirungsproduct des Opiazons bleibt bei der mit dem Normethylpiazon ausgeführten Methoxylbestimmung im

Siedekölbchen des Zeisel'schen Apparates zurück, resp. kann es in dieser Weise, am besten durch 2stündiges Erhitzen von Opiazon (besser Normethylopiazon) mit Jodwasserstoffsäure (1.76) bei 120—130° dargestellt werden. Nach beendeter Reaction wird die Jodwasserstoffsäure-haltige Lösung mit Wasser verdünnt, der abgeschiedene Niederschlag mit Wasser gut gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Noropiazon bildet kleine, farblose Nadelchen, die bei 302—305° schmelzen. Es ist in Wasser sehr schwer, in Aether und Benzol fast garnicht, leichter in Eisessig löslich. Mit Eisenchlorid giebt es die mehrfach erwähnte Farbenreaction. In Alkalien löst es sich mit intensiv gelber Farbe.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_2O_3$ .

Procente: C 53.93, H 3.37, N 15.73.

Gef. » » 53.73, » 3.63, » 16.03.



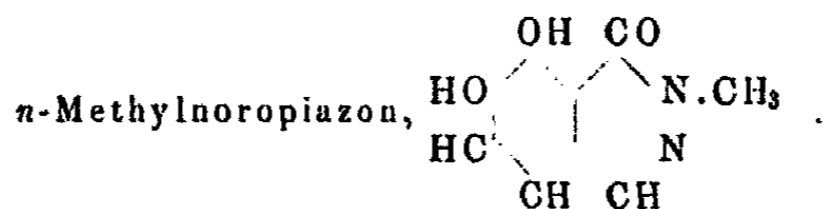
Dieser Körper entsteht bei vorsichtigem Kochen des Noropiazons mit viel Essigsäureanhydrid und  $1\frac{1}{2}$ —2 Gew.-Th. Natriumacetat. Aus warmem Benzol krystallisirt die Verbindung in schönen derben Prismen, die bei 184—186° schmelzen und auch in Alkohol, Eisessig und siedendem Wasser löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_2O_6$ .

Procente: N 9.21.

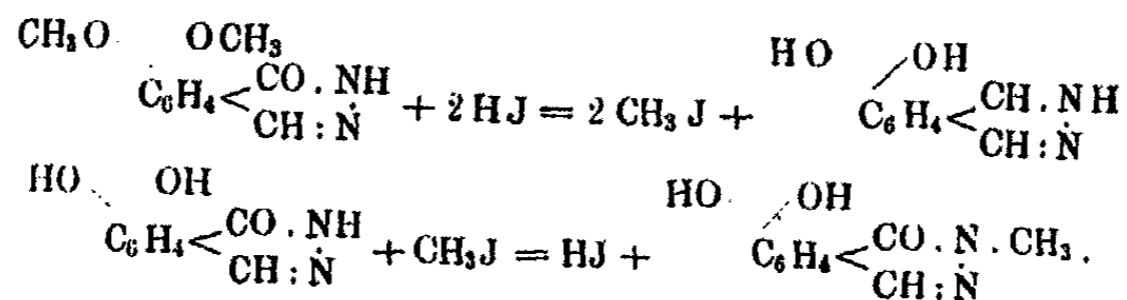
Gef. » » 9.87.

Beim Erhitzen mit Wasser spaltet sich das an Stickstoff haftende Acetyl theilweise ab.



Diese Verbindung entsteht durch eine den obigen ähnliche Methylenwanderung. Erhitzt man Opiazon mit 2 Gewichtstheilen Jodwasserstoffsäure, und zwar statt im offenen Gefäß im geschlossenen Rohre bei 150° während 2—3 Stunden, so bildet sich nicht Noropiazon, sondern das *n*-Methyl-Derivat desselben.

Das bei der Entmethylierung gebildete Methyljodid wirkt also unter diesen Umständen auf die Imidgruppe methylierend ein.

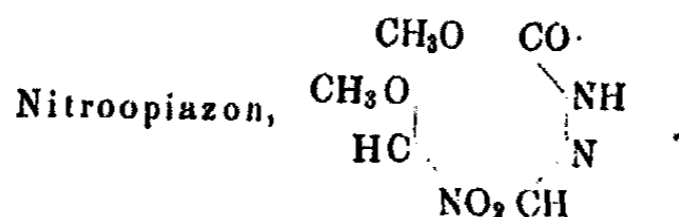


Der Körper besitzt eine gelbliche Farbe, löst sich in Eisessig und Alkohol leicht, schwerer in Wasser, gar nicht in Ligroin. Aus Alkohol krystallisirt es in verfilzten Nadelchen, die bei 310° schmelzen. Mit Eisenchlorid giebt es die blaue Farbenreaction.

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

Procente: C 56.26, H 4.16, N 14.58.

Gef. » » 56.29, » 4.44, » 14.50.



Um einige der beschriebenen Reactionen an einem analogen Körper zu studiren, wurde das Opiazon nitriert. Zu einer Lösung von Opiazon in concentrirter Schwefelsäure wird Salpetersäure (spec. Gew. 1.54) tropfenweise hinzugefügt. Die dunkelroth gefärbte Lösung wird in Wasser gegossen. Dabei scheidet sich ein Nitroproduct als schöne gelbe Krystallmasse aus. Aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt die Verbindung in verfilzten Nadelchen, die bei 248° unter Zersetzung schmelzen. Auch in heissem Wasser und Benzol ist die Verbindung löslich, nicht aber in Aether.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$ .

Procente: C 47.81, H 3.59, N 16.73.

Gef. » » 48.02, » 3.59, » 16.23.

Derselbe Körper bildet sich bei der Einwirkung von Hydrazin auf Nitroopiansäure. Die heisse concentrirte Lösung von 2 Th. Nitroopiansäure in Wasser wird zu dem Zweck mit 2 Th. Hydrazinsulfat und 3 Th. entwässertem Natriumacetat, die in wenig siedendem Wasser gelöst sind, versetzt, wouach sich das Nitroopiazon als gelbe voluminöse Masse ausscheidet. Nach dem Umkrystallisiren zeigt die Verbindung im Schmelzpunkte, in den Löslichkeitsverhältnissen, sowie in der Art der Krystallisation vollständige Uebereinstimmung mit der vorigen.

Die Analyse ergab:

Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$ .

Procente: N 16.73.

Gef. » » 16.50.

Da durch Liebermann's Arbeiten<sup>1)</sup> die Stellung der Nitrogruppe in der Nitroopiansäure bekannt ist, ergibt sich die obige Constitutionsformel des Nitroopiasons.

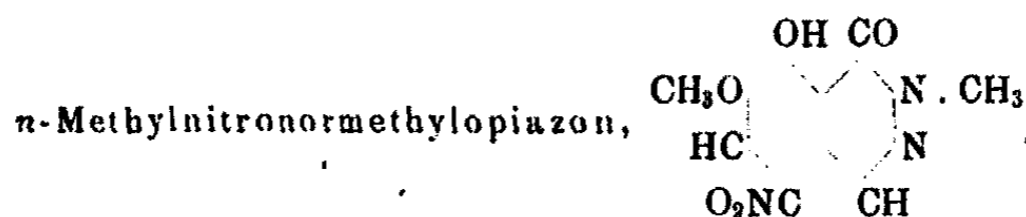
Nitroopiasonkalium,  $C_{10}H_8N_2O_5NK$ .

Durch den Eintritt der Nitrogruppe ist Nitroopiason saurer und zur Bildung der Metallverbindungen geeigneter als Opiason geworden. Die Kaliumverbindung des Nitroopiasons entsteht sofort, wenn man mit Wasser angerührtes Nitroopiason mit verdünntem Kali versetzt. Das rothe Kaliumsalz löst sich in Wasser; durch überschüssiges Alkali fällt es wieder heraus. Es wird mit wenig Wasser ausgewaschen (bei längerer Behandlung mit Wasser oder Alkohol wird die Verbindung zersetzt) und über Natronkali zur Analyse getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8KN_2O_5$ .

Procente: K 13.49.

Gef. " » 13.74.



Beim Erhitzen des Nitroopiasons in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid im Rohr bei  $150^{\circ}$  während 2—3 Stunden, scheidet sich nach dem Erkalten ein Gemisch von zwei Substanzen aus: einer schön rothen, in gut ausgebildeten Nadeln krystallisirenden, und einer körnig-krystallinischen gelben Verbindung ab. Durch mehrfaches Auskochen mit wenig Methylalkohol werden die beiden Theile von einander getrennt.

Die rothe Verbindung ist in allen üblichen Lösungsmitteln viel schwerer, als der erwähnte gelbe Antheil des Reactionsproductes löslich. Die alkoholische oder wässrige Lösung der rothen Substanz giebt mit Eisenchlorid eine grünlich-braune Färbung. Die Substanz hat keinen scharfen Schmelzpunkt, zersetzt sich vielmehr bei  $286^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9N_2O_5$ .

Procente: C 47.81, H 3.59.

Gef. " » 48.09, » 3.84.

Diese Zahlen stimmen für Nitroopiason oder ein Isomeres desselben. Die Analyse, sowie die Eisenchloridreaction und das sonstige Verhalten des Körpers zeigen, dass auch in diesem Fall eine Methylwanderung stattgefunden hat und dass der neue Körper ein *n*-Methylnitronormethylopiason ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, S. 352.

*n*-Methylnitronormethylopiazonkalium.

Versetzt man das *n*-Methylnitronormethylopiazon mit Kalilauge, so bildet sich das Kaliumsalz desselben. Zur Analyse wurde es aus Wasser umkrystallisirt.

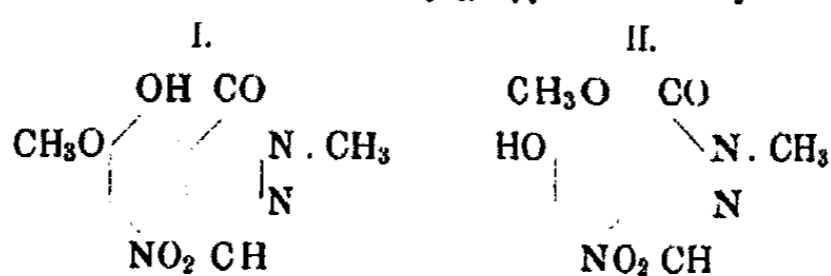
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8KN_3O_5$ .  
 Procente: K 13.49.  
 Gef. » » 13.24.

Ein isomeres *n*-Methylnitronormethylopiazon.

Die oben erwähnte gelbe, körnige Masse wurde noch ein Mal mit Methylalkohol und Methyljodid im Rohr eingesperrt und 10 Stunden bei  $150^\circ$  erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich schöne, dicke Prismen aus, die bei  $186^\circ$  scharf schmelzen. Der Körper ist ziemlich leicht in Eisessig, Alkohol und Chloroform löslich, schwerer in heissem Wasser, Benzol und Ligroin, garnicht in Aceton. Er löst sich in Alkalien; Eisenchlorid erzeugt in wässriger oder alkoholischer Lösung dunkelgrüne Färbung.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9N_3O_5$ .  
 Procente: C 48.19, H 3.85.  
 Gef. » » 47.81, » 3.59.

Die beiden Verbindungen dürften hiernach wohl isomer sein. Ihre Isomerie erklärt sich leicht dadurch, dass in der ersten die eine, in der zweiten die andere Methoxygruppe das Methyl verloren hat.



Ein Versuch, aus dem von Liebermann und Bistrzycki (l. c.) dargestellten Monochloropiazin gleichfalls ein Methyl abzuspalten, schlug insofern fehl, als statt des erwünschten Monochlornormethylopiazins das oben beschriebene Normethylopiazon entsteht, indem sich gleichzeitig das leicht bewegliche Chloratom des Chloropiazins gegen Hydroxyl austauscht und dann tautomere Umlagerung eintritt.

Da ich bei der Darstellung des Dichlordihydroopiazins und des *n*-Monochloropiazins wahrzunehmen Gelegenheit hatte, dass diese Verbindungen nur beim Einhalten ganz bestimmter Reaktionsbedingungen entstehen, so erlaube ich mir diese hier noch anzuführen.

Für die Darstellung des Dichlorides wird je ein Gewichtstheil Opiazon und Phosphorpentachlorid in einem weiteren Reagenzglas gut mit einander gemischt und mit einem Gewichtstheil Phosphoroxychlorid übergossen. Dann erwärmt man das Gemisch in dem Oelbad, indem man die Temperatur bis ungefähr  $125^\circ$  steigen lässt. Die



Masse schäumt heftig auf und färbt sich gelb. Hat das Aufschäumen nachgelassen, so erhitzt man noch ein paar Minuten. Die halbfeste Masse saugt man an der Wasserstrahlpumpe ab, wäscht mit einem Gemisch gleicher Volu<sup>me</sup> Benzol und Phosphoroxchlorid und presst mehrmals zwischen Fliesspapier ab. Man krystallisirt aus vorher zum Sieden gebrachtem Eisessig, von welchem man gerade so viel anwendet, dass das Dichlordihydroopiazon sich eben löst.

Die auf dem Porcellan getrocknete Verbindung wird auf Monochloropiazin weiter verarbeitet. Zu diesem Zweck fügt man zu der Dichlorverbindung vorsichtig Wasser und tropfenweise Sodalösung hinzu. Das gelbe Ketochlorid verwandelt sich dabei in das fast weisse, schwach rosa gefärbte Monochloropiazin. Man lässt absetzen, filtrirt, wäscht rasch mit Wasser aus und trocknet auf Porcellan.

Beiläufig wurden das Gold-, resp. Platindoppelsalz des Monochloropiazinchlorhydrats dargestellt.

Das Golddoppelsalz,  $(C_{10}H_9ClN_2O_2 \cdot HCl)AuCl_3$ , fällt beim Versetzen einer Lösung des Monochloropiazins in gewöhnlicher Salzsäure mit wässriger Goldchlorid-Lösung, als dicke, hellgelbe flockige Masse zu Boden.

Analyse: Ber. Procente: Au 34.86.  
Gef. » » 34.40.

Wässrige Platinchloridlösung erzeugt in der salzsauren Lösung des Monochloropiazins eine orangerothe Fällung des Platindoppelsalzes,  $2(C_{10}H_9ClN_2O_2 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$ .

Analyse: Ber. Procente: Pt 22.63, Cl 33.06.  
Gef. » » 22.18, » 32.23.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

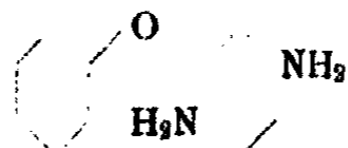
266. R. Nietzki und Jean Schneider: Ueber einige  
Derivate des Pseudocumols.

(Eingegangen am 30. Mai.)

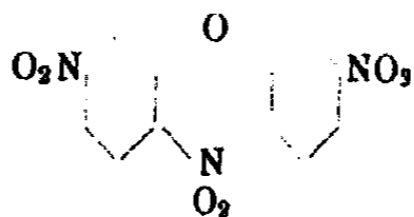
Dinitrochlorpseudocumol.

Mit Hilfe des unsymmetrischen Dinitrochlorbenzols hat der Eine von uns eine Reihe von amidirten Diphenylaminderivaten dargestellt, welche sich durch Oxydation in Farbstoffe der Indamin bezw. Azinreihe überführen liessen. Da das Chloratom des Dinitrochlorbenzols sich nicht nur gegen die Reste von Aminen, sondern, wie schon Willgerodt zeigte, auch gegen Phenolreste austauschen lässt, so lag der Gedanke nahe, diese Methode auch zur Synthese der Oxazimfarbstoffe zu versuchen. Solche Körper liessen sich voraussichtlich aus Deri-

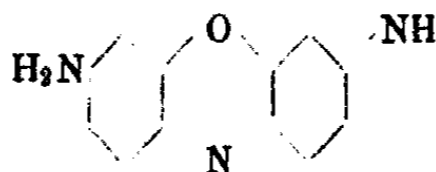
vaten des Diphenyläthers gewinnen, welche zwei Amidogruppen zu einander in Parastellung, eine aber in Orthostellung zum bindenden Sauerstoff enthalten, entsprechend dem Schema:



Da das gewöhnliche Dinitrochlorbenzol, welches die Nitrogruppen zu einander in Metastellung enthält, für die Synthese eines solchen Körpers nicht brauchbar ist, so suchten wir nach dem Chlorderivat des Paradinitrobenzols oder einem Homologen desselben. Das Chlorparadinitrobenzol würde, wenn man sein Chloratom gegen den Rest des Metanitrophenols austauschen könnte, einen Trinitrodiphenyläther von der Constitution:

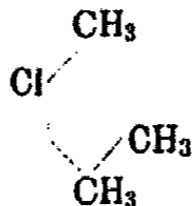


liefern, welcher sich durch Reduction und nachfolgende Oxydation in das einfachste Amidooxazim:



umwandeln liesse.

Da uns die Einführung von Chlor in das Paradinitrobenzol nicht gelingen wollte, hofften wir durch Darstellung eines Dinitrochlorpseudocumols zum Ziele zu gelangen. Das von Haller<sup>1)</sup> zuerst beschriebene Chlorpseudocumol:



enthält nur zwei ersetzbare Wasserstoffatome, welche zu einander in Parastellung stehen, ein daraus erhaltenes Dinitroderivat musste also den obigen Bedingungen entsprechen.

Wir stellten, ebenso wie Haller, das Chlorpseudocumol aus Pseudocumidin nach Sandmeyer's Methode dar.

Zur Ueberführung in das Dinitroderivat wurde dasselbe in 3 Theile rauchende Salpetersäure von 1.48 spec. Gew. unter Kühlung eingetragen. Die zu Anfang erhaltene Lösung erstarrte bald zu einem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 93.

Krystallbrei. Dann wurden (ebenfalls unter mässiger Kühlung) 6 Theile concentrirter Schwefelsäure langsam hinzugegeben, und nach einigem Stehen auf Eis gegossen. Das entstandene Product wurde aus Essigäther krystallisirt und schliesslich in fast farblosen bei 205—206° schmelzenden Nadeln erhalten.

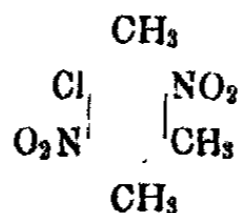
Die Analyse bestätigte die Formel eines Dinitrochlorcumols.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9N_2O_4Cl$ .

Procente: C 44.17, H 3.68, N 11.47, Cl 14.35.

Gef. » » 44.61, » 4.30, » 11.80, » 14.50.

Obwohl dieses Dinitrochlorcumol nur der Formel:



entsprechend constituirt sein kann, das Chloratom also in Orthostellung zu einer Nitrogruppe enthält, wich sein Verhalten von dem aller bekannten ähnlich constituirten Benzolderivate völlig ab. Durch längeres Kochen mit Anilin bei Gegenwart säureentziehender Mittel wurde es in keiner Weise angegriffen. Auch durch längeres Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak konnte ein Chloraustausch nicht erzielt werden. Nach dem Ausfällen des Reactionsproductes mit Wasser konnte nicht einmal Chlor in den Mutterlaugen nachgewiesen werden. Es ist nicht recht ersichtlich, ob die Stabilität des Chloratoms durch die Parastellung der Nitrogruppen oder die Configuration der Seitenketten bedingt wird, immerhin aber ist diese in hohem Grade bemerkenswerth.

#### Paradiamidochlorpseudocumol.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure lässt sich das obige Chlorderivat in alkoholischer Lösung leicht reduciren. Es krystallisirt ein farbloses Zinndoppelsalz, welches durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Das Chlorhydrat bildet farblose, in Salzsäure schwerlösliche Blättchen. Die Base krystallisirt aus Alkohol in feinen, bei 171° schmelzenden Nadeln.

Die Analyse des Chlorhydrats ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{15}N_3Cl_3$ .

Procente: C 42.20, H 5.85, N 10.95, Cl 41.00.

Gef. » » 42.17, » 6.13, » 11.35, » 41.00.

#### Chlorpseudocumochinon.

Versetzt man die Lösung eines Salzes der oben beschriebenen Base mit Eisenchlorid, so färbt sie sich vorübergehend violett und nach kurzer Zeit fallen feine goldgelbe Nadeln aus. Der entstandene Körper besitzt einen intensiven Chinogeruch, lässt sich leicht subli-

miren und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 72—73°. Der Analyse zufolge liegt hier das Chlorspseudocumochinon vor.

Ber. für  $C_9H_9O_2Cl$ .

Procente: C 58.53, H 4.90, Cl 19.18,  
Gef. » » 58.44, 58.40, » 5.27, 5.15, » 19.42.

Durch schweflige Säure wird es in Hydrochinon übergeführt, welches farblos bei 202° schmelzende Nadeln bildet. Als Zwischenproduct konnte ein in schwarzen, metallschimmernden Nadelchen krystallisirendes Chinhydrin vom Schmelzpunkt 154° erhalten werden. Das Hydrochinon lieferte folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}O_2Cl$ .

Procente; C 58.06, H 5.91, Cl 18.81,  
Gef. » » 57.57, » 6.11, » 19.13.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert das Hydrochinon ein bei 172° schmelzendes Diacetylderivat.

#### Paradinitro-Pseudocumol.

Dieser Körper wurde durch Elimination der Amidogruppe aus dem von Auwers<sup>1)</sup> beschriebenen Dinitropseudocumidin dargestellt.

Letztere Substanz wurde in 2 Theilen Eisessig und 1 Theil concentrirter Schwefelsäure gelöst, unter guter Kühlung durch Hinzufügen einer concentrirten wässrigen Lösung der berechneten Natriumnitritmenge diazotirt und die entstandene Diazoverbindung mit Alkohol verkocht.

Der erhaltene Nitrokörper wurde mit Alkalilauge von etwas gebildetem Phenol befreit und nach mehrfacher Krystallisation aus Alkohol in orangegelben, bei 96° schmelzenden Krystallen erhalten. Offenbar haftete dem Körper noch immer etwas unverändertes Dinitroamin an, denn die erhaltenen Stickstoffzahlen fielen stets zu hoch aus.

Berechnet N 13.33. Gefunden N 14.25.

#### Paradiamido-Pseudocumol.

Diese Substanz, welche wir nur in Form des Chlorhydrats darstellten, bildet sich aus obigem Dinitroderivat durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure. Durch Eutziunen des erhaltenen Zinn-doppelsalzes mit Schwefelwasserstoff wurde das Chlorhydrat in feinen farblosen, in Salzsäure schwer löslichen Nadeln erhalten. Die Analyse führte zu der Formel eines Dichlorhydrats.

Ber. für  $C_9H_{16}N_2Cl_2$ .

Procente: C 48.43, H 7.18, N 12.55, Cl 31.84,  
Gef. » » 48.66, » 7.65, » 12.54, » 32.16.

<sup>1)</sup> Auwers, Diese Berichte 18, 2661.

## Pseudocumochinon.

Noelting und Baumann<sup>1)</sup> stellten das Pseudocumochinon durch Oxydation des Isoduridins mit Chromsäuregemisch dar und erhielten es durch Destilliren mit Wasserdampf in Form eines gelben Oeles. Durch Reduction geht es in das bei 169° schmelzende Hydrochinon über, welches bei der Oxydation wieder ein flüssiges Chinon liefert. Letzteres erstarrt in einem Kältegemisch und schmilzt dann bei 11°.

Durch Oxydation des oben beschriebenen Diamins musste voraussichtlich dasselbe Chinon entstehen, wir waren daher sehr erstaunt, einen bei gewöhnlicher Temperatur festen Körper vom Schmelzpunkt 32° zu erhalten.

Versetzt man die Lösung des salzsauren Diamins mit überschüssigem Eisenchlorid, so färbt sie sich zuerst grün, dann schlägt die Farbe in Rothbraun um und die Flüssigkeit nimmt unter Trübung einen starken Chinongeruch an. Bei der Wasserdampfdestillation geht das Chinon als bald erstarrendes Oel über und kann durch Krystallisation aus Aether in langen gelben Nadeln von obigem Schmelzpunkt erhalten werden.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}O_2$ .

Procente: C 72.00, H 6.66.

Gef. » » 71.55, » 6.99.

Durch Reduction mit schwefliger Säure geht das Chinon in ein Hydrochinon über, welches alle Eigenschaften des von Noelting und Baumann dargestellten Körpers zeigte.

Es krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt wir zu 170° bestimmten. (Noelting und Baumann zu 169°).

Es lieferte ein bei 112° schmelzendes Diacetylderivat, welches analysirt wurde.

Berechnet Procente: C 66.10, H 6.77,

Gefunden » » 65.91, » 7.14.

Der niedrigere Schmelzpunkt des aus Isoduridin dargestellten Chinons dürfte wohl durch eine geringe Verunreinigung dieser Substanz bedingt sein, welche, da sie auch in das Hydrochinon übergeht und dort den Schmelzpunkt wenig beeinflusst, chinonartiger Natur sein muss. Wenigstens scheint uns hier kein Grund für die Annahme einer physikalischen oder stereochemischen Isomerie vorhanden zu sein.

## Pseudocumochinonoxim.

Erwärmt man das Pseudocumochinon in salzsäurehaltiger, wässriger Lösung mit Hydroxylamin bis zur Lösung und lässt dann

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1152.

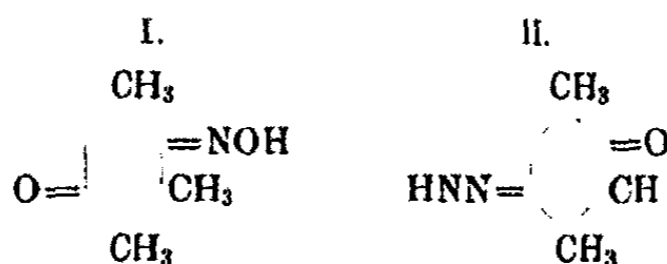
24 Stunden stehen, so scheiden sich gelbe Nadeln eines Monoxims aus, ein Dioxim konnte auch durch längere Einwirkung nicht erhalten werden. Aus Alkohol krystallisiert, bildet dieses Oxim lange goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 184°.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}O_2N$ .

Procente: C 65.46, H 6.66, N 8.48.

Gef. » » 65.72, » 7.16, » 8.44.

Da die Sauerstoffatome des Pseudocumochinons nicht gleichwertig sind, ist die Existenz zweier isomerer Monoxime vorauszusehen.



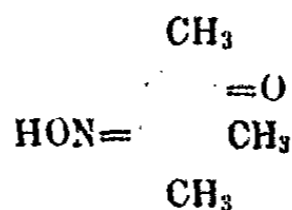
Das der Formel I entsprechende Oxim musste mit der Nitrosoverbindung eines von Edler<sup>1)</sup> dargestellten Pseudocumenols identisch sein.

Wir stellten uns nach Edler's Angaben dieses  $\alpha$ -Pseudocumenol dar, indem wir Acetylpseudocumidin nitrirten, nach dem Verseifen der Acetylverbindung die Amidogruppe eliminirten, das erhaltene Nitropseudocumol reducirten und durch die Griess'sche Reaction die Amidogruppe gegen Hydroxyl austauschten. Wir erhielten das Pseudocumenol der Stellung  $\overset{1}{\text{C}}\overset{2}{\text{H}}\overset{3}{\text{C}}\overset{4}{\text{H}}\overset{5}{\text{C}}\text{OH}$  mit den von Edler angegebenen Eigenschaften. Den Schmelzpunkt fanden wir zu 92° (Edler 93°).

Aus dem  $\alpha$ -Pseudocumenol erhält man leicht die Nitrosoverbindung, wenn man zu seiner mit Essigsäure angesäuerten Lösung Natriumnitrit fügt und einige Zeit stehen lässt. Das Product wird mit Aether ausgeschüttelt und krystallisiert aus diesem in gelben Nadeln, welche mit dem Pseudocumochinonoxim viel Aehnlichkeit zeigen. Trotzdem sind beide Körper nicht identisch. Der Schmelzpunkt des Nitroso- $\alpha$ -pseudocumenols liegt bei 134° (Pseudocumochinonoxim 184°). Ausserdem ist das Pseudocumochinonoxim flüchtig und besitzt einen intensiven Chinongeruch, während das Nitroso- $\alpha$ -pseudocumenol geruchlos ist.

Da Letzterem unzweifelhaft die oben angeführte Formel I zukommen muss, ist das Chinonoxim der Formel II:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 629.



entsprechend constituirt.

Die Nachbarschaft zweier Methylgruppen scheint hier somit die Reactionsfähigkeit des Chinonsauerstoffs gegen Hydroxylamin aufzuheben.

Basel. Universitätslaboratorium.

#### 267. A. Wohl: Ueber die Reduction der Nitroverbindungen.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Im letzterschienen Heft dieser Berichte (S. 1347) theilt Hr. Bamberger mit, dass er bei der Reduction des Nitrobenzols mit Wasser und Zinkstaub, das öfters gesuchte  $\beta$ -Phenylhydroxylamin aufgefunden habe und stellt eine eingehende Untersuchung desselben in Aussicht. Vor etwa Jahresfrist hatte ich die gleiche Beobachtung gemacht und mich bemüht, diese Bildungsweise der neuen Substanz zu einem ergiebigen Darstellungsverfahren zu gestalten: dies gelang, und das so überaus bequem und in vorzüglicher Ausbeute zugängliche Product schien nach mehreren Richtungen hin von technischem Interesse. Ich nahm deshalb von einer sofortigen Veröffentlichung Abstand und sicherte die Priorität durch Patentanmeldung<sup>1)</sup>.

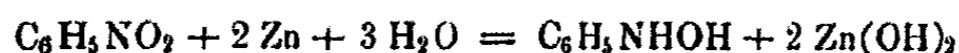
Dass Zinkstaub und Wasser ohne Säure oder Alkali Nitrobenzol reduciren, hat zuerst Kremer<sup>2)</sup> beobachtet und dies Verfahren damals zur Anilindarstellung vorgeschlagen. In der That entstehen bei mehrstündigem Erhitzen neben Azo- und Azoxybenzol erhebliche Mengen Anilin. Dass dies nicht das erste Product der Reaction sei, fiel mir zuerst durch das Verhalten der wässrigen Lösung gegen Silbernitrat auf; es entstand sofort in schwach saurer, neutraler oder ammoniakalischer Lösung ein schwarzer Niederschlag von metallischem Silber. Die gleiche Erscheinung wurde bei allen darauf geprüften Nitroverbindungen beobachtet, wenn man sie kurze Zeit mit Wasser und feinvertheiltem Metall (Zn, Fe, Pb-Schwamm) erhitzte und liess kaum eine andere Deutung zu, als dass hier als erste fassbare Reductionsproducte Hydroxylaminderivate entstanden waren, die sich in der wässrigen Lösung finden mussten. Es wurde nun Nitrobenzol

<sup>1)</sup> W. 9319 vom 6. Juli 1893; dieselbe wird demnächst ausgelegt werden.

<sup>2)</sup> J. 1863 S. 410.

mit der zehnfachen Menge Wasser und einem grossen Ueberschusse an Zinkstaub 20 Minuten erhitzt, vom Zinkschlamm abgesaugt, die Flüssigkeit durch Filtration durch ein nasses Filter vom mitgerissenen Nitrobenzol befreit und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine weisse, schön krystallisirte Substanz, die sich als  $\beta$ -Phenylhydroxylamin erwies.

Die Umsetzung von Nitrobenzol, Zinkstaub und Wasser beim Erhitzen entsprechend der Gleichung



ist eine ziemlich träge verlaufende Reaction; andererseits ist Phenylhydroxylamin in wässriger Lösung besonders in der Wärme sehr unbeständig und geht leicht in Azoxybenzol über.

Bei ein- oder mehrstündigem Erhitzen der Reaktionsmasse ist deshalb Phenylhydroxylamin gar nicht mehr oder höchstens in Spuren nachzuweisen und das Hauptproduct ist dann Azobenzol, das durch weitere Einwirkung des Zinkstaubes auf das Azoxybenzol entstanden ist; daneben entsteht Anilin durch directe Reduction des Phenylhydroxylamins. Aus diesem Grunde muss man einen sehr beträchtlichen Ueberschuss an Zinkstaub verwenden, um bei der erforderlichen Kürze der Reaktionsdauer einigermaassen erhebliche Ausbeuten an Phenylhydroxylamin zu erhalten. Erleichtert wird die Einwirkung durch Zusatz von etwas Alkohol. Es wurden so bei Anwendung des  $1\frac{1}{2}$ fachen der berechneten Zinkmenge etwa 12, bei Anwendung des 3fachen der berechneten Zinkmenge etwa 20 pCt. der Theorie auf Nitrobenzol erhalten.

Ich suchte nun nach einem Mittel, die Umsetzung des Zinkstaubes zu erleichtern und zu beschleunigen, ohne den Verlauf der Reaction zu ändern. Die üblichen Reductionsverfahren, die ausnahmslos in saurer oder alkalischer Lösung arbeiten, waren ausgeschlossen, da Phenylhydroxylamin in saurer Lösung sehr schnell zu Anilin reducirt wird und in alkalischer Lösung ganz unbeständig ist. Das gesuchte Mittel fand sich in dem Zusatz von solchen annähernd neutralen Salzen, die sich mit dem Zinkhydroxyd zu unlöslichen basischen Doppelsalzen zu vereinigen vermögen (Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorzink etc.). Ein Zusatz von 10 pCt. des Nitrobenzols an Chlorcalcium verwandelt die träge, nur bei Wärmezuführung fortschreitende Umsetzung in eine überaus stürmische Reaction. Beim Eintragen eines neuen Antheiles Zinkstaub in die Flüssigkeit findet jedes Mal ein sehr heftiges Aufwellen statt und die Masse bleibt dauernd im Sieden. Man kann so die berechnete Menge Zinkstaub in sehr kurzer Zeit umsetzen, wenn man durch entsprechende Kühlung die Reaction mässigt. Auch hierbei erweist sich das Arbeiten in alkoholischer Lösung von Vorthheil, einmal, weil dadurch die Berührung zwischen



Nitrobenzol und Zinkstaub erleichtert wird, dann auch wegen der Herabsetzung der Siede- und Reactionstemperatur. Da Wasser für die Umsetzung erforderlich ist, darf der Alkohol nicht zu stark gewählt sein; ich habe meist mit 60procentigem Alkohol gearbeitet, der in der Hitze etwa  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts an Nitrobenzol löst. Die Heftigkeit der Reaction wächst mit der Menge des vorhandenen Wassers, Chlorcalciums und Zinkstaubes, kann also ausser durch Kühlung auch durch Bemessung bezw. allmählichen Zusatz jedes der drei Componenten regulirt werden. Nach folgender, wohl noch verbesserungsfähiger Vorschrift habe ich mit der berechneten Menge Zinkstaub 70 bis 75 pCt. der Theorie an Phenylhydroxylamin auf Nitrobenzol erhalten.

60 g Nitrobenzol werden in 250 ccm 60 procentigen Alkohols heiss gelöst, 6 g wasserfreies Chlorcalcium zugegeben und unter Rückflusskühlung innerhalb einer Viertelstunde 75 g käufl. Zinkstaub eingetragen. Man lässt dann die Reaction noch 5 Minuten im Gange, kühlt ab, und trennt durch Absaugen und Nachwaschen mit etwas stärkerem Alkohol vom Zinkschlamm. Aus dem Filtrat wird der Alkohol rasch abdestillirt, bis sich aus der zurückbleibenden Flüssigkeit eine starke Oelschicht absetzt und das überstehende Wasser nur noch Spuren Alkohol enthält. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem festen Kuchen von Phenylhydroxylamin, der zunächst durch Absaugen und Nachwaschen mit etwas Wasser, dann nach dem Trocknen durch Waschen mit Ligroin gereinigt wird. Das Phenylhydroxylamin löst sich in etwa 10 Theilen heissen und 50 Theilen kalten Wassers, sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und heissem Benzol, weniger in kaltem Benzol, sehr wenig in kaltem Ligroin. Es wird zweckmässig aus Benzol umkrystallisirt und mit Ligroin gewaschen. Sehr gut erhält man die Verbindung auch ganz rein durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, (Schmp. 81—82°), aber man hat grosse Verluste, da die Lösung zunächst übersättigt bleibt, und sich bei längerem Stehen zersetzt. Die Zersetzung des Phenylhydroxylamins in wässriger Lösung wird durch Alkalien sehr beschleunigt, durch Zusatz von Säuren verzögert. Die Base löst sich leicht und reichlicher als in Wasser in verdünnten Mineralsäuren und in Essigsäure; beim Erwärmen der essigsäuren Lösung auf dem Wasserbade verflüchtigt sich die Essigsäure, beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren tritt, wie auch Bamberger beobachtet hat, die von Gattermann vorausgesagte Umlagerung in das Amidophenol ein. Bei Abwesenheit von Wasser bildet Salzsäuregas ein krystallisirtes Chlorid, das sehr zersetzlich ist und sich schnell tiefroth färbt.

Das Phenylhydroxylamin verbindet sich leicht und glatt mit Aldehyden (Benzaldehyd, Formaldehyd), mit Phenylsenföl, lässt sich nach

dem Schotten-Baumann'schen Verfahren in eine Benzoylverbindung, Urethan etc. überführen, wobei man zweckmässig statt mit freiem Alkali mit der äquivalenten Menge Bicarbonat arbeitet, giebt in absolut-alkoholischer Lösung mit Natriumalkohol und Jodäthyl Aethyl-derivato, vereinigt sich in wässriger Lösung mit Diazobenzol zu einer in Wasser unlöslichen Verbindung, liefert mit salpetriger Säure eine schwerlösliche Nitrosoverbindung etc. Concentrirte Schwefelsäure löst Phenylhydroxylamin mit tiefblauer Farbe.

Ueber die angeführten Reactionen und Verbindungen, ferner über die Condensation mit Aminen und Phenolen unter dem Einfluss von Chlorzink und wässrigen Mineralsäuren soll nach dem Abschluss der Versuche im Zusammenhang berichtet werden. Nur die vorher erwähnte Nitrosoverbindung sei noch kurz beschrieben, da Bamberger in einer Abhandlung im letzt erschienenen Heft der Berichte diese Verbindung mit einem Fragezeichen als vermuthliches Zwischenproduct bei der Zerlegung des Diazobenzolbromids durch Alkalien und Quelle des Nitrosobenzols erwähnt und meine Beobachtungen diese Auffassung bestätigen.

Nitrosophenylhydroxylamin,  $C_6H_5N(OH) \cdot NO$ .

5 g Phenylhydroxylamin werden in etwas weniger als der äquivalenten Menge  $\frac{1}{4}$  normaler Schwefelsäure gelöst und mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Natriumnitritlösung versetzt. Sofort trübt sich die Flüssigkeit und erstarrt zu einem Brei feiner weisser Nadeln. Dieselben werden vor der Pumpe abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Verbindung ist sofort rein und zeigt die erwartete Zusammensetzung; es werden etwa  $\frac{2}{3}$  der berechneten Menge erhalten.

Analyse: Ber. Procente: N 20.3.

Gef. » » 20.5.

Das Nitrosophenylhydroxylamin schmilzt bei  $58-59^\circ$  ohne Zersetzung, zersetzt sich bei etwa  $75^\circ$  ohne zu verpuffen, ist sehr wenig löslich in Wasser, leicht in den üblichen organischen Solventien; es ist eine kräftige Säure, die sich sehr leicht in Alkalien löst, unter Benutzung von Phenolphthaleïn scharf titirt werden kann, beim Erwärmen Kohlensäure aus Sodalösung austreibt, und ein bei Wasserbadtemperatur beständiges Ammoniaksalz bildet. Silbernitrat und Chlorbaryum erzeugen in der Lösung des Ammoniaksalzes weisse Niederschläge der bezüglichen Salze.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N(OAg)NO$ .

Procente: Ag 44.1.

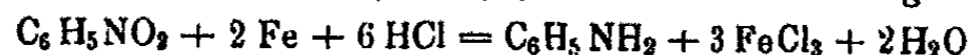
Gef. » » 44.2.

Wässrige Mineralsäuren spalten bereits in der Kälte langsam salpetrige Säure ab, beim Erwärmen tritt eine kräftige Reaction ein und es destilliren reichliche Mengen Nitrosobenzol über. Ausserordent-

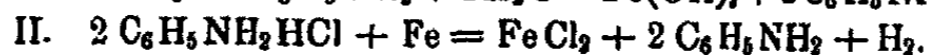
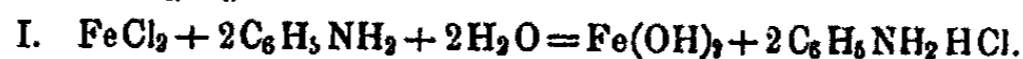
lich beständig dagegen ist die Verbindung in alkalischer Lösung. 1 g Substanz wurde in dem doppelten Aequivalent Normalnatronlauge gelöst, über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur belassen, dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, bis zur sauren Reaction gegen Lakmus mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, von einigen Flocken abfiltrirt und wieder mit Schwefelsäure versetzt, bis Congopapier eben blau gefärbt wurde. Dabei schied sich sofort fast die Gesamtmenge der angewandten Substanz unverändert und ganz rein (Schmp. 59°) wieder ab. Nachdem ich die citirte Arbeit von Bamberger gelesen hatte, habe ich den Versuch noch ein Mal wiederholt und durch Ausschütteln des Filtrates mit Aether besonders auf Diazobenzolsäure geprüft; es wurde jedoch nur eine kleine Menge minder reiner unveränderter Substanz erhalten. Eine Umlagerung des Nitrosophenylhydroxylamins in Diazobenzolsäure in alkalischer Lösung findet also nicht statt und es scheint demnach, dass bei der Zerlegung des Diazobenzolbromids durch Alkali die beiden von Bamberger in Betracht gezogenen Reactionen, also die Bildung von Nitrosophenylhydroxylamin, aus dem mit Säuren Nitrosobenzol entsteht, und die Zerlegung in Diazobenzolchlorid und NaOBr als Quelle der Diazobenzolsäure, nebeneinander verlaufen.

#### Reduction mittels Eisen.

Es wurde versucht, bei der Darstellung des Phenylhydroxylamins den Zinkstaub durch feingepulvertes Eisen zu zersetzen. In heissem Wasser oder 60 procentigem Alkohol und unter Anwendung von 10 pCt. Chlorcalcium (oder  $MgCl_2$  etc.) auf Nitrobenzol trat auch mit Eisenpulver lebhafte Reaction ein und das Metall hatte sich in kurzer Zeit in ein feines rothes Pulver verwandelt. Die Lösung aber enthielt statt des Phenylhydroxylamins, das sich lediglich zu Beginn findet, nur Anilin. Diese Beobachtung ist geeignet, neues Licht auf den Vorgang bei der technischen Anilingewinnung mittels Eisen und Salzsäure zu werfen. Im Grossbetriebe wird bekanntlich nur ein verschwindend kleiner Theil (etwa  $\frac{1}{40}$ ) der nach der Gleichung:

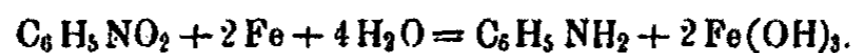


erforderlichen Salzsäuremenge wirklich gebraucht. Eine Erklärung dieses wichtigen Momentes ist bisher nicht gegeben; Muspratt's Technisch-chemisches Handbuch (1888), I, S. 942 führt vermuthungsweise die folgenden Reaktionsgleichungen an, welche der experimentellen Bestätigung bedürften:



Diese Gleichungen nun können den wirklichen Vorgang unmöglich wiedergeben; denn wie der Versuch zeigt, werden Eisenoxydul-

salze überhaupt nicht durch Anilin gefällt, was Gleichung I voraussetzt. Die einfache Erklärung des Reactionsverlaufes ist die vielmehr folgende: Zunächst bildet sich aus Eisen und Salzsäure Eisenchlorür, wobei der nascirende Wasserstoff die entsprechende Menge Nitrobenzol zu Anilin reducirt. Dann aber wirken bei Gegenwart des so gebildeten Eisenchlorürs Eisen, Wasser und Nitrobenzol leicht und glatt direct auf einander ein entsprechend der Gleichung:



Diese Reaction, die an sich nur bei andauernder Wärmezuführung und auch dann sehr träge verläuft, wird beschleunigt und erleichtert, indem das Eisenchlorür sich mit dem gebildeten Eisenhydroxyd zu basischem Salz verbindet und so, analog einer Säure wirkend, die Reactionsenergie vermehrt. Dass dem so ist, zeigt der oben angeführte Versuch, wonach das Eisenchlorür ohne Aenderung der Wirkung durch Chlorcalcium und sonstige Salze ersetzt werden kann, für die eine andere Erklärung ihrer Wirkungsweise ganz ausgeschlossen ist. Die unlöslichen basischen Eisensalze sind ausserordentlich hochbasisch, also ist dementsprechend nur wenig Eisenchlorür etc. erforderlich, um grosse Mengen Eisenhydroxyd zu binden.

Da die im Laboratorium üblichen Reductionsverfahren alle auf Auflösung von Metall in Säure oder Alkali beruhen und diese Auflösung an sich Wasserstoff entwickelt, sind wir im Allgemeinen gewöhnt, im nascirenden Wasserstoff das eigentlich Wirksame bei der Reduction zu sehen. Das neue Reductionsverfahren, das zum Phenylhydroxylamin geführt hat und der analog aufzufassende Anilinprocess der Technik sind Beispiele dafür, dass auch auf nassem Wege feinvertheiltes Metall durch Uebergang in Hydroxyd bezw. basisches Salz unmittelbar reducirend wirken kann. Diese Reduction in neutraler Lösung aber gestattet nicht nur die Gewinnung gegen Säure und Alkali empfindlicher Reductionsproducte, sondern ist auch an sich ein überaus bequemes Arbeitsverfahren. Das angewandte Metall bleibt ganz unlöslich zurück, von dem zugesetzten Salz werden etwa  $\frac{1}{5}$  gebunden und man erhält so durch Absaugen direct eine fast reine Lösung des Reductionsproductes. Es würde mich freuen, wenn einer oder der andere Fachgenosse Gelegenheit hätte, von der Methode Gebrauch zu machen; ich beabsichtige selbst einige Nitrosoverbindungen, die die Gruppe Stickoxyd am Stickstoff haben, auf ihre Reducirbarkeit nach diesem Verfahren zu prüfen und möchte bitten, mir dies für einige Zeit überlassen zu wollen.

Berlin. II. Chem. Universitätslaboratorium.

268. K. Lagodzinski: Ueber  $\beta$ -Anthrachinon.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. Mai).

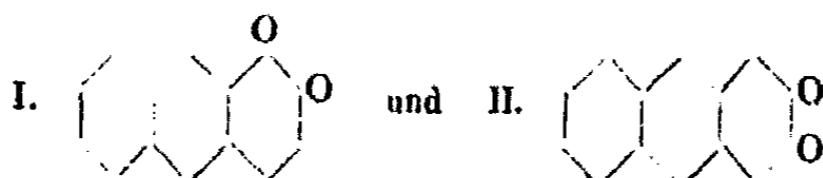
Unter den Derivaten der Anthracenreihe fehlen bis jetzt diejenigen Chinone, die sich theoretisch aus einem der beiden Seitenringe ableiten lassen. Diese im ersten Augenblick auffallende Erscheinung, dass bei den zahlreichen Oxydationsversuchen in der Anthracenreihe nur die Derivate des gewöhnlichen Anthrachinons erhalten wurden, könnte vielleicht durch die eigenthümliche symmetrische Stellung, welche die beiden mittelständigen Kohlenstoffatome im Anthracen einnehmen, eine Erklärung finden. Ausgehend von dem Gedanken, dass die Analogie zwischen der Constitution des 2-Naphtols und des 2-Oxyanthracens ( $\beta$ -Anthrols) in einer Analogie der Reactionen beider Körper ihren Ausdruck finden müsste, habe ich mir die Aufgabe gestellt, das 2-Oxyanthracen auf ähnliche Weise in ein Anthrachinon überzuführen, wie das 2-Naphtol in 1.2-Naphtochinon verwandelt werden kann. Und in der That ist es mir gelungen, auf dem ange deuteten Wege ein neues Anthrachinon zu gewinnen, dessen Darstellung vorläufig nur kurz beschrieben werden mag.

Beim Erhitzen von 2-Oxyanthracen in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge von Natriumnitrit und Chlorzink scheidet sich das schwerlösliche, rothbraun gefärbte Zinksalz des noch unbekanntes Nitrosooxyanthracens aus. Durch Digeriren mit warmer Natronlauge wurde dasselbe in das bräunlichgrüne Natronsalz des Nitrosooxyanthracens übergeführt, aus welchem durch Säuren das freie Nitrosooxyanthracen in Form eines braunen Niederschlags gewonnen wurde. Behandelt man letzteres mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, so tritt von selbst Erwärmung ein, und an Stelle des braun gefärbten Nitrosooxyanthracens bildet sich das schwerlösliche Zinndoppelsalz des salzsauren Amidooxyanthracens. Durch Eliminirung des Zinns aus dem Zinndoppelsalz mittels Schwefelwasserstoff scheidet sich das salzsaure Amidooxyanthracen in Gestalt von feinen, verfilzten Nadeln aus, die an der Luft keine Veränderung erleiden. Wird nun letzteres in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure oxydirt, so fällt das gesuchte Anthrachinon in schönen orangegelben Nadelchen aus, die in Wasser fast unlöslich sind und sich aus Benzol-Ligroinmischung umkrystallisiren lassen.

Das neue Anthrachinon schmilzt unter Schwarzfärbung und Zersetzung bei ca. 180°. Die Analyse ergab mit der Formel,  $C_{14}H_8O_2$ , übereinstimmende Werthe.

Mit Phenylendiamin reagirt es mit grösster Leichtigkeit unter Bildung eines hellgelb gefärbten Azins, welches die charakteristischen Säurereactionen mit aller Schärfe und Schönheit wiedergab.

Die glatte Bildung eines Azins spricht mit Sicherheit dafür, dass in dem neuen Anthrachinon ein Orthoderivat vorliegt. Da aber vom 2-Oxyanthracen theoretisch sich zwei isomere Orthochinone, im Sinne der nachstehenden Formeln:



ableiten lassen, so bleibt es noch zu ermitteln, ob das neue Anthrachinon, welches ich vorläufig als  $\beta$ -Anthrachinon bezeichnen möchte, als 1.2-Anthrachinon (I) oder als 2.3-Anthrachinon (II) aufzufassen ist. Wegen der grossen Analogie, welche das  $\beta$ -Anthrachinon mit dem 1.2-Naphtochinon zeigt, scheint mir die erstere Auffassung desselben als die wahrscheinlichere.

Eine ausführlichere Mittheilung über die Darstellung und das Verhalten des neuen Chinons behalte ich mir für eine spätere Abhandlung vor.

Genf, Universitätslaboratorium.

269. Ossian Aschan: Ueber die Campherformel von Bredt.  
(Eingegangen am 1. Juni.)

Vor einiger Zeit hat J. Bredt<sup>1)</sup> neue Formeln für Campher und seine Derivate aufgestellt, die wohl den meisten früher vorgeschlagenen insoweit vorzuziehen sind, dass sie auf die Ergebnisse der neuesten Arbeiten in der Campherreihe Rücksicht nehmen. Unter diesen sind vor Allem zu nennen die Untersuchung von Königs<sup>2)</sup> über die Entstehung von Trimethylbernsteinsäure bei der Oxydation der Camphersäure mit Chromsäure, sowie die von Bredt<sup>3)</sup> über die Bildung desselben Körpers bei trockner Destillation der Camphoronsäure. Da der Uebergang des Camphers in Camphersäure und jener der Camphersäure in Trimethylbernsteinsäure nach Königs schon bei der Siedetemperatur des Wassers stattfindet, wobei Umlagerungen kaum möglich erscheinen, so ist dieser Nachweis, dass jene Derivate des Camphers die der Molekel der Trimethylbernsteinsäure zu Grunde liegende Kohlenstoffkette enthalten, von der allergrössten Wichtigkeit in Bezug auf die Schlüsse, betreffend die Structur des Camphers selbst. Ich schliesse mich nämlich unbe-

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1893, 76; diese Berichte 26, 3047.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2337. <sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 3047.

dingt der von Brühl<sup>1)</sup> angedeuteten Ansicht an, dass die vielen Umwandlungen des Camphers, der Camphersäure u. a. Campherderivate, die bei höherer Temperatur und unter Eingriff kräftig wirkender Reagentien sich vollziehen, weshalb diese Umsetzungen auch zu verschiedenartigen Verbindungen der aromatischen, bezw. hydroaromatischen Reihe führen, sehr wenig dazu beitragen, eine richtige Vorstellung über die Constitution des Ausgangsmaterials zu geben. Die vielen Campherformeln, welche auf Grund derartiger, schwierig kontrollirbarer Reactionen aufgestellt worden, sind in Folge dessen weniger zuverlässig. Indess ist die neue Bredt'sche Formel, obwohl nicht immer in ungezwungener Weise, auch mit mehreren Reactionen dieser Art vereinbar.

Während einer längeren Untersuchung über die optisch und geometrisch isomeren Camphersäuren, über deren Ergebnisse ich demnächst berichten will, habe ich mir, der theoretischen Folgerungen wegen, auch eine Vorstellung über die relative Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Camphersäure- resp. Campherformeln zu verschaffen versucht. Besonders interessirte mich, aus den oben angegebenen Gründen, hierbei die letzte Bredt'sche Formel, und es wurden deshalb einige Versuche angestellt, um sie einer Prüfung zu unterziehen. Ich bin dabei zu der Ansicht gekommen, dass diese Formel noch nicht den definitiven Ausdruck für die Constitution des Camphers darstellt, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich, die ich schon jetzt publicire, um womöglich zu einer weiteren, aufklärenden Discussion Anlass zu geben.

Bei einer früheren Gelegenheit<sup>2)</sup> habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass es nicht gelingt, Bromwasserstoff aus dem Bromcamphersäureanhydrid abzuspalten, unter Bildung einer ungesättigten Säure, resp. deren Anhydrid. Wie auch die gleichzeitig erschienenen Mittheilungen von Rupe und Maull<sup>3)</sup>, sowie von Auwers und Schnell<sup>4)</sup> ergaben, erhält man aus diesem Körper bei der Einwirkung verschiedener Reagentien Derivate der Camphansäure, mit Anilin das Anilid, mit Alkohol den Aethylester, wie Auwers und Schnell (l. c.) nachgewiesen haben; mit alkoholischem Kali entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur die freie Camphansäure, ebenso entsteht sie beim Kochen des Bromcamphersäureanhydrids mit essigsaurem Kali in Eisessiglösung u. s. w. Das Bromcamphersäureanhydrid verhält sich also, was die Beweglichkeit des Bromatoms und die Natur der entstehenden Producte betrifft, fast wie das unbekante Säurebromid der Camphansäure. Dieses Ergebniss lässt sich nun, wie Auwers und Schnell ausgesprochen haben, bei der Anwendung der ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2090, 2093.

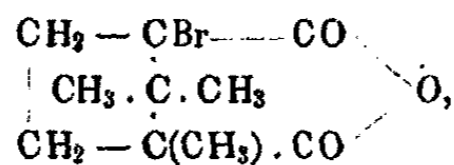
<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte 26, 1841.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 1200.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 1517.

nannten Reaction darauf zurückzuführen, dass der Anhydridring zuerst unter Addition aufgespalten wird und das freie Carboxyl nachher unter Lactonbildung auf das Bromatom einwirkt; man kann sich wohl denken, dass eine derartige Reaction wegen der grossen Neigung zur Lactonbildung bevorzugt sei, weshalb die gewünschte Bromwasserstoffabspaltung, unter Bildung einer Aethylenbindung, nicht eintreten kann. Es giebt aber ein für Halogenwasserstoffentziehung sehr anwendbares Reagenz, das sich additionell an den Anhydridring nicht anlagern kann und deshalb zur Darstellung einer ungesättigten Verbindung aus dem Bromcamphersäureanhydrid geeignet sein musste, wenn überhaupt die Bedingungen für eine derartige Reaction in dem gegebenen Falle vorhanden wären, nämlich das Chinolin, welches zuerst von Baeyer<sup>1)</sup> empfohlen und nachher von ihm und Anderen mit Erfolg angewandt wurde. Es tritt aber auch mit Chinolin die gewünschte Reaction nicht ein. Beim kürzeren Kochen bleibt, wie ich nachgewiesen habe, das bromirte Anhydrid intact; sogar bei 48stündigem Kochen erhielt Maull<sup>2)</sup>, der den Versuch mit grösseren Mengen ausführte, blos Spuren von einer ungesättigten Verbindung.

Betrachtet man die folgende Formel des Bromcamphersäureanhydrids, die aus der Campherformel von Bredt abgeleitet ist,



so erscheint eine Abspaltung von Bromwasserstoff aus demselben nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrscheinlich wegen der benachbarten Methylengruppe links oben in der Formel. Maull<sup>3)</sup> hat das negative Resultat damit zu erklären versucht, dass das Bromatom an einem tertiären Kohlenstoffatom sitzt, wie etwa im Brombenzol, was mir nicht statthaft scheint. Eine benzolartige Bindung ist in Bromcamphersäureanhydrids nicht vorhanden, und gerade in der alicyclischen Reihe lehrt die Erfahrung, dass tertiär gebundene Bromatome mit benachbarten Wasserstoffatomen sogar sehr leicht aus ähnlich zusammengesetzten Verbindungen austreten. So hat v. Baeyer<sup>4)</sup> aus den beiden  $\alpha$ -dibromirten Hexahydroterephthalsäuren die 1.3-Dihydroterephthalsäure schon durch die Einwirkung von alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur und kurzes nachheriges Kochen erhalten. Die  $\alpha$ -Bromhexahydrobenzoësäure unterliegt, wie ich gefunden habe<sup>5)</sup>, ebenfalls derselben Reaction, zum grössten Theil schon bei Zimmer-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1840.

<sup>2)</sup> Inaug. Diss. München 1893, 60.

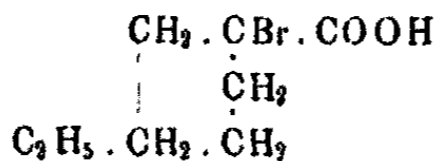
<sup>3)</sup> loc. cit. S. 25.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 245, 176 und 178.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 271, 267.



wärme. In der schönen Arbeit über die Constitution und Reduction der *p*-Methyldihydrobenzoësäure haben neulich Einhorn und Willstätter constatirt, dass die Bromwasserstoffentziehung aus der  $\alpha$ -Bromhexahydro-*p*-toluylsäure sehr leicht zu bewirken ist, und zwar beim kurzen Kochen mit Chinolin<sup>1)</sup>. Das Gleiche gelingt mit Leichtigkeit aus der  $\alpha$ -Bromäthylcyclopentancarbonsäure<sup>2)</sup>, welche ebenfalls das Bromatom an einem tertiären Kohlenstoffatom gebunden enthält. Diese Säure



ist besonders dem Bromcamphersäureanhydrid nach der Bredt'schen Auffassung an die Seite zu stellen, weil sie wie dieses einen Fünfring enthält.

Wie die angeführten Beispiele zeigen, ist die Bromwasserstoffentziehung aus ringförmigen Gebilden, welche das Brom tertiär gebunden enthalten, überhaupt mit keinerlei Schwierigkeiten verknüpft. Hierzu ist noch, betreffend das Bromcamphersäureanhydrid selbst, hinzuzufügen, dass das Bromatom in demselben äusserst leicht abspaltbar ist, wie schon oben hervorgehoben, sobald demselben die Gelegenheit zur Camphansäurebildung geboten wird. Es muss also eine andere Ursache für seine Unfähigkeit, Bromwasserstoff abzuspalten, vorhanden sein. Am einfachsten lässt sich das Ergebniss so erklären, dass sich das Bromatom an einem Kohlenstoffatom befindet, dessen benachbarte Atome an der Kette keinen Wasserstoff enthalten, z. B. in einer Methylgruppe oder einem Rest  $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , die mit tertiär gebundenem Kohlenstoff vereinigt sind, oder aber an einem Kohlenstoff, welcher zwischen zwei tertiären Atomen gleicher Art liegt. Jedenfalls giebt die Bredt'sche Formel keinen Aufschluss über das auffallende Intactbleiben des Bromcamphersäureanhydrids beim Kochen mit Chinolin, und sie ist demnach in dieser Hinsicht noch einer Verbesserung fähig.

Ich bin noch von einer anderen Seite der Frage, ob nach der Formel von Bredt die Annahme eines  $\alpha$ -Wasserstoffatoms in der Camphersäure wahrscheinlich wäre, näher getreten, und zwar von dem Bromcampher ausgehend. Bevor ich zur Besprechung der Versuche übergehe, seien einige Betrachtungen über die Constitution der letztgenannten Verbindung vorausgeschickt.

Die von R. Schiff<sup>3)</sup> früher angenommene Constitution des Bromcamphers,  $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{COBr} \end{array}$ , erscheint zur Zeit ziemlich unwahrscheinlich, da sie eine grosse Labilität, entsprechend der grösseren

<sup>1)</sup> R. Willstätter, Inaug.-Dissertation, München 1894, S. 110.

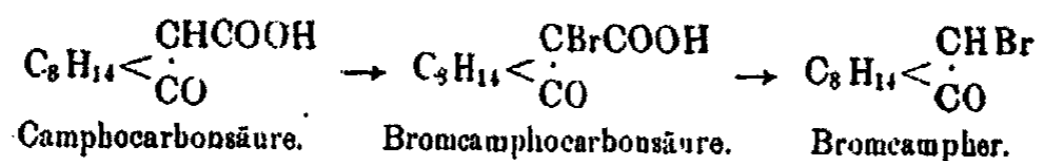
<sup>2)</sup> loc. cit. S. 98.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 13, 1407; 14, 1377.

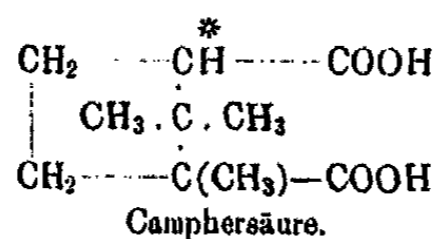
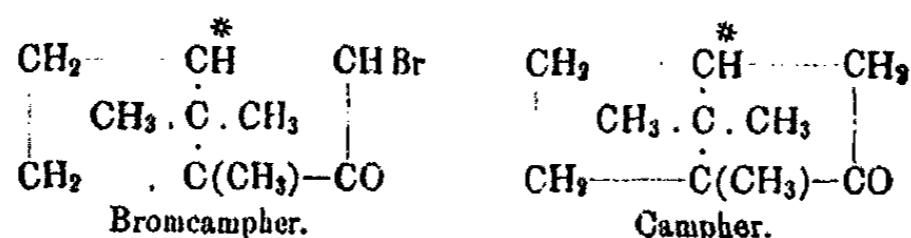
bei dieser Atomanordnung herrschenden Spannung, bei den betreffenden Körpern voraussetzt, während der Bromcampher in der That sehr beständig ist. Viel besser entspricht sein Verhalten der später

von Marsh<sup>1)</sup> angenommenen Lagerung  $C_8H_{14} < \begin{matrix} CHBr \\ \cdot \\ CO \end{matrix}$ . Jedenfalls

ist das Bromatom im Bromcampher an einem von den beiden, ursprünglich im Campher befindlichen Kohlenstoffatomen vorhanden, welche bei der Oxydation des letztgenannten in Carboxyle übergehen, denn auch der Bromcampher liefert glatt Camphersäure<sup>2)</sup> bei der Oxydation. Die Auffassung desselben als bromirtes Keton gewinnt eine weitere Stütze in der Thatsache, dass ein mit dem gewöhnlichen in jeder Hinsicht identischer Bromcampher bei der Kohlendioxyd-  
abspaltung aus Bromcamphocarbonsäure entsteht, wie es Silva<sup>3)</sup> zuerst angegeben hat und ich jetzt mit reinerem Material constatirt habe. Die Bromcamphocarbonsäure entsteht ihrerseits ausserordentlich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur aus der Camphocarbonsäure, was ihrer von Brühl<sup>4)</sup> nachgewiesenen Constitution als  $\beta$ -Keton-säure durchaus entspricht:



Nach der Bredt'schen Anschauung steht der Bromcampher demnach zu dem Campher und der Camphersäure in folgender Beziehung.



Das  $\alpha$ -Wasserstoffatom der Camphersäure, in den Formeln mit einem Stern bezeichnet, ist wie ersichtlich sowohl im Campher, wie auch im Bromcampher vorhanden. In der letztgenannten Verbindung ist jenes Atom dem Bromatom benachbart und musste deshalb bei geeigneter Einwirkung mit diesem als Bromwasserstoff austreten. Auch diese Reaction gelingt aber in keiner Weise.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 57, 831.

<sup>2)</sup> Balbiano, Gazz. chim. 17, 240.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 6, 1092.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 3382.

Schon die älteren Angaben über die Einwirkung Halogenwasserstoff abspaltender Mittel auf den Bromcampher lassen vermuthen, dass die Möglichkeit zu einer Bromwasserstoffentziehung nicht vorhanden wäre. R. Schiff<sup>1)</sup> hat nämlich beobachtet, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Kali statt der normalen Reaction eine bei Halogenverbindungen sehr selten beobachtete Umsetzung erfolgt. Das Bromatom wird sogar sehr leicht herausgenommen, es entsteht aber unter Reduction der gewöhnliche Campher. Ich habe nun gefunden, dass der Bromcampher stundenlang mit Anilin oder Chinolin gekocht werden kann, ohne dass Bromwasserstoff austritt, mit Ausnahme sehr kleiner Mengen, die einer unbedeutenden Verharzung des Materials ihren Ursprung verdanken. In beiden Fällen erhielt ich den Bromcampher mit seinem Schmelzpunkt und ursprünglichen Polarisationsvermögen unverändert zurück.

Auch dieses Ergebniss spricht dafür, dass das fragliche Wasserstoffatom auch im Bromcampher, somit auch im Campher und in der Camphersäure, nicht vorhanden ist. Eine Annahme, dass dieser Wasserstoff wegen seiner Bindungsart an einem tertiären Kohlenstoffatome mit benachbartem Halogen nicht austreten könnte, erscheint auch hier nicht zutreffend, nach allem was über gesättigte Verbindungen, besonders der aliphatischen Reihe, bekannt ist. Es wurde, um ein Beispiel zu geben, von Sokolow<sup>2)</sup> nachgewiesen, dass die tertiär gebauten Halogenverbindungen  $R_2CHCH_2J$  viel leichter Halogenwasserstoff abspalten, als diejenigen der Formel  $RCH_2CH_2J$ . Auch die Bildung von  $\beta$ -Dimethylacrylsäure,  $(CH_3)_2C:CHCOOH$ , aus  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureester,  $(CH_3)_2CHCHBrCOOR$ , bei der Einwirkung von Natriumalkoholat<sup>3)</sup> zeigt u. A., dass der am tertiär gebundenen Kohlenstoffatome befindliche Wasserstoff ohne Schwierigkeit austritt. Auch in der Terpenreihe fehlt es nicht an ähnlichen Beispielen.

Es könnte vielleicht scheinen, als ob das Vorhandensein des fraglichen Wasserstoffatoms nebensächlicher Natur wäre; indess ist zu bemerken, dass das Fehlen dieses Atomes in der Bredt'schen Formel zu der Annahme anderer Lagerungsverhältnisse nöthigt. So ist Bredt's Auffassung über die Camphersäure als ringsubstituirte Glutarsäure, über die Structur der Camphansäure und über viele Umsetzungen in der Campherreihe mit dieser Annahme eng verbunden.

Je eingehender man die Wahrscheinlichkeit der vielen vorgeschlagenen Campherformeln studirt, desto eher wird man, wie ich glaube, zu der Ueberzeugung gelangen, dass keine von ihnen den

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 1407; 14, 1377.

<sup>2)</sup> Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. 19, 204.

<sup>3)</sup> Duvillier, Ann. Chim. Phys. (5) 19, 428.

richtigen Ausdruck für die Structur dieses räthselhaften Körpers darstellt. Bei dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse über die dem Campher nahestehenden Körperklassen, die Polymethylene, und vor Allem über die Constitution der verwandten Terpene, das Pinen und das Camphen, wird es immer eine undankbare Aufgabe sein, eine Campherformel aufzustellen. Demgegenüber gebe ich gern zu, dass die Bredt'sche diesbezügliche Auffassung mit vielen Reactionen des Camphers am besten übereinstimmt.

1. Darstellung der angewandten Bromcamphocarbonsäure. Da die von Silva<sup>1)</sup> angegebene Methode, Brom auf trockene Camphocarbonsäure unter gleichzeitiger Kühlung einwirken zu lassen, zu einem unreinen Product führt, weil sie schwer zu mässigen ist, habe ich die reine Säure, welche nach der vorzüglichen Methode von Brühl<sup>2)</sup> dargestellt wurde, in der nöthigen Menge Eisessig in der Kälte aufgelöst, etwas mehr als die berechnete Quantität (1 Mol.) Brom auf einmal zugegeben und bei Zimmerwärme stehen gelassen, bis Entfärbung (nach ca. 24 Stunden) eintrat. Das Product fiel bei Zusatz von Wasser schneeweiss in Krystallen aus und wurde durch Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt. Schmelzpunkt 112—113° (nach Silva 109—110°). Auch kann die Substanz in der Weise dargestellt werden, dass die Camphocarbonsäure in Soda aufgelöst und ein Ueberschuss von Brom zugesetzt wird, doch ist die andere Methode vortheilhafter.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{15}BrO_3$ .

Procente: Br 29.03.

Gef. „ „ 28.81.

Ueberführung der Bromcamphocarbonsäure in Bromcampher. Um eine Umlagerung des Productes möglichst zu vermeiden, wurde die Spaltung bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt, und zwar durch Auflösen der Bromcamphocarbonsäure in überschüssiger etwa 8 proc. alkoholischer Kalilauge. Nach Stehen über Nacht hatten sich grosse Prismen ausgeschieden, die aus lauwarmem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 76° und bei 20° in zehnpromcentiger absolut-alkoholischer Lösung die specifische Drehung  $[\alpha]_D = +140.50^3)$  zeigten. Für die letztgenannte Constante giebt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 6, 1092.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3382.

<sup>3)</sup> Leider stand mir für diese Bestimmungen nur ein Soleil'sches Saccharimeter von Schmidt & Haensch in Berlin zur Verfügung. Das Instrument war ganz neu und für seinen eigentlichen Zweck ganz vorzüglich, zeigte aber für stärker drehende Lösungen nicht die gleichen Auslöschungsfarben, sodass eine genaue Ablesung unmöglich war. Immerhin lassen die Zahlen keinen Zweifel über das übereinstimmende Drehungsvermögen der verschiedenartig dargestellten Präparate.

Montgolfier  $[\alpha]_D = +139^\circ$ , Marsch und Cousins  $[\alpha]_D = +132^\circ$ .  
 Ein zum Vergleich durch Einwirkung von Brom in Chloroformlösung  
 aus Campher dargestelltes Präparat zeigte  $[\alpha]_D = +143.7^\circ$ . Das aus  
 Bromcamphocarbonsäure erhaltene Präparat wurde analysirt:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{15}OBr$ .

Procente: Br 34.63.

Gef. » » 34.46.

Hiernach ist die Identität der beiden Bromcampher bewiesen.

Einwirkung von Anilin. 10 g Bromcampher (aus Campher  
 dargestellt wurde mit 20 g Anilin 1 Stunde gekocht. Nach dem Aus-  
 fällen mit verdünnter Salpetersäure, welche nachher mit Silbernitrat nur  
 eine kaum wahrnehmbare Trübung zeigte, und Umkrystallisiren aus  
 Alkohol zeigte sich der Bromcampher unverändert. Schmelzpunkt  
 $76^\circ$ .  $[\alpha]_D = +140.6^\circ$ . 10 procentige Lösung in absolutem Alkohol  
 bei  $20^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{15}BrO$ .

Procente: Br 34.63.

Gef. » » 34.50.

Ein  $2\frac{1}{2}$  stündiges Kochen führte nur eine beginnende Verhar-  
 zung herbei, sonst blieb der Bromcampher unverändert.

Einwirkung von Chinolin. Der Versuch wurde ganz wie  
 der entsprechende mit Anilin ausgeführt. Das Resultat blieb dasselbe,  
 nur war die Harzbildung wegen des weit höheren Siedepunktes deut-  
 licher wahrnehmbar, obwohl nicht bedeutend. Schmelzpunkt des  
 zurückgehaltenen Bromcamphers  $76^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +139.7^\circ$  (bei  $20^\circ$  in  
 10 procentiger absolut alkoholischer Lösung).

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{15}BrO$ .

Procente: Br 34.63.

Gef. » » 34.40.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

270. Ossian Aschan: Ueber die Bildung des Campherchinons  
 bei der Oxydation der Camphocarbonsäure mit Kaliumper-  
 manganat.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Für die Constitutionsfrage der Bromcamphocarbonsäure und des  
 daraus entstandenen Bromcamphers (siehe die vorige Mittheilung) war  
 es nicht unwichtig, die Baeyer'sche Kaliumpermanganatprobe, welche  
 bekanntlich das Vorhandensein einer doppelten Bindung scharf an-  
 zeigt, mit der genannten Säure und der Camphocarbonsäure selbst

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. [5], 14, 110.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 59, 969.

anzustellen. Beide Säuren erwiesen sich, in Soda aufgelöst, gegen Kaliumpermanganat beständig, was als eine weitere Stütze für ihre gesättigte Natur mitgetheilt werden mag.

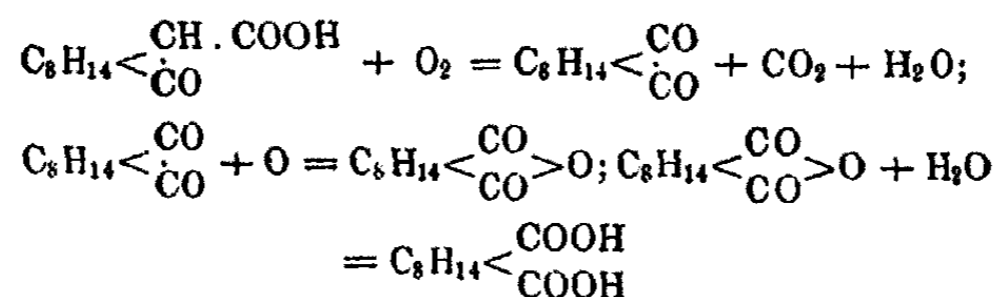
In einer Hinsicht zeigten sich die genannten Verbindungen hierbei verschieden. Während die Bromcamphocarbonsäure die Farbe des Kaliumpermanganats auch nach längerem Stehen nicht zerstörte und die Entfärbung selbst beim Kochen nur allmählich eintrat, wirkt das Agens schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Camphocarbonsäure ein. Eine Lösung der Säure, mit gesättigter Kaliumpermanganatlösung im Ueberschuss versetzt, entfärbte sich in der Regel nach 2 bis 3 Stunden. Als ich diesen Versuch anstellte, bemerkte ich, dass mit dem Mangandioxyd eine kleine Menge eines krystallinischen Körpers ausfiel, der später als Campherchinon erkannt wurde. Da der Mechanismus dieser Reaction einiges Licht über den wahrscheinlichen Vorgang bei der Verwandlung des Camphers in Camphersäure zu verbreiten scheint, erlaube ich mir, die Details einiger Versuche, die ich hierüber angestellt habe, mitzutheilen.

Zuerst liess ich auf 10 g Camphocarbonsäure eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von 10.9 g Kaliumpermanganat (entsprechend 2 M. Sauerstoff) einwirken und zwar bei ca. 60—70°, weil die in der Kälte entstehende Ausbeute anscheinend geringer war. Die Entfärbung trat etwa nach einer halben Stunde ein. Beim Absaugen der warmen Flüssigkeit an der Pumpe krystallisirte ein Theil des Chinons aus dem gelb gefärbten Filtrate aus, während ein anderer Theil bei dem Braunstein auf dem Filtrum blieb und durch Auskochen mit Alkohol aufgenommen werden konnte. Aus dem Filtrate wurde der aufgelöste Theil mit Aether entfernt. Somit erhielt ich etwa 25 pCt. von der angewandten Menge Camphocarbonsäure an rohem Chinon. Das Filtrat enthält noch eine ziemliche Menge unveränderter Camphocarbonsäure; auch dieser Theil kann durch erneute Einwirkung theilweise in das Chinon, das nur noch in unbedeutender Menge entsteht, verwandelt werden. Schliesslich erhält man eine Lösung, welche nur Camphersäure, und zudem eine nicht unbedeutliche Menge derselben enthält. Ihre Identität wurde durch den Schmelzpunkt (186°) und durch Ueberführen mit Acetylchlorid in das Anhydrid (Schmp. 218—219°) festgestellt.

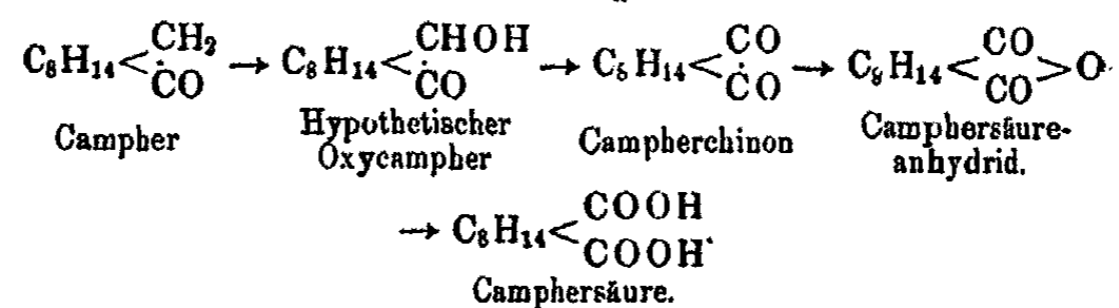
Wie hieraus ersichtlich, geht der grösste Theil der Camphocarbonsäure in Camphersäure über, wie auch zu erwarten, da diese nach Kachler und Spitzer<sup>1)</sup> bei der Oxydation desselben Materials mit Salpetersäure entsteht. Bei der Anwendung von Kaliumpermanganat in der geschilderten Weise kann man aber ihre Entstehung stufenweise verfolgen, nämlich durch das Campherchinon und das Camphersäureanhydrid, welches auch isolirt wurde.

.. <sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie 2, 239.

Beim Umkrystallisiren des rohen Campherchinons aus Alkohol fand ich, dass demselben ein anderer Körper beigemischt ist, welcher schwerer löslich ist und höher schmilzt, als das Chinon; derselbe tritt zuerst in gelben Krystallen auf, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wird er aber fast farblos, zeigt die charakteristische Krystallform des Camphersäureanhydrids, den Schmp. 219—220° und wird von Alkalien leicht in Camphersäure (Schmp. 186°) übergeführt. Wenn das obige Mengenverhältniss für Camphocarbonsäure und Kaliumpermanganat angewandt wird, entsteht das Anhydrid nur in kleiner Menge. Mit mehr Kaliumpermanganat tritt es indees als hauptsächliches Product auf, wie andere Versuche ergaben, während das Chinon unterliegt. Hieraus ist zu schliessen, dass das Camphersäureanhydrid aus dem zuerst gebildeten Chinon entsteht. Jenes geht weiter unter der Einwirkung der alkalischen Lösung in Camphersäure über. Die hierbei verlaufenden Prozesse können demnach in folgender Weise veranschaulicht werden:



Die successive Entstehung des Campherchinons und des Camphersäureanhydrids bei der Oxydation der Camphocarbonsäure, welche den Campherring in seiner ursprünglichen Lagerung enthält, lässt sich als Argument anführen gegen die Campherformeln, z. B. die von Collie<sup>1)</sup>, in denen der Uebergang des Camphers in Camphersäure unter Umlagerung des ganzen Ringsystems angenommen wird. Es ist sogar sehr wahrscheinlich, dass das Campherchinon auch bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure intermediär auftritt, obwohl es niemals wegen seiner grossen Oxydirbarkeit isolirt werden konnte. Da jede Sprengung einer Kohlenstoffkette mit der Anlagerung resp. Bildung von Hydroxylgruppen verbunden ist, lässt sich die Umsetzung ungezwungen in folgende Phasen zerlegen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1114.

Das erhaltene Campherchinon krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Prismen oder platten Nadeln, die den Schmp.  $199^{\circ}$  zeigen. Der Körper ist schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, riecht chinonartig und geht sehr leicht mit Wasserdämpfen über. Er besitzt demnach alle Eigenschaften, welche seine Entdecker Claisen und Manasse<sup>1)</sup> angegeben haben. Auch die von ihnen erwähnte leichte Oxydirbarkeit zu Camphersäure beim Kochen mit Alkalien habe ich constatirt; sie tritt sogar bei längerem Stehen mit Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur ein.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}O_2$ .

Procente: C 72.29, H 8.43.

Gef. » » 72.00, » 8.32.

Zur Darstellung des Campherchinons eignet sich die Reaction nicht wegen der spärlichen Ausbeute.

Im Interesse der Historik des Camphochinons sei schliesslich noch erwähnt, dass Oddo<sup>2)</sup> diesen Körper bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf Camphocarbonsäure, wobei er aus dem intermediär gebildeten Isonitrosocampher entsteht, erhalten hat.

#### 271. W. A. Noyes und H. H. Ballard: Ueber die Nitrite einiger Amine.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Es scheint durch die Untersuchung der Nitrite einiger Amine der allgemeinen Form  $R_2CHNH_2$  festgestellt zu sein, dass solche Nitrite in kaltem Wasser unzersetzt bleiben, durch Kochen der Lösung aber in die entsprechenden Alkohole oder in ungesättigte Kohlenwasserstoffe übergehen<sup>3)</sup>.

Die Nitrite der »alicyclischen« Amine sind auch viel zersetzlicher in kochendem Wasser, als man früher geglaubt hat. Das Nitrit des Hexamethyldiamins<sup>4)</sup> (1, 4-Diaminocyclohexan) zersetzt sich durch längeres Kochen seiner Lösung unter Bildung von  $\Delta^3$ -Tetrahydroanilin, 1, 4-Aminohydroxycyclohexan und Dihydrobenzol. Das Dihydrobenzol wurde durch den Geruch und durch die Färbung mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol erkannt.

Das Chloroplatinat des  $\Delta^3$ -Tetrahydroanilins scheidet sich aus der Lösung in heissem 90procentigem Alkohol in blasgelben Blättchen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 530; Ann. d. chem. 274, 71.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, Ref. 323.

<sup>3)</sup> Americ. Chem. Journ. 14, 225, und 15, 539.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 22, 2168.



ab. Diese sind in heissem absolutem Alkohol beinahe unlöslich, in Wasser aber sehr leicht löslich. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 210°.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_9NH_2)_2H_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 32.28.

Gef. » » 32.12, 32.23.

Das Chloroplatinat des 1,4-Aminohydroxycyclohexans scheidet sich aus der Lösung in Alkohol in flach citrongelben Tafelchen ab. Es wird von dem Chloroplatinat des Tetrahydroanilins durch Krystallisation aus Alkohol getrennt. Durch kurze Erhitzung bei 135° scheint es in das Chloroplatinat des Tetrahydroanilins überzugehen.

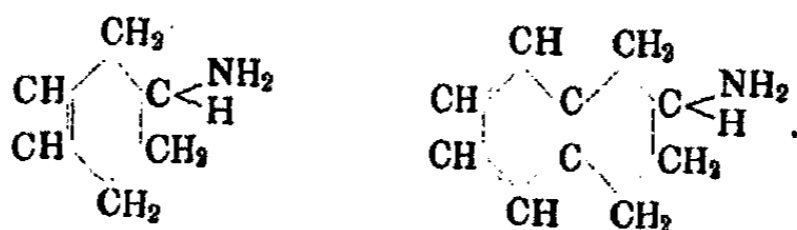
Analyse: Ber. für  $(C_6H_{10}(OH)NH_2)_2H_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 30.47.

Gef. » » 31.04, 30.73, 30.71.

In kochendem Wasser zersetzt sich das Nitrit des  $\beta$ -Tetrahydroanilins, aber viel langsamer, wie das Nitrit des Hexamethylendiamins. In 25 Minuten wurden nur 16 pCt. des Nitrits zersetzt.

Wenn man die Formel von Kekulé für Benzol braucht, so haben  $\beta$ -Tetrahydroanilin und  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamin (»alicyclisch«) ähnliche Structur.



Bamberger und Lodter<sup>1)</sup> glaubten, dass das Nitrit des  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamins sich gar nicht in kochendem Wasser zersetze. Es sagen Bamberger und Müller<sup>2)</sup> auch, dass äquimolekulare Mengen des Chlorids der Base und Natriumnitrit sich nicht zersetzen. Sie sprechen aber doch von einer geringen Harzbildung.

Wir haben die Sache wieder geprüft und finden ein etwas anderes Verhalten. Wir haben das  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamin ganz wie Bamberger und Lodter bereitet. Den Schmelzpunkt des Chlorids finden wir bei 242—243°, etwas höher wie Bamberger und Lodter. Das Nitrit haben wir durch Fällung einer concentrirten Lösung des Chlorids mit Natriumnitrit hergestellt. Von seiner Reinheit haben wir uns durch eine colorimetrische Bestimmung der Salpetrigsäure in dem Salz überzeugt. Der Körper schmilzt bei 137°. Bamberger und Lodter geben einen Schmelzpunkt von etwa 160° an. Sie haben aber ihr Salz durch Fällung einer ätherischen Lösung der Base mit Salpetrigsäure bekommen. Wir finden, dass eine Mischung von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 854.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1116.

3 Theilen des Nitrats der Base mit einem Theil des Nitrits bei etwa 160° schmilzt und glauben daher, sie haben nicht das reine Nitrit, sondern eine Mischung des Nitrits und Nitrats gehabt. Die Analyse des Salzes, welche Bamberger und Lodter gaben, passt besser für Nitrat, welches 13,33 pCt. Stickstoff enthält, als für Nitrit, besonders wenn man es mit den anderen Bestimmungen von Stickstoff, welche in denselben Mittheilungen gegeben werden, vergleicht.

Das reine Nitrat schmilzt bei 215°.

Wenn man eine concentrirte Lösung des Nitrits auf 100° erhitzt, so wird es allmählich zersetzt und während drei Stunden wird etwa die Hälfte des gesammten Stickstoffs des Salzes abgegeben. Eine concentrirte neutrale Lösung des Chlorids und Natriumnitrit zersetzen sich auf dieselbe Weise. Wenn man eine Spur von Natronlauge zusetzt, wird die Zersetzung zwar gehemmt, aber nicht aufgehoben. Schon dann wird während  $7\frac{1}{2}$  Stunden  $\frac{2}{5}$  des gesammten Stickstoffs entwickelt.

Das Verhalten des Nitrits des  $\beta$ -Tetrahydronaphthylamins beim Erhitzen ist daher dem Verhalten des Nitrits des  $\Delta^3$ -Tetrahydroanilins ganz gleich. Wir glauben nicht, dass man auf diese Weise werthvolle Schlüsse mit Bezug auf die wahre Formel des Benzols bekommen kann, aber gewiss ist es, dass diese Verhältnisse nicht zu Gunsten der centrischen Formel dieser Körper sprechen.

Wir haben auch das Chlorid des 2.5. Diaminohexans<sup>1)</sup> bereitet und mit einer Lösung von Natriumnitrit erhitzt. Eine ziemlich rasche Zersetzung findet statt. Es scheint daher, dass die Nitrite der aliphatischen Amine zersetzlicher wie die Nitrite der alicyclischen Amine sind.

Die Einzelheiten dieser Versuche werden im American Chemical Journ. erscheinen.

Rose Polytechnic Institute, Terre Haute, Indiana, U. St. A.,  
19. Mai 1894.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 168; 2100.

## 272. Arthur Heidenreich: Ueber Indoxazene.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Aus Anlass von Versuchen, welche bezweckten, an den Oximen symmetrischer und unsymmetrischer Benzophenone nachzuweisen, dass die symmetrischen unter ihnen niemals in zwei isomeren Formen vorkommen, machten Cathcart und Victor Meyer<sup>1)</sup> folgende Beobachtung:

Ein in *o*-Stellung substituirtes Brombenzophenon mit alkalischer Hydroxylaminlösung behandelt, spaltet Bromwasserstoff ab und es bilden sich die von Cathcart und Victor Meyer<sup>2)</sup> gekennzeichneten Indoxazene.

Im Anschluss daran stellte ich homologe und analoge Ketone dar und suchte deren Oxime zu entbromen. Besonderes Interesse bot die Darstellung eines Dibrombenzophenonoxims, das ein Bromatom in *o*-, das andere in *p*-Stellung hatte.

Es wurde dabei, wie zu erwarten war, nur das in *o*-Stellung befindliche Bromatom abgespalten. Ferner stellte ich Indoxazene dar, die ausser Phenyl als zweiten negativen Rest die Tolygruppe enthielten und ausserdem Indoxazene, in deren Kern einmal die Aethoxyl-, das andere Mal die Methoxylgruppe eingeführt war. Die unbedingte Nothwendigkeit der Anwesenheit zweier negativen Gruppen hat Victor Meyer bereits früher mitgetheilt<sup>3)</sup>.

Im Wesentlichen bieten die Darstellungsweisen der neuen Körper keine grossen Unterschiede; ich gebe sie im Folgenden in Kürze an, zugleich mit den ausgeführten Analysen.

*o*-Bromphenyltolylketon.

Dargestellt aus *o*-Brombenzoylchlorid, frisch bereitetem Chloraluminium und Toluol. Das Reaktionsgemisch wurde gelinde erwärmt und mit Eiswasser zersetzt. Die aus heissem Alkohol umkrystallisirten langen Nadeln schmolzen bei 92—93°. Eine Halogenbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}BrO$ .

Procente: Br 29.09.

Gef. » » 28.93.

*o*-Bromphenyltolylketoxim.

Gleiche Gewichtsmengen des Ketons und salzsauren Hydroxylamins wurden mit wenig Alkohol im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 130° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde in Wasser gegossen und nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank hatte sich das Oxim ab-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1498.<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3293.<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2188.

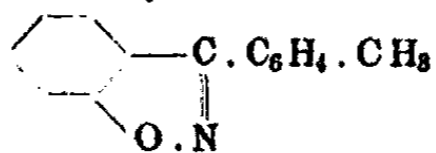
gesetzt. Es liess sich aus einer Mischung von Ligroin und Benzol umkrystallisiren. Schmelzpunkt 138—140°.

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

Procente: N 27.58.

Gef. » » 27.84.

#### Tolyloxazzen.



Zur Abspaltung des Bromwasserstoffs kochte ich das Oxim mit wässriger Alkalilösung, fand jedoch, dass eine schnellere und vollkommene Bromwasserstoffabspaltung stattfand, wenn ich das Oxim mit Natriumäthylat im geschlossenen Rohr auf 100° etwa 6 Stunden erhitzte. Das Indoxazzen fällte ich mit Wasser und krystallisirte es aus heissem Alkohol um. Ich erhielt prachtvolle weisse Nadeln von etwa 3—4 cm Länge, die bei 81—82° scharf schmolzen.

Der Siedepunkt des Körpers liegt zwischen 344 und 346°. Bei der Destillation zersetzt er sich nur unbedeutend; das Destillat ist gelb gefärbt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}NO$ .

Procente: C 80.38, H 5.26, N 6.69.

Gef. » » 80.83, » 5.58, » 7.09.

Von Derivaten dieses Körpers stellte ich nur ein Dinitroproduct dar.

Das Indoxazzen wurde in fein pulverisirtem Zustande in rauchende concentrirte Salpetersäure, die stark mit Eis gekühlt wurde, allmählich eingetragen. Es löste sich darin auf. Auf plötzlichen Zusatz von vielem Eiswasser schied sich ein weisser Körper aus, der aus concentrirter Essigsäure sich umkrystallisiren liess. Schmelzpunkt 187° bis 188°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_9N_3O_6$ .

Procente: N 13.95.

Gef. » » 13.65.

#### Bibrombenzophenon.

*o*-Brombenzoylchlorid, Brombenzol, mit der doppelten Menge Schwefelkohlenstoff verdünnt, wurden mit Aluminiumchlorid zusammengebracht und etwa eine halbe Stunde gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Der Schwefelkohlenstoff wurde decantirt, die Masse in Eiswasser gegossen mit Wasserdampf das unveränderte Brombenzol abdestillirt. Das erhaltene, noch schmierige Keton wurde auf Thon abgepresst und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle schmelzen bei 51—52°.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9Br_2O$ .

Procente: Br 47.04.

Gef. » » 47.11.

#### Bibrombenzophenonoxim.

Die Darstellung geschah genau so wie bei dem zuerst beschriebenen Oxim mittels salzsauren Hydroxylamins. Die Krystalle erhielt ich aus Alkohol, sie waren farblos und schmolzen zwischen  $140-142^\circ$ .

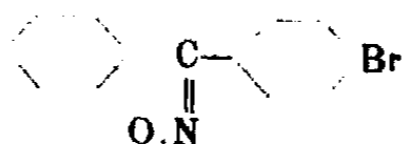
Eine Brombestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9Br_2NO$ .

Procente: N 45.07.

Gef. » » 44.98.

#### Parabromphenylindoxazen.



wurde wiederum mit Natriumäthylat im geschlossenen Rohre dargestellt. Beim Erkalten schieden sich bereits lange Nadeln aus. Schmp.  $132-133^\circ$ .

Eine Brombestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9O.NBr$ .

Procente: Br 29.19, N 5.10.

Gef. » » 29.23, » 5.51.

#### Aethoxyl-*o*-Brombenzophenon.

Dargestellt aus *o*-Brombenzoylchlorid, Phenetol und Aluminiumchlorid in derselben Weise wie die vorher angegebenen Ketone, nur wurde diesmal der äusserst heftigen Reaction wegen die Friedel-Kraft'sche Synthese unter Eiskühlung ausgeführt.

Es gelang mir erst nach mehreren Versuchen, diesen Körper rein zu bekommen und ihn umzukristallisiren. Die Krystalle waren schwach grünlich gefärbt. Ihr Schmelzpunkt lag bei  $79^\circ$ .

Eine Brombestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}O_2Br$ .

Procente: Br 26.23.

Gef. » » 26.40.

#### Aethoxyl-*o*-Brombenzophenonoxim

wurde genau wie die anderen Oxime mit salzsaurem Hydroxylamin dargestellt. Die Krystalle, die ich aus Alkohol erhielt, schmolzen bei  $161-163^\circ$ .

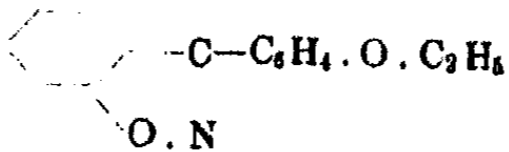
Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}BrNO_2$ .

Procente: N 4.3.

Gef. » » 3.9.

## Aethoxyphenylindoxazen.



Der Bromwasserstoff wurde auch hier mit Natriumäthylat abgespalten. Die Krystalle, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildeten kleine, schwach bräunlich gefärbte Säulchen, die bei 59—61° schmolzen.

Eine Elementaranalyse ergab:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ .

Procente: C 75.31, H 4.6.

Gef. » » 75.09, » 4.5.

Methoxyl-*o*-Brombenzophenon.

Aus Anisol, *o*-Brombenzoylchlorid und Chloraluminium wie das vorige dargestellt, krystallisirt es aus Alkohol in farblosen Krystallen, die bei 95—95.5° schmelzen.

Eine Brombestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$ .

Procente: Br 27.49.

Gef. » » 27.32.

Methoxyl-*o*-brombenzophenonoxim

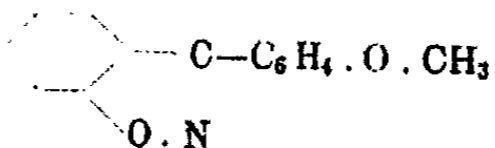
wurde ebenfalls mit salzsaurem Hydroxylamin auf die frühere Weise dargestellt. Es gelang mir nicht diesen Körper völlig rein zu erhalten. Eine Anzahl von Stickstoffbestimmungen gaben mir stets 0.7—0.9 pCt. zu wenig Stickstoff.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{Br}$ .

Procente: Br 26.14.

Gef. » » 26.32.

## Methoxyphenylindoxazen.



Auf gleiche Art wie das vorhergehende Indoxazen gewonnen, krystallisirte aus Alkohol in sehr feinen und seidenglänzenden Krystallen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 100—101°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ .

Procente: C 74.66, H 4.8.

Gef. » » 74.74, » 5.4.

Zahlreiche angestellte Versuche, diese Reaction der Indoxaz-  
bildung auch auf die Thiophen- und Naphtalinreihe auszudehnen,  
lieferten ein negatives Resultat. Schon bei dem Versuch, die be-  
treffenden Ketone darzustellen, erhielt ich stets völlig verharzte Pro-  
ducte, die sich nicht weiter verarbeiten liessen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

**273. C. F. Cross, E. T. Bevan und C. Beadle: Berichtigung.**

(Eingegangen am 14. Mai.)

Ein Druckfehler, welcher sich in unsere S. 1061—1065 dieses Jahrganges  
abgedruckte Mittheilung eingeschlichen hat, veranlasst uns zu der Bemerkung,  
dass unter der daselbst als  $\alpha$ -Cellulose bezeichneten Substanz Alfa- oder  
Esparto-Cellulose zu verstehen ist.

## Inhaltsangabe zu No. 11.

	Seite		Seite
Sitzung vom 11. Juni 1894 . . .	1457	286. <b>Lachmann, A. und Thiele, Joh.,</b> Ueber einige Nitramine der Harnstoffgruppe . . .	1519
Mittheilungen:		287. <b>Vries, H. J. F. de,</b> Phenylhydrazinformiat, -lactat, Acetyl- u. Formylphenylhydrazin	1521
274. <b>Bamberger, Eug. und Williamson, Sidney,</b> Ueber das Dekahydrochinolin . . .	1458	288. <b>Einhorn, Alfr. und Willstätter, Rich.,</b> Ueber die technische Darstellung des Cocains aus seinen Nebenalkaloiden . . . . .	1528
275. <b>Tietze, H.,</b> Zur Kenntniss des Hexahydrochinolins . . .	1478	289. <b>Fischer, E.,</b> Ueber zwei neue Hexite und die Verbindungen der mehrwerthigen Alkohole mit dem Bittermandelöl . . .	1524
276. <b>Lossen, W.,</b> Eine Reaction der Dihydroxamsäuren . . .	1481	290. <b>Looft, Emilius,</b> Ueber das Methylcyclopentenon und einige seiner Derivate; sowie über symmetrisches Cyclopentenon . . . . .	1538
277. <b>Harris, W. u. Meyer, Victor,</b> Ueber den Molecularzustand des Calomeldampfes . . . .	1482	291. —, Neue Holzölbestandtheile	1542
278. <b>Chalmot, G. de,</b> Die natürlichen Oxycellulosen . . .	1489	292. <b>Bamberger, Eug. und Voss, A.,</b> Ueber Ketotetrahydro-naphtalin . . . . .	1547
279. <b>Bischoff, C. A. und Walden, P.,</b> Ueber Anomalien bei Verkettungen . . . . .	1491	293. <b>Bamberger, Eug.,</b> Ueber das Phenylhydroxylamin . . .	1548
280. <b>Wallach, O.,</b> Ueber Oxydationsproducte des Carvons . . .	1495	294. <b>Jaffé, M.,</b> Ueber das Benzindinsenöl . . . . .	1557
281. <b>Clamician, G. und Silber, P.,</b> Synthese des Benzophloroglucintrimethyläthers. (Methylhydrocotoin oder Benzoylhydrocoton) . . . . .	1497	Berichtigungen . . . . .	1561
282. <b>Koenigs, W.,</b> Ueber Merochinen und Cincholoipon . . .	1501	Referate: Siehe nachstehend.	
283. <b>Traube, W.,</b> Ueber Isonitramine . . . . .	1507	Bericht über Patente von Ulrich Sache: Siehe nachstehend.	
284. <b>Pechmann, H. v. u. Vanino, L.,</b> Darstellung von Acyl-superoxyden . . . . .	1510		
285. <b>Vahle, Th.,</b> Ueber einige Derivate des $\alpha$ -Diphenylsemicarbazides und des $\alpha$ -Diphenylsulfosemicarbazides . . .	1518		

### Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Bamberger, E. 1458. 1547.	Koenigs, W. 1501.	Traube, W. 1507.
1548.	Lachmann, A. 1519.	Vahle, Th. 1518.
Bischoff, C. A. 1491.	Looft, E. 1538. 1542.	Vanino, L. 1510.
Chalmot, G. de 1489.	Lossen, W. 1481.	Vries, H. J. F. de 1521.
Clamician, G. 1497.	Meyer, V. 1482.	Voss, A. 1547.
Einhorn, Alfr. 1523.	Pechmann, H. v. 1510.	Walden, P. 1491.
Fischer, E. 1524.	Silber, P. 1497.	Wallach, O. 1495.
Harris, W. 1482.	Thiele, J. 1519.	Willstätter, R. 1528.
Jaffé, M. 1557.	Tietze, H. 1478.	Williamson, S. 1458.



## Referate.

	Seite		Seite
<b>Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.</b>			
Richards, Th. W., Neubestimmung des Atomgewichts von Baryum. Zweite Abhdlg. Analyse von Baryumchlorid . . . . .	371	McLeod, H., Ueber die Abscheidung von Chlor beim Erhitzen von Kaliumchlorat mit Mangan-superoxyd . . . . .	379
Bansa, C., Ueber Kaliumdoppelsalze der Unterphosphorsäure . . . . .	372	Linebarger, C. E., Eine isotherme Löslichkeitscurve von Quecksilberchlorid und Chloratrium in Essigester . . . . .	379
Volck, C., Ueber die Verbindungen der Thorerde mit Phosphorsäure und mit Vanadinsäure . . . . .	373	Shober, W. B. und Spanutius, F. W., Ueber Phosphorblausäure . . . . .	380
Jannasch, P., Berichtigung . . . . .	378	Freundler, P., Einfluss der organischen Lösungsmittel auf das Rotationsvermögen der Weinsäureester . . . . .	380
Spring, W., Eine Prioritätserklärung gegen Mc. Carey Lea . . . . .	378	Le Bel, J. A., Polarimetrische Beobachtungen . . . . .	380
Kippenberger, K., Ueber ein kristallisiertes, neutrales Magnesiumcarbonat . . . . .	374	Bouveault, L., Ueber die optische Isomerie der Verbindungen mit geschlossener Kette . . . . .	381
Spica, M., Ueber die Analyse eines Molybdänminerals und über die Existenz eines Ferrotetramolybdates . . . . .	374	Bancroft, W. D., Das chemische Potential der Metalle . . . . .	381
Antony, U. u. Sestini, Q., Ueber das Merkursulfid $Hg_2S$ . . . . .	374	Zengelis, K., Ueber die elektromotorischen Kräfte unlöslicher und complexer Salze . . . . .	381
Donnini, P., Ueber colloidales Schwefelzink . . . . .	375	Wagner, J., Ueber die Farbe der Ionen . . . . .	382
Gennari, G., Ueber das Brechungsvermögen des Furanalkohols, der Brenzschleimsäure und ihrer Aether . . . . .	375	Le Blanc, M., Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation. II. . . . .	383
Nasini, R. u. Carrara, G., Ueber das Brechungsvermögen des Sauerstoffs, des Schwefels und des Stickstoffs in den heterocyclischen Ringen . . . . .	375	Roozeboom, H. W. B., Die Gleichgewichte von Lösungen zweier oder dreier Bestandtheile mit festen Phasen: Componenten, binäre und ternäre Verbindungen, in ihrem Zusammenhang dargestellt . . . . .	384
Carrara, G. u. Zoppellari, J., Reaktionsgeschwindigkeit in nicht homogenen Systemen. Zersetzung des Sulfurylchlorids . . . . .	377	Humburg, O., Ueber die elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene einiger Säuren und Salze in verschiedenen Lösungsmitteln . . . . .	384
Ghira, A., Atombrechung einzelner Elemente. Brechungsvermögen der metallorganischen Verbindungen . . . . .	377	Heide, J. K. van der, Die Doppelsalze von Kalium- und Magnesiumsulfat; Schönit und Kaliumastrakanit . . . . .	385
Pagliano, St., Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung der Verdampfungswärme von Flüssigkeiten . . . . .	378	Tammann, G., Ueber das Moleculargewicht des Wasserstoffsuperoxyds . . . . .	385
Montemartini, C., Dimorphismus des Kaliumfluorborates . . . . .	378	Ramsay, W. und Shields, J., Ueber die Moleculargewichte der Flüssigkeiten . . . . .	385
Janssen, J., Ueber die Spectren des Sauerstoffs bei hohen Temperaturen . . . . .	378	Hädrich, H., Optisches Drehvermögen und elektrolytische Dissociation . . . . .	386
Brunhes, J. u. Dussy, J., Veränderungen der Zähflüssigkeit des geschmolzenen Schwefels . . . . .	379		

	Seite
Küster, F. W., Ueber das Erstarren verdünnter Lösungen von Antimon in Zinn . . . . .	887
Wijs, J. J. A., Die Dissociation des Wassers. [Zweite Mittheilung] . . . . .	887
Luther, R., Ueber eine Ableitung des Mendelajeff'schen Ausdehnungsgesetzes . . . . .	888
—, Bemerkung über die Aenderung des Gefrierdrucks bei Lösungen . . . . .	888
Moore, B., Ueber die Geschwindigkeit der Krystallisation aus überkalteten Flüssigkeiten . . . . .	888
Müller, G., Ueber das Moleculargewicht der Persulfate und Per-molybdate . . . . .	889
Nasini, Mittheilungen des physikalisch-chemischen Instituts an der Universität zu Padua . . . . .	889
Carrara, G., I. Ueber das Moleculargewicht und das Brechungsvermögen des Wasserstoffhyperoxyds . . . . .	889
—, II. Ueber eine Bildungsmethode der Sulfine und des Methyläthylsulfids . . . . .	889
Zecchini, F., III. Ueber das Moleculargewicht des Metaldehyds . . . . .	889
—, IV. Atomrefractionen der Elemente in Beziehung auf das gelbe Natriumlicht . . . . .	889
Nasini, R. und Pezzolato, A., V. Die Verdrängung des Nicotins aus seinen Salzen und die Wirkung des Alkohols auf dieselben . . . . .	889
Zecchini, F., VI. Ueber das Brechungsvermögen des Phosphors. Brechungsvermögen des freien Phosphors und seiner Verbindungen mit den monovalenten Elementen oder Gruppen . . . . .	889
—, VII. Ueber das Brechungsvermögen des Phosphors. Brechungsvermögen der Phosphorsäuren und ihrer Natriumsalze . . . . .	889
Ghira, A., VIII. Kryoskopisches Verhalten einiger Acetateschwacher Basen . . . . .	889
Kohlrausch, F. u. Heydweiller, Ad., Ueber reines Wasser . . . . .	889
Wanklyn, J. A. u. Cooper, W. J., Die Methode der fractionirten Destillation erläutert durch die Untersuchung von Petroleum . . . . .	890
<b>Organische Chemis.</b>	
Brühl, J. W., Neue Beiträge zur Frage nach der Constitution des Benzols . . . . .	890

	Seite
Claus, Ad., Ueber die Alkylat-derivate des Isochinolins . . . . .	890
Vaubel, W., Der Benzolkern . . . . .	891
Rosenstiehl, A., Zur Constitution der Triphenylmethanfarbstoffe . . . . .	891
Stewart, A., Ueber einige neue Synthesen von Diketochinazolinen. [Vorläufige Mittheilung] . . . . .	892
Wielandt, W., Zur Bildung von Diketochinazolinen aus substitu-irten Anthranilsäuren . . . . .	892
Duisberg, C., Zur Abhandlung »Ueber Naphtolätherderivate III« von P. Heermann . . . . .	892
Krückeberg, F., Ueber die Einwirkung von Diazobenzolchlorid und seinen Homologen auf Cyanessigäthylester . . . . .	892
Claus, Ad. u. Schedler, Alfr., Parachlorchinolin . . . . .	894
Otto, R., Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Sulfonverbindungen; Beitrag zum Capitel der Abhängigkeit chemischer Reactionen von der Natur des Lösungsmittels . . . . .	896
Stoehr, C., Ueber Pyrazine. [III. Abhdg.] . . . . .	896
Hoesle, C. H. v., Ueber die Oxydation einiger ungesättigter bromirter Kohlenwasserstoffe . . . . .	896
Robineau u. Rollin, Ueber Kohlenstofftetraiodid, -bromid und -chlorid . . . . .	896
Purgotti, A., Einwirkung von Pikrylchlorid auf Hydrazinhydrat. [Vorläufige Mittheilung] . . . . .	897
Anderlini, F., Ueber die Einwirkung der aromatischen Orthodiamine auf einige Anhydride zweibasischer Säuren . . . . .	897
Schiff, H. u. Ostrogovich, A., Harnstoffabkömmlinge des Paraphenylendiamins . . . . .	897
Baldracco, G., Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Acetylglutarsäureester . . . . .	898
Giustiniani, E., Abkömmlinge des Benzyltartrats und -citrats . . . . .	898
Tarugi, M., Ueber die Natur des Butylchlorals . . . . .	898
Peratoner, A. u. Finocchiaro, F., Einwirkung von Sulfurylchlorid auf die Phenole und ihre Aether. I. . . . .	898
Biginelli, P., Benzalbiuretamidocrotonsäureäther und Benzalbiuret . . . . .	899
Paternò, E. u. Crosa, F., Ueber eine neue aus Flechten erhaltene Verbindung . . . . .	899

	Seite		Seite
Paterno, E. und Oliveri, V., Ueber ein Polymeres des Epichlorhydrins . . . . .	400	Fortner, P. u. Skraup, Zd. H., Ueber propionylirte Schleimsäureester . . . . .	412
Angeli, A. und Magnani, Einwirkung der Schwefelchloride auf Acetylaceton . . . . .	401	Frauz, R., Ueber die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure . . . . .	412
Menozzi, A. und Appiani, G., Ueber einige Abkömmlinge der Glutaminsäure. Pyroglutaminsäuren und Pyroglutamide . . . . .	402	Haworth, E. und Perkin jun. W. H., Synthesen von Pentamethylencarbonsäure, Hexamethylencarbonsäure (Hexahydrobenzoesäure) und Azelainsäure . . . . .	413
Körner, W., Ueber die Herstellung des 1, 3, 4-Orthodibromanilins . . . . .	402	Dunstan, W. und Harrison, E. F., Ueber Pikraconitin . . . . .	414
—, u. Menozzi, A., Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylasparagin . . . . .	402	—, und Carr, F., Ueber die Wirkung der Hitze auf Aconitin und einige seiner Derivate. Die Bildung von Pyraconitin . . . . .	414
Anderlini, F., Einwirkung von Aethylendiamin auf die Anhydride zweibasischer Säuren . . . . .	403	—, Weitere Beobachtungen über die Umwandlung des Aconitins in Isaconitin und über die Hydrolyse des Aconitins . . . . .	414
—, Einwirkung des Aethylendiamins auf einige Bicarbonensäuren . . . . .	404	Schunck, E. und Marchlewski, L., Bemerkungen über Krappfarbstoffe . . . . .	414
Ferratini, A., Ueber das chemische Verhalten der Dihydrochinoline . . . . .	404	Mason, A. und Winder, G., Ueber die Wechselwirkung von Benzylamin und Chloressigsäureäthylester . . . . .	415
Magnanini, G. u. Bentivoglio, T., Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Bernsteinsäure bei Gegenwart von Chlorzink . . . . .	405	—, Condensationsproducte von Benzylamin und verschiedenen benzenoiden Aldehyden . . . . .	416
Ampola, G., Ueber eine Verbindung der Pikrinsäure mit Anethol . . . . .	405	Dunstan, W. und Dymond, T. S., Ueber die Isomerie der Aldoxime der Paraffinreihe . . . . .	416
Anderlini, F., Ueber die Anhydride der Korksäure, der Azelainsäure und der Sebacinsäure . . . . .	405	Collie, N. und Le Sueur, H. R., Ueber Salze der Dehydracetsäure . . . . .	417
Palladino, P., Ueber ein neues, im Kaffee enthaltenes Alkaloid . . . . .	406	—, Eine neue Methode der Darstellung von Kohlenstofftetrabromid . . . . .	417
Vignolo, G., Ueber das Oel von Cannabis indica . . . . .	406	Barbier, Ph., Richtigstellung einer Notiz von G. Bouchardat . . . . .	417
Pellizzari, G. und Cuneo, G., Urazol und Triazol . . . . .	407	Desesquelle, Ed., Ueber die Quecksilberverbindungen der Phenole und einige ihrer Derivate . . . . .	417
Berthelot, Untersuchungen der Isomeren des Propylens und deren Sulfate . . . . .	408	Juillard, P., Constitution der Türkischroth-Oele . . . . .	418
Cazeneuve, P., Ueber die blauen Lacke aus Dibromgallanilid und über einige blaue Reactionen der Polyphenole . . . . .	409		
Barral, Et., Ueber einen neuen Chlorkohlenstoff, das Hexachlorbenzoldichlorid . . . . .	409	<b>Physiologische Chemie.</b>	
Barbier, Ph. u. Bouveault, L., Ueber den Aldehyd aus Lemongrass-Oel . . . . .	409	Marino-Zucco und Martini, F., Ueber die Anwesenheit von Neurin im Blute . . . . .	420
Meyer, H., Ueber einige Derivate der Picolinsäure und die Ueberführung derselben in $\alpha$ -Amidopyridin . . . . .	410	Schlössing (Sohn), Th., Ueber die technische Herstellung nicotinsäurereicher Präparate . . . . .	420
Stengel, Ad., Krystalldeterminungen einiger neuer organischer Verbindungen . . . . .	411	Petit, P., Ueber die Oxydation der Bierwürzen . . . . .	421
		Chabrie, C., Untersuchungen über die chemischen Umwandlungen der Grundsubstanz des Knorpels während der normalen Knochenbildung . . . . .	421

	Seite		Seite
Jolles, A., Das Margarin, seine Verdaulichkeit und sein Nährwerth im Vergleich zur reinen Naturbutter . . . . .	421	Jannasch, P. u. Locke, J., Bestimmung des Wassers in hygroskopischen Substanzen . . . . .	423
Dyer, B., Ueber die analytische Bestimmung der wahrscheinlich nutzbaren mineralischen Pflanzennährstoffe im Boden . . . . .	421	Perrin, G., Abänderung der Ausführung der Elementaranalyse sehr flüchtiger Körper . . . . .	423
Chalmot, G. de, Pentosane in Pflanzen . . . . .	422	Anderlini, F., Ueber einige neue Laboratoriumsapparate . . . . .	424
Pentosane im Boden . . . . .	422	—, Apparat zur Destillation im Vacuum . . . . .	424
Nagy Ilosva, L. I. de, Bestimmung der bei der Verbrennung mit Luft entstehenden secundären stickstoffhaltigen Producte . . . . .	422	Forte, O., Ueber die Bestimmung des Kalkes und der Magnesia . . . . .	424
<b>Analytische Chemie.</b>		Venturoli, G., Neues volumetrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Magnesia . . . . .	424
Jannasch, P. u. Locke, J., Chemische Untersuchung des Topases. [Vorläufige Mittheilung] . . . . .	428	Nasini, R. und Anderlini, F., Chemische Analyse der warmen Quelle vom Monte Irone in Abano . . . . .	424
		Étaix, L., Ein neuer Extractionsapparat . . . . .	425
		Berichtigung . . . . .	425

#### Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Ampola, G. 405.	Dymond, T. S. 416.	Marchlewski, L. 414.
Anderlini, F. 397. 403. 404. 405. 424.	Étaix, L. 425.	Marino-Zuco 420.
Angeli, A. 401.	Ferratini, A. 404.	Martini, F. 420.
Antony, U. 374.	Finocchiaro, F. 398.	Mason, A. 415. 416.
Appiani, G. 402.	Forte, O. 424.	McLeod, H. 379.
Baldracco, G. 398.	Fortner, P. 412.	Menozi, A. 402.
Bancroft, W. D. 381.	Franz, R. 412.	Meyer, H. 410.
Bansa, C. 372.	Freundler, P. 380.	Möller, G. 389.
Barbier, Ph. 409. 417.	Gennari, G. 375.	Montemartini, C. 378.
Barral, Et. 409.	Ghira, A. 377. 389.	Moore, B. 388.
Bentivoglio, T. 405.	Giustiniani, E. 398.	Nasini, R. 375. 389. 424.
Berthelot 408.	Hädrich, H. 386.	Nagy Ilosva, L. I. de 422.
Biginelli, P. 399.	Harrison, E. F. 414.	Oliveri, V. 400.
Bouchardat, G. 417.	Haworth, E. 413.	Ostrogovich, A. 397.
Bouveault, L. 381. 409.	Heide, J. K. van der 385.	Otto, R. 396.
Brühl, J. W. 390.	Heydweiller, Ad. 389.	Pagliano, St. 378.
Brunhes, J. 379.	Hoessle, C. H. v. 396.	Palladino, P. 406.
Carr, F. 414.	Humburg, O. 384.	Paternò, E. 399. 988.
Carrara, G. 375. 376. 389.	Jannasch, P. 373. 423.	Pellizzari, G. 407.
Cazeneuve, P. 409.	Janssen, J. 378.	Peratouer, A. 398.
Chabrió, C. 421.	Jolles, A. 421.	Perkin jun., W. H. 413.
Chalmot, G. de 422.	Juillard, P. 418.	Perrin, G. 423.
Claus, Ad. 390. 394.	Kippenberger, K. 374.	Petit, P. 421.
Collie, N. 417.	Körner, W. 402.	Pezzolato, A. 389.
Cooper, W. J. 390.	Kohlrausch, F. 389.	Pürgotti, A. 397.
Cross, F. 399.	Krückeberg, F. 393.	Ramsay, W. 385.
Cuneo, G. 407.	Küster, F. W. 387.	Richards, Th. W. 371.
Desesquelle, Ed. 417.	Le Bel, J. A. 380.	Robineau 396.
Donnini, P. 375.	Le Blanc, M. 388.	Rollin 396.
Duisberg, C. 392.	Le Sueur, H. R. 417.	Roozeboom, H. W. B. 384.
Dunstan, W. 414. 416.	Linebarger, C. E. 379.	Rosenstiehl, A. 391.
Dussy, J. 379.	Locke, J. 423.	Schedler, Alfr. 394.
Dyer, B. 421.	Luther, R. 388.	Schiff, H. 397.
	Magnani 401.	Schlösing (Sohn), Th. 420.
	Magnanini, G. 405.	Schunck, E. 414.

Sestini, Q. 374.	Stewart, A. 392.	Wagner, J. 382.
Shields, J. 385.	Stoehr, C. 396.	Wanklyn, J. A. 390.
Shober, W. B. 380.	Tammann, G. 385.	Wielandt, W. 392.
Skraup, Z. d. H. 412.	Tarugi, M. 398.	Winder, G. 415. 416.
Spanutius, F. W. 380.	Vaubel, W. 391.	Wys, J. J. A. 387.
Spics, M. 374.	Venturoni, G. 424.	Zecchini, F. 389.
Spring, W. 373.	Vignolo, G. 406.	Zengels, K. 381.
Stengel, Ad. 411.	Volck, C. 378.	Zoppellari, J. 376.

## Bericht über Patente.

Seite		Seite
425	Jung, Fr., in Schorndorf. Reinigungsapparat für Filtermasse. (D. P. 72989/1898) . . . . .	429
425	Vanicek, Fr., u. Mosovsky, G., in Kuttenberg (Böhmen). Deckel für Filterelemente. (D. P. 73017 1898) . . . . .	429
426	Michael, W., in Düsseldorf. Verfahren zur Herstellung eines Reinehaltungsamittels für Pissoirs. (D. P. 73610/1892) . . . . .	429
426	Kellner, C., in Hallein bei Salzburg. Verfahren zur Verminderung der bei gewissen elektrolytischen Processen erforderlichen Energie. (D. P. 73224/1892) . . . . .	429
426	Vautin, Cl. Th. J., in London. Quecksilber-Kathode für elektrolytische Zellen. (D. P. 73804 1898) . . . . .	429
427	Craney, Th., in South Bay City (Michigan, V. St. A.). Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen. (D. P. 73687/1892) . . . . .	430
427	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, in Höchst a. M. Elektrolyse von Flüssigkeiten. (D. P. 73651/1898) . . . . .	430
428	Straub, E., in Berlin. Verfahren zur Elektrolyse. (D. P. 73662 1898) . . . . .	430
428	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, in Höchst a. M. Elektrolytisches Diaphragma. (D. P. 73668/1898) . . . . .	430
428	Schmidt, O., in Berlin. Verfahren und Apparat zur Gewinnung des Schlammes aus Kläpparaten. (D. P. 73458/1892) . . . . .	430
	Basserfreund, J., in Hildesheim. Verfahren und Gefässe zur Herstellung sterilen Wassers. (D. P. 73759/1892) . . . . .	
	Guttman, O., in London und Rohrmann, L., in Krauschwitz bei Muskau. Verfahren zur Herstellung reiner Salpetersäure. (D. P. 73421/1891) . . . . .	
	Wolters, W., in Borowitschi (Russland, Gouvern. Nowgorod). Concentration von Schwefelsäure in bleiernen Gefässen. (D. P. 73689 1898) . . . . .	
	Windhausen, F., in Berlin. Verfahren zur Ausnutzung der Energie der bei der Gewinnung von Kohlensäure aus Verbrennungsgasen resultirenden hochehitzen Lange zur Leistung von Arbeit. (D. P. 73787/1892) . . . . .	
	Sanders, K. D., in Eastbourne (Sussex, England). Selbstthätige Glätt- oder Bürstenvorrichtung zur Bearbeitung rotirender cylindrischer Flächen, insbesondere während ihrer elektrolytischen Niederschlagung. (D. P. 73648 1892) . . . . .	
	Kreinsen, A. F. W., in Ottensen. Vorrichtung zum Schmelzen mittels Elekicität. (D. P. 73898 1892) . . . . .	
	Hirzel, K., in Winterthur, Schweiz. Gewinnung von Kochsalz durch Abkühlung von Salzsole. (D. P. 73162/1892) . . . . .	

Seite	Seite
Vallicely, St. V., in St. Etienne, Loire, Frankreich. Ammoniak-Destillir-Apparat für Absorptions-Kältemaschinen und Absorptions-Ammoniak-Motoren. (D. P. 73278/1893) . . . . .	Schwarz, O., in München. Verfahren zur Herstellung von Panzerplatten aus Holzwolle, Metalldrähten, Theer, Pech, Asphalt, u. dergl. (D. P. 73272/1892) . . . . .
481	485
Blochmann, G. R. R., in Königsberg i. Pr. Verfahren zur Gewinnung rhodanfreier Ammoniak-salze. (D. P. 73560/1893) . . . . .	Riedel, J. D., in Berlin. Verfahren zur Darstellung von <i>p</i> -Phenetol-carbamid. (D. P. 73698/1892) . . . . .
481	485
Chemische Fabrik Rhenania in Aachen. Vorbereitung des Salzes für den Hargreaves-Process. (D. P. 73611/1893) . . . . .	Fritsch, P., in Marburg (Hessen). Verfahren zur Darstellung von Isochinolinderivaten. (D. P. 73700/1893) . . . . .
481	486
Reich, J. A., in Wien. Verfahren zur Herstellung von Alkalisilicat. (D. P. 73641/1893) . . . . .	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Homologen des Pyrazins. (D. P. 73704/1893) . . . . .
481	486
—, Verfahren zur Herstellung von Alkalisilicat. (D. P. 73949/1893) . . . . .	Knoevenagel, E., in Heidelberg. Verfahren zur Darstellung von Derivaten des $\Delta_2$ -Keto-R-hexens. (D. P. 73798/1893) . . . . .
482	486
Hilde, H., in Rosswein i. S. Verfahren zur Herstellung von Hohlgläsern. (D. P. 72784/1893) . . . . .	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von <i>p</i> -Aethoxyphenylsuccinimid und von <i>p</i> -Methoxyphenylsuccinimid. (D. P. 73804/1893) . . . . .
482	487
Zihlmann, J., in North Baltimore (Grafsch. Wood, Staat Ohio, V. St. A.). Klärverfahren für Glasschmelzen. (D. P. 73282/1893) . . . . .	— Verfahren zur Darstellung von Aminbasen der Fettreihe. (D. P. 73812/1893) . . . . .
482	487
Welz, F., in Klostergrab (Böhmen). Verfahren zur Herstellung im durchscheinenden Lichte orangegelben, im auffallenden Lichte grünlichen Glases mittels Selen und Uranoxyd. (D. P. 73848/1893) . . . . .	Gilmour, James Dick, in Glasgow. Verfahren zur Darstellung von Cyanverbindungen. (D. P. 73816/1893) . . . . .
433	437
George, Ch., in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Kunststeinen. (D. P. 73009/1892) . . . . .	Klobs, E., in Karlsruhe. Verfahren zur Abscheidung einer als »Antiphtisin« bezeichneten Substanz. (D. P. 73988/1893) . . . . .
438	488
da Silva Prado, A., in Paris und Medina-Santurio, B., in Honilla. Verfahren zur Herstellung von irdenen oder Porzellan-Filterkörpern. (D. P. 73408/1893) . . . . .	Cassella, L. & Co., in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$ -Monoalkylamidonaphthol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure. (D. P. 72128/1892) . . . . .
438	488
Bidtel, J., in Cölln a. Elbe. Anwendung mittels auf chemischem Wege erzeugter Metall- und Erdalkalisilicate oder Borsilicate zur Herstellung von Thon- und Glasgegenständen. (D. P. 73677/1892) . . . . .	Kalle & Co., in Biebrich a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der mono- und dialkylierten Amidobenzhydrole. (D. P. 73147/1893) . . . . .
484	488
Seyboth, Ph., in München. Behandlung von Thon-, Porzellan- oder Glasgegenständen zwecks Herstellung galvanischer Metallüberzüge. (D. P. 73708/1893) . . . . .	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Disazofarbstoffen aus Dioxynaphtalinsulfosäure. (D. P. 73170/1891) . . . . .
484	489
Gehr. Becker, in Münster i. W. Herstellung von in salz- und säurehaltigem Wasser unlöslichen Betonstücken. (D. P. 73765/1893) . . . . .	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus Thioamid-Basen und monoalkylierten $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalin- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäuren. (D. P. 73261/1893) . . . . .
484	489
Alexander, H., in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus Holzfaser. (D. P. 73584/1893) . . . . .	
484	

Seite	Seite
Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Ueberführung von Rhodaminen in höher alkylirte, blaustichigere Farbstoffe. (D. P. 73451/1892) . . . . .	Cassella, L. & Co., in Frankfurt a. M. Erzeugung von Farbstoffen auf der Baumwollfaser aus Tetrazofarbstoffen und Amidodiphenylamin. (D. P. 73460/1893) . . . . .
—, Verfahren zur Ueberführung von dialkylirten Rhodaminen in höher alkylirte Farbstoffe. (D. P. 73573/1892) . . . . .	Steiner, Ch., in Rappoltsweiler (Elsass). Verfahren zum Färben und Drucken mit Anilinschwarz und analogen Farbstoffen. (D. P. 73667/1893) . . . . .
Cassella, L. & Co., in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha$ -Nitro- $\alpha$ -naphthylamin- $\beta$ -sulfosäure. (D. P. 73502/1892) . . . . .	Stiemer, H., in Stuttgart-Berg, Unger, C., in Aschersleben und Ziegler, M., in Nachterstedt (Prov. Sachsen). Generator zur Gewinnung der Heizgase aus Kohle u. dergl. (D. P. 72609/1893) . . . . .
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung rother, violetter bis blauer Azofarbstoffe aus der $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphthalinsulfosäure (S) bzw. -disulfosäure (S). (D. P. 73551/1890) . . . . .	Bildt, C. W., in Worcester (Staat Mass. V. St. A.). Vorrichtung für Gaserzeuger oder ähnliche Apparate zum Regeln der Kohlenzufuhr und zum Vertheilen der Kohle. (D. P. 72747/1893) . . . . .
Nietzki, R., in Basel. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Thioninfarbstoffe. (D. P. 73556 1893) . . . . .	Dvorkovitz, P., in London. Apparat zur ununterbrochenen Erzeugung von carburirtem Wassergas. (D. P. 73291/1893) . . . . .
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Tetranitroanthrachryson. (D. P. 73605/1892) . . . . .	Paar, G., in Töppich bei Bolkenhain (Schlesien). Ofen zur gleichzeitigen Gewinnung von Koks und gebranntem Kalk. (D. P. 73844 1892) . . . . .
Cassella, L. & Co., in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphthol- $\alpha_3$ -sulfosäure aus $\alpha_1\alpha_4$ -Naphtylendiamin- $\alpha_3$ -sulfosäure durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren. (D. P. 73607/1892) . . . . .	Jürgenson, R., in Wöllau (Steyermark), Niess, Fr., in Strassburg-Neudorf und Gumbel in Strassburg i. E. Klebemittel nach Art des durch Patent 72362 geschützten, im Besonderen zum Dichten von Behältern für Petroleum u. dergl. (D. P. 73718 1892) . . . . .
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Reduction der Dinitroanthrachrysondisulfosäure. (D. P. 73634/1893) . . . . .	Füllner E., in Warmbrunn (Schlesien). Stofffang. (D. P. 73130 1892) . . . . .
Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von carboxylirten Indigofarbstoffen. (D. P. 73687/1893) . . . . .	Giaj-Tenua, D., in Verona. Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Stroh. (D. P. 73466 1893) . . . . .
Cassella, L. & Co., in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen, den Sulfosäuren der secundären Diamidoditolyloxyphenylcarbinole. (D. P. 73717/1891) . . . . .	Dietsche, Gebr., in Waldshut (Baden) Pasteurisirapparat. (D. P. 72975/1893) . . . . .
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Alkylsubstitutionsproducten der $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphthalinsulfosäuren. (D. P. 73741/1893) . . . . .	Bernstein, A., in Hamburg. Apparat zur Ausführung des durch das Patent 68458 geschützten Verfahrens, frische Milch während des Versandes gegen das Gerinnen zu schützen. (D. P. 72596 1893) . . . . .
	Schulz, E. A. R., in Neu-Gruna bei Dresden. Milch-Sterilisirapparat. (D. P. 73011/1892) . . . . .

Seite	Seite
Lefeldt, W., & Lentsch, in Schöningen. Verfahren zur Butter- gewinnung. (D. P. 78805/1898) . . . . . 447	Gilbert, A., in Artafé (Spanien). Verfahren, Verdampfapparate der Zuckerfabriken zur Destillation von Alkohol zu benutzen. (D. P. 78525/1898) . . . . . 449
Kathreiner's Malzkaffeeabri- ken, Wilhelm & Brougier, in München. Vorrichtung zum Condensiren der während des Röstens von Kaffee abgasaugten Röstdämpfe und zur Abscheidung der beim Absaugen mitgerissenen Kaffeehütchen. (D. P. 78378 1892) . . . . . 447	Neubecker, C. A., in Offenbach a. M. Verfahren zum Kühlen bezw. Lüften von Bierwürze. (D. P. 78528/1898) . . . . . 450
Scheele, P. W., in Berlin. Ver- fahren zur Conservirung von Fleisch. (D. P. 78851/1898) . . . . . 447	Wernicke, A., in Halle a. S. Dämpfer mit zwei oder mehreren Ausblaseröhren für stärkehaltige Materialien. (D. P. 78582/1898) 450
Sandmann, J., in Berlin. Vor- richtung zum Lüften, Bewegen und Filtriren des Wassers in Fischbehältern. (D. P. 73341 1898) . . . . . 448	Behr, A., in Halle a. S. Behand- lung von Malz mit Pressluft. (D. P. 78541/1898) . . . . . 450
Balz, W., in Flonheim b. Bingen a. Rh. Filtrirapparat für Wein u. dergl. (D. P. 72950/1892) . . . . . 448	Albert, C., in Worms a. Rh. Ver- fahren zur Herstellung eines iso- maltoereichen Malzauszuges. (D. P. 78682/1898) . . . . . 450
Saint-Martin, W., in Paris. Apparat zur Verbesserung, Er- haltung und zum Reifmachen von alkoholischen Getränken, so- wie von Speise- bezw. Brennölen. (D. P. 72951/1892) . . . . . 448	Drost & Schulz in Breslau. Neue- rung in dem Verfahren zur Her- stellung von Consumzucker aus Rohrzucker in Centrifugen in ge- schlossenem Betrieb. (D. P. 78127 1892) . . . . . 451
Wehmer, C., in Hannover. Der- stellung von Citronensäure durch Gährung. (D. P. 72957/1898) . . . . . 448	Pröber, G., in Braunschweig. Ro- tirender Maischapparat für Zucker- füllmasse u. dergl. (D. P. 78129 1898) . . . . . 451
Wehrle, O., in Emmendingen, Baden. Maisch-Aufback- und Aus- trüberrieschine. (D. P. 78118 1898) . . . . . 449	Magerstedt, O., in Berlin. Ver- fahren zur Herstellung von Nega- tivplatten, welche keine Lichthof- bildung zeigen. (D. P. 78101 1892) . . . . . 451
	Deseniss, F. A., und Jacobi, A., in Hamburg. Patronenhülse. (D. P. 78497/1898) . . . . . 452

**Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.**

Albert, C. 450.	Dietsche, Gabr. 446.	Hilde, H. 432.
Alexander, H. 484.	Drost & Schulz 451.	Hirzel, K. 480.
Balz, W. 448.	Dvorkovitz, P. 445.	Jacobi, A. 452.
Badische Anilin- u. Soda- fabrik 439. 442.	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. 436. 439. 440. 448.	Jung, Fr. 425.
Basserfreund, J. 429.	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning 427. 428. 437. 439. 441. 442.	Jürgensen, R. 445.
Becker, Gebr. 434.	Fritsch, P. 436.	Kathreiner's Malzkaffee- fabriken, Wilhelm & Brougier 447.
Behr, A. 450.	Füllner, E. 446.	Kalle & Co. 438.
Bernstein, A. 446.	George, Ch. 433.	Kellner, C. 426.
Bidtel, J. 484.	Gisj-Tenua, D. 446.	Klebs, E. 438.
Bildt, C. W. 445.	Gilbert, A. 449.	Knoevenagel, E. 436.
Blochmann, G. R. R. 431.	Gilmour, Jam. Dick 437.	Kreinsen, A. F. W. 430.
Cassella, L., & Co. 438. 440. 442. 443. 444.	Gumbel, G. 445.	Lefeldt, W., & Lentsch 447.
Chemische Fabrik Khena- nia 431.	Guttman, O. 429.	Magerstedt, O. 451.
Craney, Th. 427.		Medina-Santurio, B. 433.
Deseniss, F. A. 452.		Michael, W. 426.



Mosovsky, G. 425.  
Neubecker, C. A. 450.  
Niess, Fr. 445.  
Nietzki, R. 441.  
Paar, G. 445.  
Pröber, G. 451.  
Reich, J. A. 431. 432.  
Riedel, J. D. 435.  
Rohrman, L. 429.  
Saint-Martin, W. 448.  
Sanders, R. D. 430.

Sandmann, J. 448.  
Scheele, P. W. 447.  
Schmidt, O. 428.  
Schulz, R. A. R. 447.  
Schwarz, O. 436.  
Seyboth, Ph. 434.  
Silva Prado, A. da 438.  
Steiner, Ch. 444.  
Stiemer, H. 444.  
Straub, E. 428.  
Unger, C. 444.

Vallicely, H. V. 431.  
Vanicek, Fr. 425.  
Vautin, Cl. Th. J. 426.  
Wehmer, C. 448.  
Wehrle, O. 449.  
Welz, F. 433.  
Wernicke, A. 450.  
Windhausen, F. 429.  
Wolters, W. 429.  
Ziegler, M. 444.  
Zihlmann, J. 432.

## Sitzung vom 11. Juni 1894.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst die auswärtigen Mitglieder Hrn. Dr. Bladin aus Upsala und Dr. Keiser aus Bryn Mawr in Pennsylvanien.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Vanino, Dr. Ludwig, } München;  
Runge, Paul, }  
Balke, Dr. Paul, Leipzig;  
Dorrer, Dr. Aug., Tübingen.  
Clure, Edgar Mc., Eugene, Oregon;  
Jorrey, H. A. Burlington;  
Jorrey, Jos., } Cambridge;  
Oenslager, H. }  
Edwards, H., Boston;  
Lyon, H., Oneonta;  
Wulff, Ernst, Charlottenburg;  
Fehlert, C., Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Kröhnke, Otto, } Chem. Inst., Kiel (durch Th.  
Burckhardt, Adolf, } Curtius und Ed. Buchner);  
Senninger, Dr. Herm., Engelpothke, Worms (durch  
C. Paal und M. Busch);  
Müller, Dr. Carl, Meerane, Königreich Sachsen (durch  
H. Ziegler und R. Nietzki);  
Hailer, Dr. K., Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen (durch A. Bernthsen und F. Tiemann);  
Bullheimer, Friedr., Pharm. Inst., München (durch  
C. Mai und R. Weinland);  
Lehmann, A., Handels- und Industrie-Gesellschaft A. J. Abrikopoff's Söhne, Moskau (durch F. Tiemann und G. Lemme).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie; Lfrg. 62 (Triazole — Valeriansäure). Breslau 1894.

734. Würzburg, Arthur. Die Nahrungsmittel-Gesetzgebung im deutschen Reiche und in den einzelnen Bundesstaaten. Leipzig 1894.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

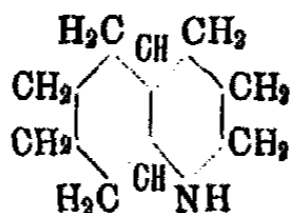
## Mittheilungen.

274. Eug. Bamberger und Sidney Williamson: Ueber das Dekahydrochinolin.

(XII. Mittheilung über hydrirte Chinoline.)

(Eingegangen am 31. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Der eine von uns hat vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. Lengfeld <sup>1)</sup> gezeigt, dass Chinolin, respective Tetrahydrochinolin unter der Einwirkung sehr energischer Reductionsmittel in Dekahydrochinolin,



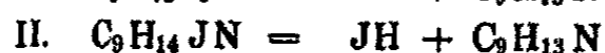
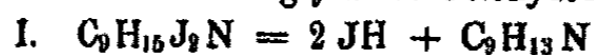
Hexahydrochinolin, einen petroleumartigen Kohlenwasserstoff und eine nicht flüchtige (wahrscheinlich in Folge eines Polymerisationsprocesses entstehende) Base übergeht.

Wir haben diese Untersuchung fortgesetzt<sup>2)</sup> und zunächst festgestellt, dass von den angeführten Reactionsproducten nicht alle primärer Natur sind. Das Hexahydrochinolin findet sich nach be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1138.

<sup>2)</sup> Diese Arbeit ist schon vor etwa 4 Jahren im Münchener Universitätslaboratorium ausgeführt und äusserer Umstände wegen bisher nicht veröffentlicht worden. Einzelne Abschnitte — der über Propylhexamethylen und Benzoylhexahydrohydrocarbostyryl — sind, nachdem Hr. Williamson München verlassen hatte, von Hrn. Felix Hoffmann weiter bearbeitet worden. Vrgl. die Inauguraldissertation beider Herren, München 1892 resp. 1893.

endigter Reduction noch nicht als solches im Digestionsrohr vor, sondern entsteht erst während der Aufarbeitung unter der Einwirkung des Alkalis. Als unmittelbares Redactionsproduct beobachtet man eine gejodete Base, welche sich beim Abblasen des (sauren) Rohr-inhalts mit Wasserdampf gleichzeitig mit dem erwähnten Kohlenwasserstoff — nur viel langsamer als dieser — verflüchtigt. Erwärmt man dieselbe mit alkoholischem Kali, so wird sie in Jodwasserstoff und Hexahydrochinolin zerlegt; sie ist daher entweder ein zweifach gejodetes Dekahydrochinolin oder ein einfach gejodetes Octahydrochinolin:

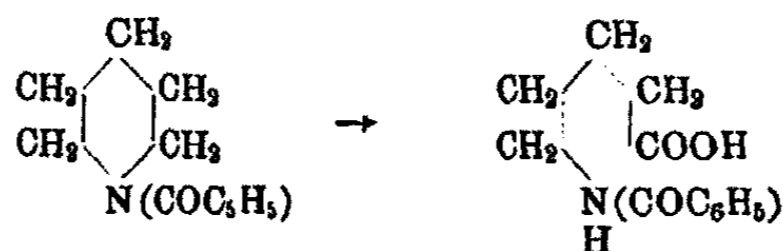


Wahrscheinlich ist ersteres der Fall.

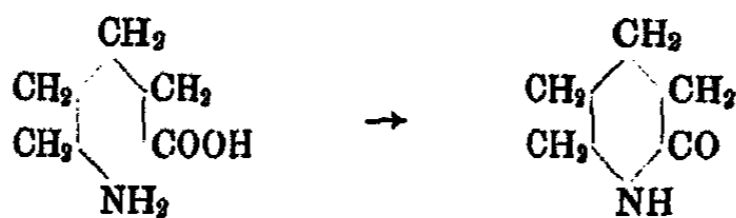
Bamberger und Lengfeld haben den Rohrinhalt sogleich alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt; sie erhielten daher das Hexahydrochinolin im unmittelbaren Dampfdestillat; auf Grund der Erkenntniss, dass diese Base ein secundäres Einwirkungsproduct ist, haben wir die Art der Aufarbeitung ein wenig modificirt.

Die chemische Natur des Dekahydrochinolins ist von den Entdeckern in den Worten zusammengefasst, die Base sei das »Piperidin der Chinolinreihe«. Wir haben die Richtigkeit dieser Auffassung, welche sich bis zu den unbedeutendsten Farbreactionen hinab verfolgen lässt, in weitgehendem Maasse bestätigt gefunden. Sie zeigt sich vor Allem im Oxydationsverlauf.

Bekanntlich hat Schotten<sup>1)</sup> festgestellt, dass Piperidin — in Form der Benzoylverbindung oxydirt — sich in Benzoyl- $\delta$ -amidovaleriansäure verwandelt:



Die daraus durch Verseifung entstehende Amidovaleriansäure ist zwar als solche isolirbar, geht aber leicht in ihr Lactam, das Oxy-piperidin, über:

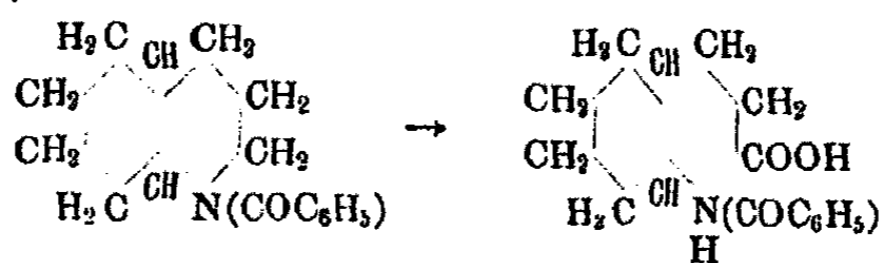


Ganz analog verhält sich das benzoylirte Dekahydrochinolin; die entsprechenden Oxydationsproducte nehmen aber insofern noch ein besonderes Interesse in Anspruch, als sie Derivate des Hexa-

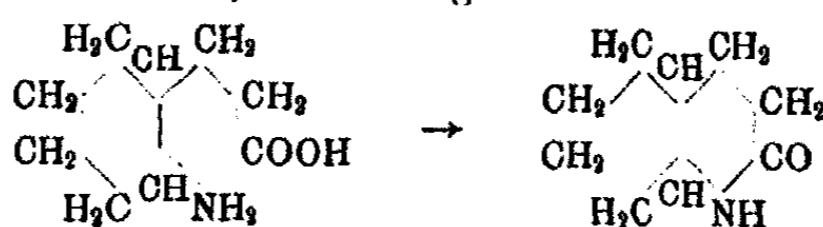
<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2238.

methylens sind und dadurch den experimentellen Zusammenhang dieses Kohlenwasserstoffs mit dem Chinolin vermitteln.

Das Oxydationsproduct des Benzoyldecahydrochinolins ist die benzoylirte Orthoamidohydrozimmtsäure des Hexamethylens (F. P. 196°):

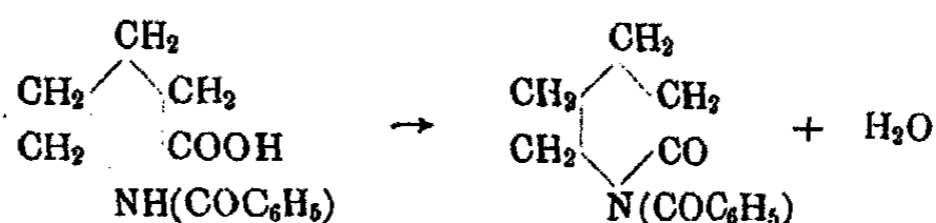


Durch Salzsäure wird dieselbe zur sechsfach hydrierten Orthoamidohydrozimmtsäure verseift, welche aber — im Gegensatz zu der ihr analogen  $\delta$ -Amidovaleriansäure — als solche nicht existenzfähig zu sein scheint, sondern spontan in ihr Anhydrid — das Hydrocarbostyryl des Hexamethylens — übergeht:

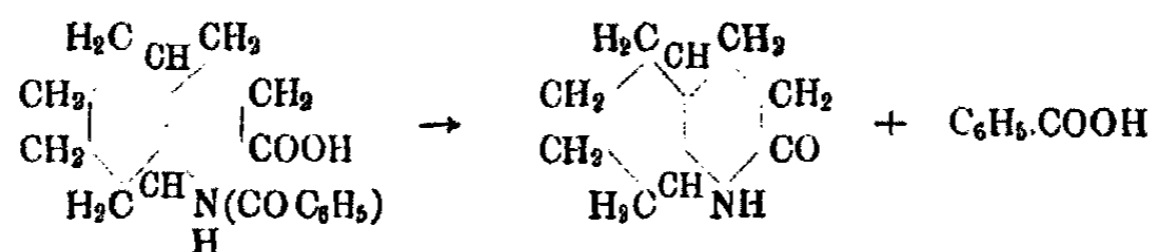


Die Tendenz zum Ringschluss ist in diesem Falle so gross, dass die Säure nicht einmal als salzsaures Salz isolirbar war; wir fanden daher als unmittelbares Verseifungsproduct der hexahydrierten Benzoylamidohydrozimmtsäure das Chlorhydrat des Hexahydrohydrocarbostyryls vor.

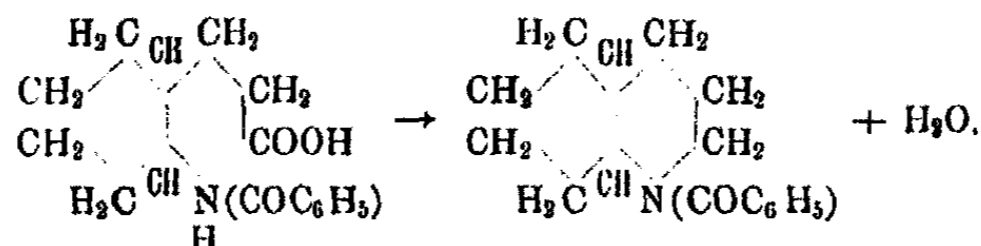
Schon hier beginnt sich eine gewisse Divergenz im Verhalten der Piperidin- und der Decahydrochinolinabkömmlinge bemerkbar zu machen, denn die  $\delta$ -Amidovaleriansäure Schotten's ist als solche nicht nur existenzfähig, sondern sogar verhältnissmässig beständig, sodass ihre Isolirung keine Schwierigkeiten darbietet. Auch die beiden Lactame zeigen Verschiedenheiten: das Oxypiperidin ist neutral, das sechsfach hydrierte Hydrocarbostyryl so stark basisch, dass es ein gegen Wasser beständiges Chlorhydrat zu bilden vermag. Auch ist das Benzoylproduct des ersteren beständiger als das des zweiten; daher die Benzoyl- $\delta$ -amidovaleriansäure durch kochendes Essigsäureanhydrid in Benzoyloxypiperidin verwandelt wird:



während die hexahydrierte Benzoylamidohydrozimmtsäure unter gleichen Bedingungen in Benzoësäure und Hexahydrohydrocarbostyryl zerfällt:



Vermuthlich entsteht auch in letzterem Fall zunächst das benzoylirte Lactam, welches jedoch durch gleichzeitig gebildetes Wasser verseift wird. Es gelingt aber auch das benzoylirte Hexahydrohydrocarbostyryl zu fassen, wenn man die Lactambildung nicht durch Essigsäureanhydrid, sondern durch kochendes Acetylchlorid bewirkt:



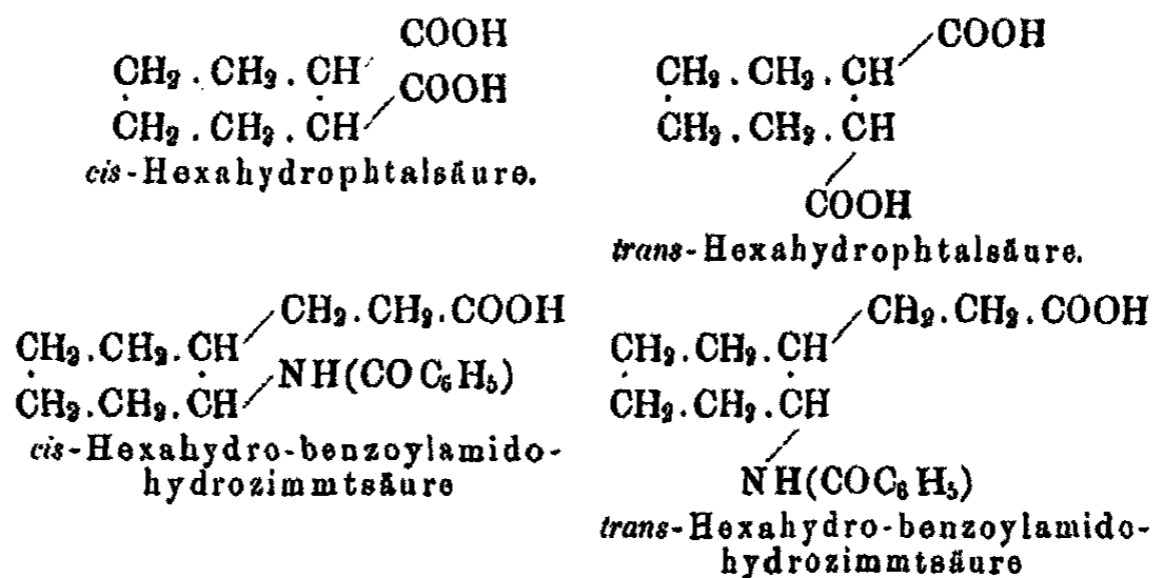
Bringt man das Acetylchlorid jedoch bei höherer Temperatur (115°) zur Wirkung, so entsteht wieder das sechsfach hydrirte Hydrocarbostyryl.

Während ferner das Oxypiperidin Schotten's durch Kochen mit starken Säuren und mit starken Laugen in Amidovaleriansäure zurückverwandelt werden kann, scheidet die entsprechende Ueberführung unseres Hexamethylenabkömmlings in sechsfach hydrirte Amidohydrozimmtsäure an der ausserordentlichen Ringfestigkeit dieses Lactams. Die Ursache des so verschiedenen Verhaltens ist ohne Zweifel in geometrischen Verhältnissen zu suchen: beim Hexahydrohydrocarbostyryl ist das stickstoffhaltige cyclische System durch den angegliederten Hexamethylenring in viel höherem Grade festgelegt als dies beim Oxypiperidin der Fall ist.

Ein unerwartetes Resultat ergab der Versuch, das Hexahydrohydrocarbostyryl nach der Baumann-Schotten'schen Methode zu benzoyliren. Wir erhielten dabei eine Säure von gleicher Zusammensetzung wie die benzoylirte Orthoamido-hexahydrohydrozimmtsäure, aber von anderen Eigenschaften (Schmp. 205°). Eine Erklärung dieser Isomerie auf structurechemischem Wege ist kaum möglich; sie ist auch durch das Resultat der Verseifung ausgeschlossen, denn die neue Säure wird durch Salzsäure in dieselben Componenten zerlegt wie die ältere. Wir haben das auch hier neben Benzoësäure entstehende, sechsfach hydrirte Hydrocarbostyryl so sicher identificiren können, dass die Ausführung von Analysen unnöthig war.

Auch entsteht durch Einwirkung siedenden Acetylchlorids aus beiden Säuren das nämliche benzoylirte Lactam.

Als einzige Deutung dieser Isomerieerscheinung bleibt sonach, wie uns scheint, die stereochemische. In der That liegen die Verhältnisse in diesem Falle ganz wie bei den Hexahydrophthalsäuren, von welchen v. Baeyer bekanntlich ebenfalls zwei geometrisch isomere Formen kennen gelehrt hat. Aus der folgenden Gegenüberstellung:



erkennt man ohne Weiteres die Analogie mit den Isomeriebeziehungen der Fumar- und Maleinsäure. Diese Analogie gilt hier sogar in noch höherem Maasse als bei den Hydrophthalsäuren; denn während jeder der letzteren ein besonderes Anhydrid entspricht, ist den beiden hexahydrirten Benzoylamidohydrozimmtsäuren ein und dasselbe Lactam — das Hydrocarbostyryl des Hexamethylens — gemeinsam, ebenso wie sich von der Fumar- und Maleinsäure nur ein einziges Anhydrid ableitet.

In dieser Thatsache erkennt man zugleich die Möglichkeit, die eine Säure in die andere überzuführen: man verwandelt die erste, durch Oxydation von Benzoyldekahydrochinolin gewonnene Benzoylamidohexahydrohydrozimmtsäure in ihr Anhydrid, schüttelt dieses mit Benzoylchlorid und Natronlauge und erhält nun die geometrisch isomere Säure.

Unter der Voraussetzung, dass die physikalischen Beziehungen bei den Abkömmlingen des Dekahydrochinolins analog sind denen der Malein- und Fumarsäure und denen der Hydrophthalsäuren, würde die direct durch Oxydation erhaltene Säure (Schmp. 196°) als maleinoide, die andere (Schmp. 205°) als fumaroide anzusprechen sein.

Eigenthümlich ist in unserem Falle die Beständigkeit des Anhydrids, wodurch sich dasselbe sowohl von dem der Maleinsäure als von denen der Hydrophthalsäuren unterscheidet. In der Absicht, eine geometrische Umlagerung herbeizuführen, haben wir das sechsfach hydrirte Hydrocarbostyryl sowohl für sich als mit Natronlauge und mit Salzsäure erhitzt, ohne jedoch irgend eine Veränderung beobachten zu können. Um so merkwürdiger ist es, dass dasselbe unter der ge-

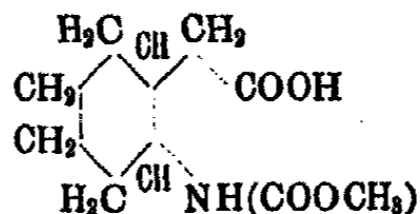
meinsamen Wirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge schon bei 0° aufgespalten wird — eine Erscheinung, welcher als Analogiefall die Ringöffnung der im Uebrigen ebenfalls sehr stabilen Imidazole<sup>1)</sup> an die Seite zu stellen wäre.

Das Benzoylderivat des Hexahydrohydrocarbostyrils ist von diesem selbst — abgesehen vom Mangel basischer Eigenschaften — dadurch wesentlich unterschieden, dass es sowohl durch Säuren wie durch Alkalien mit Leichtigkeit unter Aufnahme der Elemente des Wassers in die zugehörige Säure übergeführt wird.

Die benzoylirte Orthoamidohexahydrozimmtsäure ist übrigens nicht das einzige Product der Oxydation des Benzoyldekahydrochinolins. Daneben trifft man Benzamid und Benzoesäure<sup>2)</sup>.

Wir haben — in der Hoffnung, dadurch der Oxydation eine andere Richtung geben zu können — das Dekahydrochinolin auch in der Form seines Methylurethans,  $C_9H_{16}N(COOCH_3)$ , der Oxydation unterworfen. Letzteres entsteht leicht beim Schütteln der Base mit Chlorkohlensäureäther und Natronlauge. Es stellt ein farbloses, unzersetzt siedendes Oel dar, welches sich unter der Einwirkung rauchender Salpetersäure in ein prachtvoll krystallisirendes Nitroderivat verwandelt — eine insofern erwähnenswerthe Thatsache, als Schotten<sup>3)</sup> bei analoger Behandlung des Phenylurethans die gleichzeitige Abspaltung zweier Wasserstoffatome beobachtet hat. Dass in unserm Fall lediglich Nitrirung erfolgt, ist als eine bei aliphatisch functionirenden Substanzen nicht häufig auftretende Erscheinung hervorzuheben.

Ändert man die Versuchsbedingungen ein wenig, so findet man das Nitroproduct von einer prächtig krystallisirenden Säure begleitet, in welcher dem Analysenergebniss zufolge die carbomethoxylirte Orthoamidophenyllessigsäure des Hexamethylens vorliegt:



<sup>1)</sup> Bamberger und Berlé, Ann. d. Chem. 273, 343.

<sup>2)</sup> Einmal begegneten wir in der Mutterlauge der oben erwähnten Oxydationssäure einer zweiten, etwa 40° niedriger schmelzenden Säure, deren hervorragendes Krystallisationsvermögen wohl zu näherer Untersuchung eingeladen hätte. Leider vermochten wir nur soviel zu isoliren, als zu einer Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nöthig war; das Ergebniss derselben widerstreitet der Annahme nicht, dass hier die sechsfach hydrirte Benzoyl-

orthoamidozimmtsäure,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ , vorlag.  
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}(\text{COC}_6\text{H}_5)$

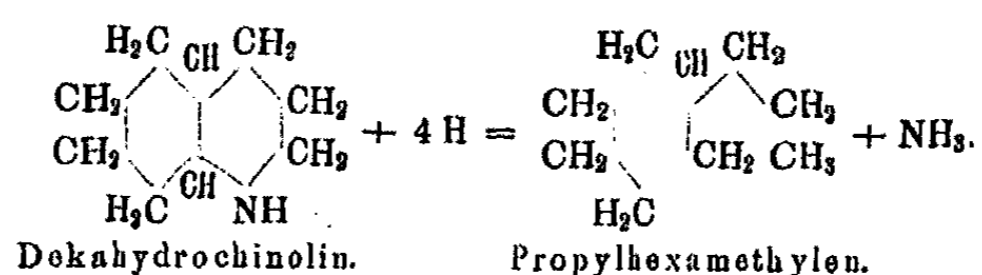
<sup>3)</sup> Diese Berichte 16, 647.



Leider reichte unser Material nicht aus, um die Natur ihrer prächtig krystallisirenden Spaltungsproducte zu ermitteln; wir hätten sonst wahrscheinlich auch das Oxindol des Hexamethylens kennen gelernt.

Dieser Oxydationsverlauf entspricht vollkommen der Ueberführung des Piperidins in Piperidinsäure<sup>1)</sup>.

Wie anfangs erwähnt, bildet sich bei energischer Reduction des Chinolins neben den basischen Producten ein Kohlenwasserstoff in geringer Menge. Derselbe wurde etwas eingehender untersucht als dies Bamberger und Lengfeld möglich gewesen ist; durch Steigerung der Reactionstemperatur und Vermehrung des Reductionsmittels wird seine Bildung wesentlich begünstigt. Man erhält ihn als wasserhelles, leicht bewegliches Liquidum von reinem erfrischenden Petroleumgeruch. Die von Bamberger und Lengfeld geäußerte Vermuthung über seine chemische Natur haben wir als richtig erkannt: er ist Propylhexamethylen, entstanden durch Ausschaltung der Imidgruppe aus dem Ringsystem des Dekahydrochinolins:



Der Kohlenwasserstoff war anfangs mit einem wasserstoffärmeren Körper verunreinigt, denn er zeigte einen zu niedrigen Wasserstoff- und einen zu hohen Kohlenstoffgehalt und lieferte erst nach mehrstündiger Behandlung mit rauchender Schwefelsäure die für Propylhexamethylen berechneten Zahlen. In der That hatte die Schwefelsäure einen Kohlenwasserstoff in Form der Disulfosäure aufgenommen, welcher auf Grund der Analyse des Baryumsalzes als Propylbenzol anzusprechen ist. Vermuthlich ist dasselbe durch die dehydrirende Wirkung freien Joda aus dem Propylhexamethylen erzeugt worden.

Einmal im Besitz grösserer Quantitäten von Dekahydrochinolin, haben wir die Gelegenheit benutzt, diese prachtvoll krystallisirende Base etwas schärfer zu charakterisiren, als dies von Seiten ihrer Entdecker geschehen ist. Von den zu diesem Zweck dargestellten Abkömmlingen erwähnen wir hier nur das Methylderivat. Dasselbe hat sich nicht durch Einwirkung von Jodmethyl, sondern nur durch anhaltendes Kochen mit einer wässrigen Lösung von methylschwefelsaurem Kalium<sup>2)</sup> herstellen lassen. Jodmethyl wirkt vielmehr auf Dekahydrochinolin wie auf Pyrrolin: die Hälfte der Base wird er-

<sup>1)</sup> Schotten, diese Berichte 16, 643.

<sup>2)</sup> vergl. Ladenburg, diese Berichte 24, 1622.

schöpfend methylirt unter Bildung des quaternären Jodids, die andere Hälfte bleibt unverändert:



Der Abbau des Dimethyldekahydrochinoliniumjodids zu stickstofffreien Derivaten, der sicherlich in ähnlicher Weise verlaufen wird wie beim Piperidin, Coniin etc., soll später ausgeführt werden.

#### Experimenteller Theil.

Die Darstellung des Dekahydrochinolins geschah nach dem Vorgang von Bamberger und Lengfeld; nachdem uns aber ein grosser Theil der Digestionsröhren durch Explosion verloren gegangen war, änderten wir das Mengenverhältniss in folgender Weise ab: auf 5 g salzsaures Tetrahydrochinolin<sup>1)</sup> kamen 19 g Jodwasserstoff (V. G. 1.96) und 1 g rother Phosphor in Anwendung; man liess das Gemisch 5 Stunden auf der Temperatur von 230–240°.

Der Röhreninhalt wird, wie er ist, mit Dampf destillirt; dadurch werden die beiden Kohlenwasserstoffe und das gejodete Dekahydrochinolin verflüchtigt, während Dekahydro- und unverändertes Tetrahydrochinolin<sup>2)</sup> im Rückstand verbleiben; sobald nichts mehr übergeht (Ausbleiben der Färbung auf Zusatz von Bichromat und Schwefelsäure), fügt man Natronlauge hinzu und setzt die Destillation fort, bis keine Basen mehr im Destillat nachweisbar sind.

Die Trennung von Dekahydro- und Tetrahydrochinolin erfolgt durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit essigsäurehaltigem Wasser; das erstere wird zum Schluss durch Umkrystallisiren des Chlorhydrats aus Wasser gereinigt; es ist frei von Tetrahydrochinolin, wenn seine angesäuerte Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid oder Bichromat keine Färbung zeigt.

Das aus saurer Lösung sich mit Wasserdampf verflüchtigende Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Dijoddekahydrochinolin durch fractionirte Destillation zu zerlegen, ist nicht möglich, weil letzteres — auch wenn man unter stark vermindertem Druck rectificirt — in Jodwasserstoff und Hexahydrochinolin zerfällt. Wir kochten daher das Gemisch eine Stunde lang auf dem Wasserbad mit alkoholischem Kali und hatten nun die Trennung der Kohlenwasserstoffe von dem

<sup>1)</sup> Dasselbe wird am besten aus Chinolin mittels Natrium und kochendem, absoluten Alkohol dargestellt. Wendet man 96 procentigen an, wie ich das früher in Gemeinschaft mit Lengfeld that, so verläuft die Reduction sehr unbefriedigend (vergl. diese Berichte 23, 1142). Auch bei der Reduction von Naphtalin äussert sich der geringe Wassergehalt von 4 pCt. im Alkohol sehr unangenehm, indem die Hydrirung stets unvollständig bleibt.

<sup>2)</sup> Eben nachweisbare Spuren von Tetrahydrochinolin verflüchtigen sich übrigens auch aus mineralaurer Lösung mit Wasserdampf.

aus dem geiodeten Körper erzeugten Hexahydrochinolin auszuführen, was durch Anwendung von Mineralsäuren leicht gelingt; die ersteren gehen aus saurer Lösung mit Wasserdampf über, das letztere bleibt zurück und ist — in üblicher Weise abgeschieden — vollkommen rein; es siedet ohne weitere Reinigung vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 224.5°—225°. Die Untersuchung desselben ist in der folgenden Abhandlung des Hrn. Tietze mitgeteilt.

Der von Bamberger und Lengfeld gegebenen Charakteristik des Dekahydrochinolins haben wir Folgendes hinzuzufügen: Vermischt man die wässrige Lösung der Base mit einer solchen von Benzochinon, so tritt eine tief grünbraune, fast schwarze Farbe auf und auf Zusatz concentrirter Salzsäure scheiden sich braunrothe Flocken ab, welche von Alkohol bordeauxroth gelöst werden. Eine alkoholische Lösung von Dekahydrochinolin, zu einer ebensolchen von Benzochinon gegeben, ruft eine tief bordeauxrothe, beim Kochen sich nicht ändernde Farbe hervor. Die wässrige Lösung der Base in (überschüssiger) Salzsäure wird durch Zusatz von wässrigem Benzochinon nicht merkbar verändert; stumpft man aber die Mineralsäure durch essigsaures Natrium ab, so färbt sich die Flüssigkeit beim Erwärmen intensiv violettroth (permanganatähnlich).

Alle diese Erscheinungen treten beim Piperidin in genau gleicher Weise auf.

Vermischt man Lösungen von Eisenchlorid und Dekahydrochinolin in rauchender Salzsäure, so entsteht eine gelbe, voluminöse Fällung eines Eisendoppelsalzes, welches aus Alkohol in goldgelben, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt. Aehnliche, in rauchender Salzsäure schwer lösliche Doppelsalze scheiden auf Zusatz von Eisenchlorid sehr viele aromatische Basen ab (Piperidin,  $\alpha$ -Naphtochinolin, Chinolin, Pyridin, Picolin, Tetrahydrochinolin, Anilin, Methylanilin etc.).

Das Pikrat des Dekahydrochinolins krystallisirt aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin — in letzterem allein ist es schwer löslich — in glänzenden, gezackten, flachen Nadeln; aus Benzol in kurzen, stark lichtbrechenden, dicken Prismen. Dieselben erweichen bei etwa 146° und schmelzen bei 151°—152°.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{17}N, C_6H_2(OH).(NO_2)_2$ .

Procente: N 15.22.

Gef. » » 16.15.

*Dekahydrochinolinchlorimid,  $C_9H_{16}:NCl$ ,*

scheidet sich ölig aus, wenn man Chlorkalksolution zu einer wässrigen, mit etwas Essigsäure versetzten Lösung von salzsaurem Dekahydrochinolin zutropfen lässt. Extrahirt man sofort mit Aether und bringt man die mit Chlorcalcium getrocknete, in flachen Schalen befindliche Lösung des Chlorimids so schnell als möglich ins Vacuum

über Schwefelsäure, so hinterbleibt dasselbe als gelbes Oel, welches langsam zu feinen weissen Nadeln vom Schmp.  $125.5^{\circ}$  erstarrt. Letzteren durch Umkrystallisiren auf seine Constanz zu prüfen, war nicht möglich, da das Chlorimid sich viel zu leicht — schon nach kurzer Zeit von selbst — in salzsaures Dekahydrochinolin verwandelt, was man am Steigen des Schmelzpunkts, der schliesslich bei  $276^{\circ}$  stehen bleibt, genau verfolgen kann.

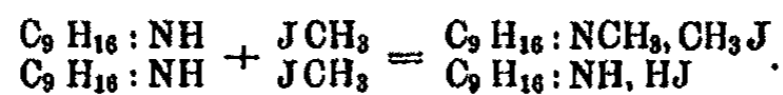
Das Chlorimid hat einen unangenehm stechenden Geruch und greift die Augen an. In Chloroform ist es leicht, in Aether ziemlich leicht löslich.

Sein Verhalten entspricht genau demjenigen des »Piperylenchlorstickstoffs«<sup>1)</sup>.

Die

#### *Methylierung des Dekahydrochinolins*

erfolgt im Sinne der folgenden Gleichung:



Eine absolut ätherische Lösung der Base wurde tropfenweise unter Kühlung mit der berechneten Menge einer ätherischen Jodmethylösung versetzt; die bald erscheinenden weissen Nadelchen vermehren sich so schnell, dass der Gefässinhalt nach kurzer Zeit einen dicken Krystallbrei darstellt. Derselbe wird abgesaugt, mit trockenem Aether gewaschen, im Wasser gelöst und nach Zusatz von Natronlauge ausgeäthert. Der Aetherrückstand bestand aus reinem Dekahydrochinolin; das Chlorhydrat schmolz ohne Weiteres bei  $276^{\circ}$ .

Die wässrige Schicht wurde neutralisirt, zur Trockne eingedampft und im Extractionsapparat mit absolutem Alkohol ausgezogen; das von diesem aufgenommene Product — eine weisse Krystallmasse, aus Dimethyldekahydrochinoliniumjodid bestehend — wurde nach E. Fischer's Methode zunächst in das Chlorid (feine Nadelchen) und dann in das Chloroplatinat verwandelt. Letzteres — grosse, orangerothe, durchsichtige Prismen — in Wasser leicht löslich und bei  $247^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzend, ergab folgende Zahlen:

Ber. für $[\text{C}_9\text{H}_{16} : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ .	
	Procente: Pt 26.30,
	Gef. » » 26.77.

Zur Darstellung des Monomethyldekahydrochinolins,  $\text{C}_9\text{H}_{16} : \text{NCH}_3$ , wurde die Dekabase (7 g) mit der siebenfachen Menge Kaliummethylsulfat und der zwölffachen Menge Wasser bis zur völligen Lösung auf dem Wasserbad erhitzt (etwa 25 Stunden); da die mit Alkali abgeschiedene Base sich als unvollkommen methyliert erwies — sie rea-

<sup>1)</sup> Lellmann, diese Berichte 21, 1924.

girte noch deutlich mit Essigsäureanhydrid — so wurde die Behandlung mit Methylsulfat (das nun portionsweise zugefügt wurde) fortgesetzt.

Das Ende der Reaction war mittels Schwefelkohlenstoff oder Essigsäureanhydrid festzustellen; beide üben auf das Methyldekahydrochinolin keine Wirkung aus.

Letzteres — in üblicher Weise abgeschieden — destillirt völlig unzersetzt bei  $204.5-205.5^{\circ}$  (721 mm) als farbloses, wasserhelles, leicht bewegliches Oel, dessen Geruch dem des Dekahydrochinolins sehr ähnlich ist; es zieht mit Begierde Kohlensäure an, bläut Lakmus und bildet mit Salzsäure dicke Nebel.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}:NHC_3$ .

Procente: C 78.43, H 12.41.

Gef. » » 78.39, » 12.41.

Das Chloraurat scheidet sich fast vollständig in Form goldgelber kleiner Nadeln ab, welche sich in kaltem Wasser nur spärlich, etwas reichlicher in heissem lösen. Es schmilzt bei  $109^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $(C_9H_{16}:NCH_3HCl) AuCl_3$ .

Procente: Au 39.90.

Gef. » » 39.79.

Das Jodmethylat,  $C_9H_{16}:NCH_3, CH_3J$ , fällt beim Vermischen ätherischer Lösungen der Componenten in weissen Nadeln aus, welche sich in Chloroform, Alkohol und heissem Wasser leicht lösen und beim Erkalten des letzteren in grossen, undurchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt  $260^{\circ}$  krystallisiren. Es ist identisch mit dem Salz, das aus Dekahydrochinolin und Jodmethyl erhalten wurde.

Analyse: Ber. Procente: J 43.05.

Gef. » » 43.57.

*Dekahydrochinolinmethylurethan,  $C_9H_{16}:N(COOCH_3)$ .*

In ein Gemisch von 5 g Dekabase, 2 g Kali und 7 g Wasser liess man unter Kühlung 3.3 g Chlorkohlensäuremethylester eintropfen; nach zweistündigem Stehen wurde mit verdünnter Natronlauge bis zum Verschwinden des Estergeruchs durchgeschüttelt und ausgeäthert. Der Aetherextract, erst mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure, zum Schluss wieder mit Wasser gewaschen, hinterliess, nachdem er mit Chlorcalcium getrocknet war, das Urethan sofort in reinem Zustande; es siedete vollständig innerhalb eines halben Grades (bei  $277-277.5^{\circ}$ ,  $b = 712$  mm).

Es stellt ein farbloses, wasserhelles, ziemlich leichtflüssiges Oel von erfrischend ätherischem, an Pfeffermünz erinnernden Geruch dar. In starker Salzsäure leicht löslich, wird es durch Wasser wieder ausgefällt; die üblichen Solventien, Ligroin nicht ausgenommen, lösen es leicht.

Analyse: Ber. Procente: N 7.10,  
Gef. » » 7.23.

*Nitrodekahydrochinolinmethylurethan*,  $C_9H_{15}(NO_2):N(COOCH_3)$ .

Eine Eisessiglösung des Urethans — vorsichtig unter starker Kühlung in eine eisessigsäure Lösung des zehnfachen Gewichts rother rauchender Salpetersäure eingetropt — ruft keine Gasentwicklung hervor, da unter diesen Umständen eine Oxydation nicht erfolgt. Giesst man die Lösung auf zerstoßenes Eis, so fällt der Nitrokörper krystallinisch aus. Durch Krystallisation aus kochendem Ligroïn nimmt er die Form atlasglänzender, schwach gelblicher Nadeln vom Schmelzpunkt  $109^{\circ}$  an. In den üblichen Solventien ist er leicht, in kaltem Ligroïn und Wasser schwer und in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 54.54, H 7.43, N 11.57,  
Gef. » » 54.43, 54.36, » 7.76, 7.45, » 11.72.

Brom, zu einer Eisessiglösung des Nitrokörpers unter Wasserkühlung bis zur bleibenden Färbung hinzugefügt, erzeugt ein auf Wasserzusatz weisse und krystallinisch ausfallendes Derivat, welches aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroïn in glänzenden durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt  $170^{\circ}$  krystallisirt.

Oxydation des Benzoyldekahydrochinolins.

Das Benzoylproduct der Base ist schon von Bamberger und Lengfeld, aber in so geringer Menge dargestellt worden, dass es nicht einmal bis zur Constanz des Schmelzpunktes umkrystallisirt werden konnte.<sup>1)</sup>

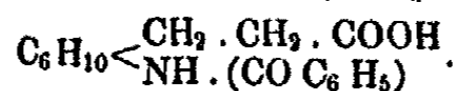
Man stellt es zweckmässig in folgender Weise dar: 6 g Base werden in einer Lösung von 2.5 g Kali in 10 g Wasser suspendirt und mit 15 g Aether vermischt; dazu giebt man langsam unter Eiskühlung eine Lösung von 6 g Benzoylchlorid in der gleichen Menge Aether. Nach zweistündigem Stehen bei  $0^{\circ}$  wird bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruches mit verdünnter Lauge durchgeschüttelt; dann hebt man die ätherische Schicht ab, wäscht sie successive mit Wasser, verdünnter Säure und wieder mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und entfernt das Lösungsmittel; es hinterbleiben 10 g der krystallisirten Verbindung.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1150.

<sup>2)</sup> Man achte darauf, dass das Benzoylchlorid rein ist; wir haben mit einem unreinen käuflichen Präparat die übelsten Erfahrungen gemacht. Die Benzoylirung kann auch in absolut alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid ausgeführt werden. Diese Methode ist auch für die Darstellung des nicht immer leicht krystallisirt zu erhaltenden Benzoylpiperidins zu empfehlen.

Dieselbe scheidet sich aus Ligroin in dicken, harten glänzenden Prismen ab, welche meist knollenartig zusammengewachsen sind, bei 96° schmelzen und unzersetzt bei 352—354° (b = 714 mm) sieden.

*Maleinoide Benzoyl-o-amidohexahydrozimmtsäure,*



3 g der Benzoylverbindung werden in 420 g Wasser suspendirt, welche sich in einem emaillirten Topf befinden und während der ganzen Operation mit Hilfe einer Wasserturbine in lebhafter Bewegung erhalten werden. Man fügt langsam und nur in dem Masse, in welchem sich die Flüssigkeit entfärbt, eine Lösung von 6 g Kaliumpermanganat und 1.5 g Krystalsoda in 170 g Wasser hinzu. Das verdampfende Wasser wird zeitweise ersetzt, sodass das Volum annähernd das gleiche bleibt. Während der ganzen Operation, welche durchschnittlich 30 Stunden dauert, hält man die Temperatur auf etwa 70°. Diese Vorschrift — das Ergebniss sehr zahlreicher Versuche — ist möglichst genau zu befolgen.<sup>1)</sup>

Die Flüssigkeit wird, wie sie ist, zur Entfernung und Wiedergewinnung unveränderten Benzoyldekahydrochinolins mit Aether ausgeschüttelt, dann vom Braunstein (der noch für sich mit Wasser auszukochen ist) abgesaugt, zur Vertreibung des gelösten Aethers schwach erwärmt und angesäuert. Das in der Ueberschrift bezeichnete Oxydationsproduct scheidet sich sofort in glänzend weissen, fast reinen Krystallflocken aus.

Das Filtrat dieser Säure wurde neutralisirt, stark eingedampft und nach dem Erkalten mit Chloroform ausgeschüttelt, welches reines Benzamid aufnimmt; dasselbe schmolz, aus Benzol umkrystallisirt, bei 128°, wurde durch Natronlauge in Benzoëssäure und Ammoniak zerlegt und zum Ueberfluss durch die folgende Analyse identificirt:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ .

Procente: C 69.43, H 5.78, N 11.57.

Gef. » » 70.10, » 6.05, » 11.65.

Die nach Entfernung des Benzamids hinterbleibende Lösung giebt nach dem Ansäuern an Aether reine Benzoëssäure ab.

Die beiden letztgenannten Körper entstehen nur in untergeordneter Menge; Hauptproduct ist die benzoylirte Hexahydroamidozimmtsäure. Dieselbe löst sich in heissem Wasser sehr wenig, fast gar nicht in kaltem, ziemlich schwer in Chloroform und kaltem Eisessig, noch schwerer in Benzol und Aether, leicht in siedendem Eisessig. Aus letzterem krystallisirt sie in atlasglänzenden, zu Büscheln

<sup>1)</sup> Vergl. Williamson, Dissert. S. 45.

gruppirten langen Nadeln vom Schmp. 196°. Sie ist schwer verbrennlich und muss — um richtige Analysenzahlen zu geben — mit reichlichen Mengen gepulvertem Bleichromat gemischt und lange Zeit auf Rothgluth erhitzt werden.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10} \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \\ \backslash \\ NH(C_7H_5O) \end{matrix}$ .

Procente: C 69.81, H 7.63, N 5.09.  
Gef. » » 69.7, 69.48, 69.94, » 7.88, 7.71, 8.25, » 5.38, 5.27.

Das Silbersalz,  $C_{16}H_{19}NO_3Ag$  — ein auch in siedendem Wasser schwer löslicher, gelatinöser, weisser Niederschlag — fällt beim Erkalten der wässrigen Lösung gallertig aus.

Procente: Ag 28.27,  
Gef. » » 28.15, 27.85.

Das Bleisalz,  $C_{16}H_{19}NO_3Pb$ , bildet voluminöse, beim Erwärmen krystallinisch werdende Flocken, welche sich kaum in Wasser, leicht in Essigsäure lösen.

Procente: Pb 27.54,  
Gef. » » 27.65.

Cadmium — und ebenso Zinksulfat erzeugen in einer verdünnten, mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure erst beim Erwärmen weisse Fällungen der betreffenden Salze. Das Mercurisalz fällt auch in der Kälte sofort aus.

Kupferacetat bewirkt beim Erwärmen Abscheidung blaugrüner Flocken. Das Baryumsalz ist leicht löslich.

Concentrirte Salzsäure nimmt die Säure leicht auf und scheidet sie beim Verdünnen wieder aus.

Gegen Alkalien ist sie recht beständig; nach zwölfstündigem Kochen mit 5procentiger Kalilauge war sie unverändert, ebenso als sie für sich einige Zeit auf 230° erhitzt worden war. —

Wir wollen eine zweite Säure nicht unerwähnt lassen, obwohl wir ihr nur ein einziges Mal begegnet sind. Sie wurde, gemengt mit etwas Benzamid, aus dem Filtrat der eben besprochenen erhalten, als dasselbe — ohne vorher concentrirt zu werden — sehr oft mit Chloroform ausgeschüttelt wurde; der Chloroformrückstand wurde in Soda gelöst und, nachdem das Benzamid durch Ausschloformiren entfernt war, angesäuert; Chloroform entzog der Lösung alsdann die Säure, welche ölig nach dem Abdestilliren hinterblieb, durch starke Abkühlung aber zum Erstarren gebracht wurde; auf porösem Porzellan abgesaugt und aus verdünntem Eisessig wiederholt umkrystallisirt, erschien sie in glänzenden weissen Nadeln vom constanten Schmp. 153.5°. Sie ist in Wasser sehr schwer, spielend in Eisessig, leicht in Chloroform und Alkohol, und ziemlich leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich. Die Analyse — zu mehr als einer reichte das Material nicht aus — ergab:

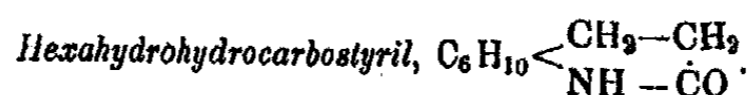
Procente: C 70.62, H 8.00.



Eine benzoylirte Amidohexahydrozimmtsäure verlangt:

Procents: C 70.33, H 6.96.

Wir konnten ferner feststellen, dass die Säure, mit Salzsäure auf 150—160° erhitzt, in Benzoesäure und ein Chlorhydrat zerlegt wird, das — nachdem die Benzoesäure durch Ausäthern entfernt ist — in schönen, glänzenden, in Alkohol und Wasser leicht löslichen Krystallen hinterbleibt. Durch feuchtes Silberoxyd wird es in einen chlorfreien, in glänzenden, bei 127° schmelzenden Prismen krystallisirenden Körper verwandelt, welcher mit Phosphorwolframsäure einen weissen Niederschlag giebt. Derselbe — in Benzol und Wasser leicht, in Aether schwer löslich — konnte wegen Substanzmangel leider nicht untersucht werden.



1.5 g der benzoylirten Säure wurden mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure 5 Stunden auf 160° erhitzt. Die im Rohr breitartig abgeschiedene Benzoesäure, zusammen mit der in Lösung verbleibenden und durch Ausäthern gesammelten wog 0.7 g; ihr Gewicht entsprach somit genau der Theorie. Die wässrig-salzsaure Lösung brachte man auf dem Wasserbad zur Trockne. Der Rückstand — das salzsaure Salz des in der Ueberschrift bezeichneten Lactams — wurde bis zur Gewichtsconstanz auf 100° erhitzt und mit frisch gefälltem Silberoxyd zersetzt. Das auf dem Filter gesammelte Chlor-silber wurde mittels Salpetersäure von überschüssigem Oxyd befreit und gewogen.

Ber. für  $C_9H_{15}NO, HCl$ .

Procente: Cl. 18.73.

Gef. » » 19.10.

Das Filtrat, durch Schwefelwasserstoff entsilbert und eingedampft, hinterliess das Hexahydrohydrocarbostyryl in weissen Krystallen, deren Verbrennung nicht weniger schwierig ist als die der oben erwähnten Säure.

Ber. für  $C_9H_{15}NO$ .

Proc.: C 70.58,

H 9.80,

N 9.15.

Gef. » » 68.6, 68.9, 68.4, 70.39<sup>1)</sup>, » 9.09, 9.41, 9.79, 10.27, » 9.13, 9.81.

Das Anhydrid ist in Alkohol, Chloroform und heissem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht, in Aether schwer löslich; durch Natronlauge wird es aus wässriger Lösung gefällt. Mineralsäuren lösen es sofort auf und setzen es auf Zusatz von essigsaurem Natrium in seideglänzenden Nadeln wieder ab. Es schmilzt bei 151°, sublimirt aber schon bei 100° in glänzenden Blättchen.

<sup>1)</sup> Am längsten und stärksten gegläht, daher die besten Zahlen.

Ueber die Krystallform der aus Wasser anschliessenden, dicken, stark lichtbrechenden, glasglänzenden Prismen verdanken wir Hrn. Prof. Haushofer folgende Angaben:

System: monoklin.

$$a : b : c = 1.3178 : 1 : 0.9953$$

$$\beta = 73^\circ 34'$$

Kleine tafelförmige Krystalle der Combination:

$$\infty p \infty (100) = a \quad \infty P (110) = p \quad - \quad p \infty (101) = r \quad p \infty (10\bar{1}) = s.$$

Sehr gewöhnlich sind Zwillingsverwachsungen nach der Fläche  $a$ , wodurch die Krystalle einen vollkommen rhombischen Habitus gewinnen.

Gemessen.	Berechnet.
$p : p = 110 : 1\bar{1}0 = 76^\circ 42'$	— —
$a : p = 100 : 101 = 137^\circ 16'$	— —
$s : a = 10\bar{1} : 100 = 116^\circ 13'$	— —
$p : r = 110 : 101 = 117^\circ 10'$	117° 7'

Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene. Im convergenten polarisirten Licht kommt auf der Fläche  $a$  (im spitzen Winkel  $\beta$ ) dünner Blättchen das Interferenzbild einer optischen Axe zur Erscheinung, in Folge der Zwillingsbildung tritt auch gewöhnlich ein aus Zweiringsystemen combinirtes und gestörtes Bild auf.

Die wässrige Lösung des Hexahydrohydrocarbostyrils reagirt neutral und hat einen schwach bitteren Geschmack. Sie erzeugt mit Phosphorwolframsäure einen weissen, in heissem Wasser leicht löslichen, beim Erkalten ausfallenden Niederschlag; ebenso treten die übrigen charakteristischen Alkaloidreactionen ein. Ueber die physiologische Wirkung theilte Hr. Prof. Filehne gütigst Folgendes mit:

›Ihre Erwartung, dass Ihr Oxydekahydrochinolin sich in seinen physiologischen Wirkungen dem Schotten'schen ›Oxypiperidin‹ ähnlich erweisen werde, hat sich in der That als richtig herausgestellt. Es ist ebenfalls ein Krampfgift und die beobachteten Wirkungen stimmen mit dem allerdings nur sehr kurz von H. Schotten für das Oxypiperidin angegebenen vollständig überein. Ihr Körper hat den Giftigkeitsgrad etwa des Brucins. Indessen weicht qualitativ das Vergiftungsbild bei Ihrem Stoffe und voraussichtlich auch bei dem Schotten's ein wenig von demjenigen des Brucins und Strychnins ab und erinnert — trotz wesentlicher Unterschiede — stellenweis an das ebenfalls krampfmachenden Picrotoxins‹.

Das salzsaure Salz des hexahydrirten Hydrocarbostyrils — in Wasser spielend, in Alkohol leicht, in Aether garnicht löslich — krystallisirt aus einem Gemisch der beiden letzteren in feinen weissen

Nadeln vom Schmelzpunkt 174°. Es ist so enorm schwer verbrennlich, dass der in verschiedenen Analysen gefundene Kohlenstoffgehalt um etwa 6 pCt. hinter der theoretischen Zahl zurückblieb. Gleichwohl kann bezüglich seiner Formel kein Zweifel sein, denn erstens gaben die Chlorbestimmungen genaue Resultate:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{15}NO, HCl$ .

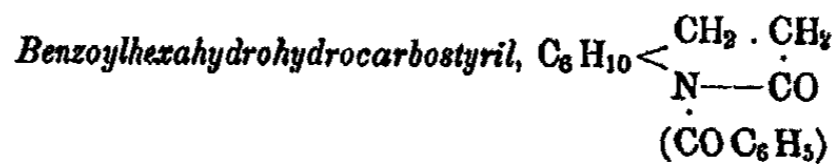
Procente: Cl 18.73, H 8.44.

Gef. » » 19.10, 19.0, 18.97, 18.8, » 8.04, 8.9.

und zweitens ist seine Entstehungsweise und sein Verhalten eindeutig: es wurde durch Eindampfen der concentrirt salzsauren Lösung des Hexahydrohydrocarbostyrils erhalten und lieferte dieses zurück, als es mit feuchtem Silberoxyd zersetzt wurde.

Bemerkenswerth ist die grosse Stabilität des sechsfach hydrierten Hydrocarbostyrils; es wurde fünf Stunden lang für sich, mit Salzsäure und mit zwanzigprocentiger Natronlauge auf 210° erhitzt und in allen diesen Fällen unverändert wiedererhalten.

Dasselbe Anhydrid entstand, als 2 g der benzoylirten Säure (196° Schmp.) mit 6 g Acetylchlorid (oder auch Essigsäureanhydrid) 8 Stunden auf 110—115° erhitzt wurden.



ist das Product der Einwirkung von Acetylchlorid (6 g) auf Benzoylamidohexahydrohydrozimmtsäure (2 g); nachdem beide 4 Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbad erwärmt worden waren, wurde das überschüssige Chlorid im Vacuum über Kali entfernt. Der Rückstand, mit Soda übergossen und mit Chloroform durchgeschüttelt, giebt das benzoylirte Lactam an dieses leicht ab.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in farblosen, weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 85°. Hr. Hoffmann analysirte dasselbe mit folgendem Resultat:

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{19}NO_2$ .

Procente: C 74.70, H 7.39, N 5.44.

Gef. » » 74.44, 74.58, » 7.45, 7.41, » 5.53.

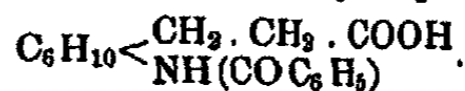
Es ist in den üblichen organischen Solventien leicht, in Wasser sehr wenig löslich, ohne basische Eigenschaften und von bitterem Geschmack.

Mit (der vierfachen Menge starker) Salzsäure einige Stunden auf 160° erhitzt, zerfällt es in Benzoësäure und salzsaures Hexahydrohydrocarbostyryl.

Mit zehnprocentiger Natronlauge 10 Minuten gekocht ging es vollkommen in Lösung und beim Ansäuern fiel die maleïnoïde, sechsfach hydrierte Benzoylamidohydrozimmtsäure aus, welche sofort den con-

stanten Schmelzpunkt 196° zeigte. Das gleiche tritt ein, wenn man das Lactam (0.5 g) mit 2 ccm rauchender Salzsäure 1 Minute erhitzt; es löst sich dabei auf und scheidet auf Wasserzusatz die genannte Säure ab.

*Fumaroide Benzoyl-o-amidohexahydrozimmtsäure,*



Hexahydrohydrocarbostyryl wird in 15procentiger Natronlauge gelöst und bei 0° allmählich unter Umschütteln mit überschüssigem Benzoylchlorid versetzt; nachdem letzteres verschwunden war, wurde die alkalische Lösung zur Entfernung von unangegriffenem Lactam auschloroformirt und angesäuert. Dem in voluminösen Flocken ausfallenden Niederschlag wird die reichlich beigemengte Benzoësäure durch wiederholtes Auskochen mit Wasser entzogen; die zurückbleibende fumaroide Säure wird schliesslich aus starker siedender Essigsäure umkrystallisirt und so in Form langer weisser atlasglänzender Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 205° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 69.81, H 7.63, N 5.09.  
Gef. » » 69.16, » 7.88, » 5.14.

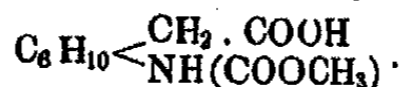
Die Säure ist in Alkohol leicht, in Eisessig sehr leicht, in Aether schwer löslich. Wasser nimmt sie kaum merkbar auf.

Das Silbersalz, ein weisser gallertartiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag, ist ziemlich lichtbeständig.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{NO}_3\text{Ag}$ .  
Procente: Ag 28.17.  
Gef. » » 28.79.

Man erhält aus der Säure dieselben cyclischen Derivate wie aus der geometrisch isomeren: erwärmt man sie mit (der dreifachen Menge) Acetylchlorid unter Rückfluss, so entsteht das bereits beschriebene benzoylirte Hexahydrohydrocarbostyryl vom Schmelzpunkt 85° (und zwar aus 1 g Säure 0.9 g des letzteren); lässt man dagegen concentrirte Salzsäure einige Stunden bei 160° einwirken, so bildet sich Hexahydrohydrocarbostyryl neben Benzoësäure.

*Carbomethoxylirte Hexahydro-o-amidophenyllessigsäure,*



5 g Dekahydrochinolinmethylurethan (s. früher) gelöst in 2.5 g Eisessig wurden allmählich in 15 g rauchende Salpetersäure eingetragen; die Temperatur überstieg nie 10°. Das Hinzufügen geschieht derartig, dass eine langsame, ruhige Gasentwicklung stattfindet. Nach beendigter Reaction überlässt man das Product sich selbst etwa 3 Stunden lang.

Als es nach dieser Zeit auf zerstoßenes Eis gegossen wurde, schied sich ein klebriges, dickes Oel aus, welches — unter guter Kühlung mit Soda neutralisirt — zum grössten Theil in Lösung ging. Durch Ausäthern konnte man nun das gleichzeitig entstehende, oben beschriebene Nitrodekahydrochinolinmethylurethan (Schmp. 190°) beseitigen.

Die wässrige Lösung schied auf Säurezusatz den in der Ueberschrift bezeichneten Körper als Oel ab; in Aether aufgenommen und im Vacuum vom Lösungsmittel befreit, präsentirte er sich als halbfeste Masse, die nur mit etwas Aether angerieben und schnell filtrirt zu werden brauchte, um vollkommen hart und krystallinisch zu werden; das Gewicht betrug 20 pCt. des Urethans.

Die Säure krystallisirt in prachtvoll glasglänzenden, stark lichtbrechenden, bis 2 cm langen Prismen oder bei rascher Ausscheidung in feinen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 153.5°. Sie ist in Chloroform, Alkohol und rauchender Salzsäure spielend, in Aether ziemlich leicht, in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer und in Ligroin beinahe garnicht löslich; kochendes Benzol nimmt sie ziemlich gut auf.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}NO_4$ .

Procente: C 55.81, H 7.91, N 6.51.

Gef. » » 56.92, » 8.21, » 6.54.

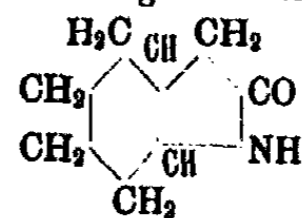
Das Silbersalz fällt aus der neutralisirten Lösung unserer Säure auf Zusatz von Silbernitrat als voluminöser gallertartiger Niederschlag. Heisses Wasser löst das sich leicht schwärzende Salz ziemlich leicht, kaltes Wasser schwer auf.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10} \begin{matrix} CH_2 \cdot COOAg \\ | \\ NH(COOCH_3) \end{matrix}$ .

Procente: Ag 33.33.

Gef. » » 33.82.

Eine Lösung des Ammonsalzes, auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, hinterlässt die freie Säure in langen Nadeln. Leider verfügten wir über so wenig Material, dass wir die (mit allem Vorbehalt gegebene) Formel der Säure weder durch Analyse anderweitiger Salze noch durch genaueres Studium der Abbauprodukte zu stützen vermochten. Das einzige, was noch festzustellen war, ist die Thatsache, dass die Substanz — mit rauchender Salzsäure bei 160° zerlegt — prächtige (anscheinend rhombische) Krystalle eines Chlorhydrates liefert, aus welchen durch Behandlung mit Silberoxyd ein schön krystallisirender Körper von hohem Schmelzpunkt hervorgeht. Vermuthlich liegt hier das Oxindol des Hexamethylens



vor.

*Propylhexamethylen und Propylbenzol*

entstehen stets in geringer Menge bei energischer Reduction des Chinolins neben dem Dekahydrür und dem gejodeten Derivat. Um sie in etwas reichlicherer Menge zu erhalten, haben wir in besonderen Fällen die Temperatur und die Menge des Reduktionsmittels erhöht:

5 g salzsaures Tetrahydrochinolin, 0,65 g rother Phosphor und 29 g rauchende Jodwasserstoffsäure werden 6 Stunden lang auf der Temperatur von 300—310° erhalten; um sich gegen Explosion der Röhren möglichst zu schützen, ist es rathsam, sehr allmählich — in einem Zeitraum von etwa 4 Stunden — auf die gewünschte Temperaturhöhe hinaufzugehen; namentlich das Intervall 180—210° erwies sich als gefährlich.

Die Reindarstellung des Kohlenwasserstoffgemisches entspricht den beim Dekahydrochinolin gemachten Angaben. Dasselbe siedete über Natrium zwischen 137 und 170°. Man analysirte die Fraction 137—153° (A) und die Fraction 153—170° (B):

Analyse: Ber. für $C_9H_{18}$ :	Proc. C	85.71,	H	14.28.
» » $C_9H_{12}$ :	»	» 90.00,	»	10.00.
A: Gef.	»	» 87.75,	»	11.94.
B: »	»	» 88.96,	»	11.19.

Man hatte also vermuthlich ein durch Rectification schwer trennbares Gemisch von Propylhexamethylen (angereichert in der Fraction A) und Propylbenzol vor sich. Um letzteres zu entfernen, digerirte man die gesammte Menge einige Stunden mit rauchender Schwefelsäure; in der That gewann man — nachdem auf Eis gegossen und mit Aether extrahirt worden war — nur etwa den zehnten Theil der ursprünglichen Kohlenwasserstoffmenge zurück. Derselbe siedete über Natrium zum grösseren Theil zwischen 137 und 147° (A'), zum kleineren Theil zwischen 147 und 167° (B') [b = 720 mm). Die Analyse ergab jetzt ziemlich annähernd die für Propylhexamethylen geforderten Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_9H_{18}$ :	Proc. C	85.71,	H	14.28.
A': Gef:	»	» 85.05,	»	13.96.
B': »	»	» 85.41,	»	14.00.

Ueber die Natur des Kohlenwasserstoffs — eines leicht beweglichen, wasserhellen, Permanganat nicht entfärbenden Liquidums von reinem Petroleumgeruch — kann ein Zweifel wohl nicht bestehen, obwohl das immerhin weite Siedepunktsintervall zeigt, dass derselbe nicht ganz rein war. In neuester Zeit ist Propylhexamethylen, wie es scheint von Tschitschibabin<sup>1)</sup> durch Reduction von Cumol als ein bei 140—142° siedendes Oel dargestellt worden; die Eigenschaften

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 310.

stimmen also ziemlich gut mit denen unserer Substanz (Fraction A') überein<sup>1)</sup>.

Um einen Einblick in die Natur des von der rauchenden Schwefelsäure aufgenommenen Kohlenwasserstoffs zu erhalten, wurde die saure Flüssigkeit mit (gut ausgewaschenem) Baryumcarbonat neutralisirt und der dabei entstandene Salzbrei häufig mit siedendem Wasser ausgezogen; die durch Eindunsten gewonnene Krystallmasse zerlegte Hr. Hoffmann durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol in drei Fractionen, welche von ihm mit folgendem Ergebniss analysirt wurden:

Gef. I.	II.	III.
Ba 31.28	32.89	33.48.

Für propylbenzolmonosulfosaures Baryum berechnet sich der Metallgehalt zu 25.61 pCt., für disulfosaures Salz zu 33.01 pCt.

#### 275. H. Tietze: Zur Kenntniss des Hexahydrochinolins<sup>2)</sup>.

[XIII. Mittheilung über hydrirte Chinoline von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 31. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

In der vorangehenden Abhandlung ist dargelegt worden, dass das Hexahydrochinolin kein unmittelbares Reductionsproduct des Chinolins ist, sondern erst durch die Einwirkung des Alkalis auf Dijoddekahydrochinolin gebildet wird.

Ich habe die von Bamberger und Lengfeld<sup>3)</sup> nur oberflächlich untersuchte Base, welche mir als Nebenproduct der Dekahydrochinolindarstellung von Hrn. Prof. Bamberger zur Verfügung gestellt wurde, etwas schärfer charakterisirt als dies den Entdeckern möglich war. Ihrem ganzen Verhalten nach steht sie dem Tetrahydrochinolin sehr viel näher als der Dekabase.

<sup>1)</sup> Wir sind uns wohl bewusst, dass die Untersuchung des bei der Reduction von Chinolin resultirenden Kohlenwasserstoffgemisches viel gründlicher vorzunehmen wäre als es uns möglich war. Unter Anwendung grösserer Materialmengen würde man sowohl Propylhexamethylen wie Propylbenzol ohne Zweifel im Zustande völliger Reinheit erhalten können. Allein bei der enormen Mühe, mit der diese Untersuchung verbunden ist, konnten wir uns zu einer Wiederholung in noch grösserem Maassstabe nicht entschliessen. Für die gesammte Arbeit über Dekahydrochinolin (einschliesslich des mit Hrn. Lengfeld früher publicirten Theils) mussten etwa 550 Glasröhren (mit 2800 g Tetrahydrochinolinchlorhydrat und 11 kg bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure) geschmolzen werden.

<sup>2)</sup> Vergl. die Fussnote 2 am Anfang der vorangehenden Abhandlung von Bamberger und Williamson. <sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 1138.

Die früheren Angaben habe ich bestätigen können. Die Base siedete scharf bei 224.5—225° (b = 712 mm) und lieferte folgende Analysenzahlen:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{13}N$ .

Procente: C 79.99, H 9.62.  
Gef. » » 79.92, » 9.79.

Das Sulfat scheidet sich als Krystallbrei ab, wenn die verdünnt schwefelsaure Lösung der Base mit Vitriolöl versetzt und abgekühlt wird. Langsam aus verdünnter Schwefelsäure krystallisierend bildet es seidenglänzende, bis 1 cm lange Nadeln vom Schmelzpunkt 174°. Es eignet sich gut zur Reinigung.

Das Chlorhydrat, schon von Bamberger und Lengfeld erhalten, schmilzt bei 171°.

Das Chloroplatinat bildet gelbe, beim Trocknen grün werdende, sehr unbeständige Blättchen.

Hexahydrochinolylphenylthioharnstoff,  $C_9H_{13}N \cdot CS \cdot NHC_6H_5$ , scheidet sich sehr bald als wavelitartige Krystallmasse aus, wenn gleiche Mengen der Base und Phenylsenföls bei Gegenwart von etwas Aether vermischt werden. Schmelzpunkt 127.5°. Leichtlöslich in heissem Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol.

Analyse: Ber. Procente: N 10.37.  
Gef. » » 9.84.

Hexahydrochinolylphenylharnstoff,  $C_9H_{13}N \cdot CO \cdot NHC_6H_5$ , aus 0.9 g Base und 0.8 g Phenylcyanat unter Zusatz von Benzol und Eiskühlung dargestellt, scheidet sich als sebestartig verfilzte Krystallmasse aus. Aus Alkohol, der es in der Hitze leicht aufnimmt, krystallisirt es in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 159—161° aus. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol.

Analyse: Ber. Procente: N 11.06.  
Gef. » » 11.21.

Dihexahydrochinolylthioharnstoff,  $(C_9H_{13}N)_2 : CS$ , wurde durch mehrtägiges Erhitzen der Base mit Schwefelkohlenstoff (oder 8 stündiges Erwärmen im Rohr auf 100°) in Form sammetglänzender Nadeln vom Schmelzpunkt 129° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 73.02, H 7.70, N 8.9.  
Gef. » » 72.40, » 7.56, 7.68, » 8.9.

Benzoylhexahydrochinolin,  $C_9H_{13}N(COC_6H_5)$ . Die verdünnt ätherische Lösung der Base wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Kalilauge und dann unter Eiskühlung und kräftigem Schütteln tropfenweis mit der äquivalenten Menge Benzoylchlorid versetzt. Die Verbindung scheidet sich sehr bald in weissen Nadeln ab, welche im Aether suspendirt sind. Unverändertes Hexahydrochinolin entzieht man der ätherischen Schicht durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure. Man hebt den Aether ab und reinigt den



Rückstand durch Krystallisation aus kochendem Alkohol, der beim Erkalten reichliche Substanzmengen absetzt. Weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 119—121°, leicht in Chloroform, schwer in Aether und etwas auch in Wasser löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 5.85.  
Gef. » » 6.16, 6.45.

Die

*Oxydation des Benzoylhexahydrochinolins*

verläuft der Hauptsache nach unter Bildung von Benzoylanthranilsäure; daneben entstehen Benzamid, Benzoësäure und Oxalsäure.

0.5 g wurden in 300 g Wasser suspendirt und allmählich in Portionen von 8—10 ccm unter beständigem Rühren (mittels Turbine) mit einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat und 0.6 g Krystallsoda in 100 g Wasser versetzt; das verdampfende Wasser wurde zeitweilig ersetzt. Temperatur während der ganzen Operation etwa 80°. Nach völliger Entfärbung wird der Brauustein durch Filtration beseitigt und wiederholt mit etwas Sodalösung ausgekocht; nach dem Trocknen giebt er an Chloroform 25—30 pCt. unverändertes Ausgangsmaterial ab. Auch die eingeeengten und abgekühlten wässrigen Braunsteinfiltrate scheiden noch ein wenig davon aus.

Nach dem Zusatz von Salzsäure fällt die Benzoylanthranilsäure in weissen Krystallflocken nieder, welche aus 50procentigem Alkohol krystallisirt den Schmp. 176.5—177° zeigen<sup>1)</sup>. Hr. Dr. Tietze zerlegte die Substanz in bekannter Weise<sup>1)</sup> mit Salzsäure und erhielt neben Benzoësäure Anthranilsäure (Schmp. 143.5 statt 145°).

Aus den Mutterlaugen der Benzoylanthranilsäure konnte durch wiederholtes Ausschloformiren etc. reines Benzamid (Schmp. 127°) isolirt werden; in der Sodalösung, mit welcher die Chloroformlösung des letzteren durchzuschütteln ist, findet sich ziemlich viel Benzoësäure. Die Oxalsäure — in der wässrigen Schicht der Chloroformausschüttelung hinterbleibend — ist leicht mittels Calciumacetat nachzuweisen.

Hr. Dr. Tietze untersuchte schliesslich noch die

*Einwirkung von Brom auf Hexahydrochinolin.*

2 Atome des ersteren werden von einer Chloroformlösung der Base unter sofortiger Entfärbung und Selbsterwärmung absorbirt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle nehmen auch bei wiederholter Krystallisation keinen scharfen, constanten Schmelzpunkt an. Wasser wirkt dissociirend und scheidet ein Oel ab, welches mit Aether aufgenommen wird; im Wasser verbleibt bromwasserstoffsaures Hexahydrochinolin. Die ätherische Schicht scheidet beim Durchleiten

<sup>1)</sup> vergl. Bamberger und Sternitzki, diese Berichte 26, 1304.

von Bromwasserstoffgas weisse Krystalle vom Schmp. 184° aus. Dieselben werden durch Wasser zersetzt und auf Zusatz concentrirter Bromwasserstoffsäure unverändert abgeschieden. Die Analyse ergab Hrn. Dr. Tietze die Formel eines Monobromhexahydrochinolinbromhydrats.

Analyse: Ber. Procente: C 36.61, H 4.40.  
Gef.     >     > 36.60,     > 4.76.

Zu weiteren Versuchen reichte das Material nicht aus. Es konnte nur festgestellt werden, dass der Base das Halogen durch kochendes alkoholisches Kali nicht entzogen wurde.

#### 276. W. Lossen: Eine Reaction der Dihydroxamsäuren.

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In dem soeben erschienenen Hefte dieser Berichte (27. 1256) theilt A. Hantzsch mit, dass Benzacethydroxamsäure durch Kalilauge in Benzhydroxamsäure und Essigsäure, durch Erwärmen mit Potaschelösung dagegen unter Bildung von Diphenylharnstoff zersetzt wird. Hantzsch scheint diese Reaction für eine noch nicht beobachtete zu halten.

Durch die von mir und meinen Schülern ausgeführten und vor ungefähr 20 Jahren veröffentlichten Untersuchungen ist festgestellt worden:

1) Dass eine Dihydroxamsäure durch überschüssiges Alkali in Monohydroxamsäure und Carbonsäure zerfällt.

2) Dass dagegen beim Stehen oder Erwärmen einer Lösung eines neutralen Alkalisalzes einer Dihydroxamsäure der der aus derselben entstehenden Monohydroxamsäure entsprechende Dialkylharnstoff, Carbonsäure und Kohlensäure entstehen.

3) Dass — wie sich nach 2. wohl voraussehen liess — eine Lösung von Dibenzhydroxamsäure in Natriumcarbonatlösung bei längerem Stehen unter Bildung von Diphenylharnstoff zersetzt wird<sup>1)</sup>.

Königsberg, 2. Juni 1894.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 175, 268; 269, 279, 319.

277. Walter Harris und Victor Meyer: Ueber den Molecularzustand des Calomeldampfes.

(Eingegangen am 31. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

Die Frage, ob dem Quecksilberchlorür die Formel  $\text{Hg Cl}$  oder  $\text{Hg}_2 \text{Cl}_2$  zukomme, ist seit langen Jahren vielfach zum Gegenstande der Untersuchung gemacht und in verschiedenem Sinne beantwortet worden.

Als der Erste bestimmte Mitscherlich<sup>1)</sup> die Dampfdichte des Calomels bei ca.  $506^\circ \text{C}$ . und fand dieselbe der einfachen Formel ( $\text{Hg Cl}$ ) entsprechend = 8.35 [berechnet 8.15].

Dies Ergebniss bestätigten Deville und Troost<sup>2)</sup>, indem sie im Schwefeldampfe die Dichte = 8.2 fanden, sowie Rieth<sup>3)</sup>, welcher bei höherer, nicht genauer bezeichneter Temperatur den Werth 8.23 fand.

Hiernach scheint über den Werth der Dampfdichte kein Zweifel zu bestehen. Der Schluss aber, dass das Moleculargewicht der Formel  $\text{Hg Cl}$  entspräche, wurde zunächst von Odling<sup>4)</sup> angefochten, welcher in den Dampf des Körpers ein Goldblättchen eintauchte und dies sich amalgamiren sah. Hieraus konnte man schliessen, dass in dem Dampfe des Calomels metallisches Quecksilber enthalten sei, und dass derselbe durch Dissociation gemäss der Formel:



gespalten werde. War dies der Fall, dann müsste natürlich bei der Dichtebestimmung nur die Hälfte des für die Formel  $\text{Hg}_2 \text{Cl}_2$  berechneten Werthes gefunden werden.

Bei einem analogen Dissociationsversuche vermied Erlenmeyer<sup>5)</sup> die Anwendung des Goldblättchens, welches ja möglicherweise durch die Anziehung, welche Gold auf Quecksilber ausübt, eine Zersetzung hervorrufen konnte. Er liess Calomel in einem Glaskolben verdampfen, in welchem sich zudem ein mit Quecksilber gefülltes Rohr befand, und beobachtete eine deutliche Abscheidung von Quecksilberkügelchen, von welchen er 0.0296 g sammeln konnte. Einen bestimmten Schluss auf die Formel des Calomels zog er aus seinem Versuche nicht, aus verschiedenen Gründen, unter welchen der hervorzuheben ist, dass die Menge des erhaltenen Quecksilbers nur klein war. Erst wenn es gelänge, die Hälfte des vorhandenen Quecksilbers als Metall, die andere als Quecksilberchlorid zu isoliren, würde nach ihm ein bestimmter Schluss auf die Vollständigkeit der Dissociation in  $\text{Hg} + \text{Hg Cl}_2$  gezogen werden können.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 29, 139.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 45, 321.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 3, 666.

<sup>4)</sup> Journ. Chem. Soc. 3, 211.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 131, 124.

Debray<sup>1)</sup> vermochte ein Goldblättchen in dem Dampf des auf 400° C. erhitzten Calomels nicht zu amalgamiren. Die Beweiskraft seines Versuches erachtet er indessen einigermaassen modificirt durch die Beobachtung Le Bel's, dass ein amalgamirtes Goldblatt bei der angegebenen Temperatur unter Abgabe seines Quecksilbergehaltes wieder gelb wird. Er hebt indessen hervor, dass solches in einer Atmosphäre, die überschüssiges Quecksilber enthalte, nicht der Fall sein werde. — Debray führte ferner in den Dampf von Calomel eine U-Röhre aus Silber ein, welche vergoldet war und von kaltem Wasser durchströmt wurde. Es schlug sich Quecksilber und Quecksilberchlorid auf der Röhre nieder. Da indessen der Niederschlag bei weitem zum grössten Theile aus unverändertem Calomel bestand, so schloss Debray, dass die Hypothese eines vollständigen Zerfalles des Calomeldampfes in  $\text{Hg} + \text{HgCl}_2$  in keiner Weise durch den Versuch erhärtet sei. Gegen eine solche Dissociation scheint Debray auch die kleine latente Verdampfungswärme des Calomels zu sprechen, welche viel zu klein sei, um einen vollständigen Zerfall annehmen zu lassen.

Um diese Verhältnisse näher zu beleuchten, haben wir folgenden einfachen Versuch angestellt:

In den Dampf erhitzten Calomels wurde ein Goldblättchen nur für einen Augenblick getaucht. Es erwies sich amalgamirt. Liess man dasselbe aber längere Zeit in dem Dampfe, so erwies es sich wiederum als rein goldgelb. Offenbar war durch das längere Erhitzen das Quecksilber wieder verdampft, während beim momentanen Eintauchen die abkühlende Wirkung des Goldblättchens die Amalgamirung bewirkte.

Wenn wir uns nicht täuschen, dürften z. Z. wohl die meisten Chemiker der Ansicht sein, dass die Frage nach dem Molecularzustande des Quecksilberchlorürs eine offene sei, dass aber die grössere Wahrscheinlichkeit dafür spreche, dass es, analog dem Chlorsilber, die Formel  $\text{Hg Cl}$  besitze und dass die Spaltung desselben in Quecksilber und Quecksilberchlorid beim Verdampfen nur eine geringfügige sei, welche die Halbiring der Dampfdichte nicht ermöglichen könne.

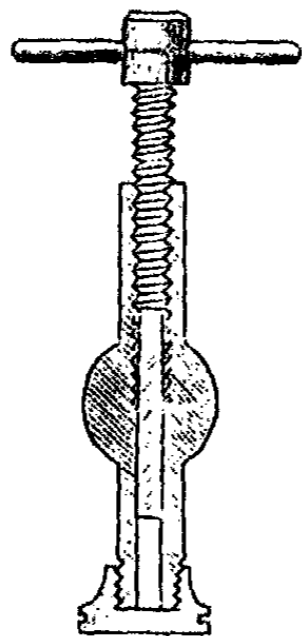
#### Verdampfung von Calomel.

Um die Frage von Neuem zu beleuchten, haben wir zunächst eine Anzahl von Dampfdichtebestimmungen vorgenommen, da solche nach dem Gasverdrängungsverfahren bisher überhaupt nicht ausgeführt worden waren.

Die Anwendung von Eimerchen zum Abwägen und Einführen der Substanz erschien — wie sie überhaupt, wo immer möglich, zu vermeiden ist — im vorliegenden Falle besonders ungünstig, da die Ver-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 83, 330.

dampfung der Substanz aus den Eimerchen nur äusserst langsam vor sich geht. Wenn eine Substanzprobe, die im Eimerchen abgewogen ist, zu ihrer Verdampfung ca. 10 Minuten erfordert, so kann man dasselbe Gewicht Calomel bei der gleichen Temperatur in einer Minute verdampfen sehen, wenn man die Substanz ohne Eimerchen in den Apparat einführt. Die Anwendung von Stäbchen, wie sie, wo immer möglich, angewandt werden<sup>1)</sup>, ist ausgeschlossen, da das Ca-



$\frac{1}{2}$  der natürlichen Grösse.

lomel nicht schmelzbar ist. Dagegen kann man dasselbe sehr gut in Pastillenform bringen mit Hilfe einer kleinen Presse, welche nebstehend abgebildet ist und welche von Hrn. Mechanikus Koch in der Werkstätte von Desaga für unsere Zwecke konstruirt worden ist. Mit ihrer Hilfe kann man Pastillen von sehr wechselnder Dichte herstellen und die letztere bequem so auswählen, dass eine rasche Verdampfung stattfindet, ohne dass die Consistenz der Pastillen eine zu geringe wird. Am besten werden dieselben so hergestellt, dass sie beim Hinabstürzen am Boden des Gefässes zerbrechen und die Verdampfung von 0.2 g im Schwefeldampf ungefähr 1—2 Minuten dauert.

Die langsame Verdampfung des Calomels liess es erwünscht erscheinen, den Siedepunkt desselben kennen zu lernen. Versucht man, dasselbe in einem Fractionirkölbchen zu destilliren, so sieht man dieses zusammenschmelzen, ohne dass eine reichliche Destillation stattfindet. Selbst im Vacuum ist eine regelrechte Destillation nicht zu erzielen. Es wurde deshalb ein Tiegel mit Calomel gefüllt, ein Thermometer hineingeführt und unter fortwährendem Umrühren mit einem Drahte (unter einem sehr gut ziehenden Abzuge) stark erhitzt, so dass eine rapide Verdampfung des Calomels stattfand. Das Thermometer blieb stationär bei 357° (corr.)<sup>2)</sup>.

Nach unseren, weiter unten mitgetheilten Versuchen zerfällt das Calomel in der That beim Verdampfen in Hg und Hg Cl<sub>2</sub>, und glauben wir daher annehmen zu dürfen, dass die hier beobachtete Temperatur keine Siede-, sondern vielmehr eine Zersetzungstemperatur ist, welche möglicher Weise nichts anderes als den Siedepunkt des metallischen Quecksilbers darstellt.

<sup>1)</sup> V. Meyer und Demuth, diese Berichte 23, 311.

<sup>2)</sup> Unter gleichen Umständen zeigte es einen festen Stand bei Anwendung von Salmiak (dessen Siedepunkt auf andere Weise ebenfalls schwer zu bestimmen ist) bei 336° C.

Im Anschluss an diese Versuche bestimmten wir in ungefährer Weise die

**Verflüchtigungsgeschwindigkeit**

des Calomels bei verschiedenen Temperaturen. Zu diesem Zwecke erhitzen wir ein Probirrohr mit Calomel in einem Bade 5 Minuten lang auf constante Temperatur, liessen dann erkalten, schnitten den oberen Theil des Rohres ab und bestimmten das Gewicht des an den Wandungen abgesetzten Calomels. Diese Versuche führten zu folgenden Werthen:

Temp. C.	Verflüchtigte Substanz.	Temp. C.	Verflüchtigte Substanz.
125°	0 mgr	350°	1999 mgr.
150°	2 »	375°	3356 »
175°	4 »	400°	4333 »
200°	8 »	425°	6526 »
225°	15 »	450°	7772 »
250°	99 »	475°	12060 »
275°	149 »	500°	14670 »
300°	379 »	525°	19882 »
325°	644 »	550°	23449 »

Es bedarf kaum der Bemerkung, dass diese Versuche nur eine entfernte Schätzung, keineswegs eine genaue Bestimmung ergeben können.

**Dampfdichtebestimmungen:**

Dieselben wurden nach der Luftverdrängungsmethode ausgeführt und ergaben folgende Werthe:

**A. In Schwefeldampf (448°)**

No.	Gewicht g	Luft- volumen ccm	Tempe- ratur	Barom. (corr.)	Dampf- dichte
1.	0.0840	8.4	14°	744	8.320
2.	0.0897	8.95	15°	739	8.083
3.	0.1120	11.4	16°	735	8.344
4.	0.0849	8.95	16°	735	8.085
5.	0.0904	9.3	18°	730	8.341
6.	0.0960	10.0	17°	730	8.209
7.	0.0956	9.9	15°	730	8.258
8.	0.0715	7.5	18°	735	8.083
9.	0.1185	12.5	19°	729	8.174
10.	0.0477	4.8	17°	742	8.334
11.	0.0679	7.0	18°	739	8.222
12.	0.0814	8.4	15°	732	8.178

Mittel = 8.215 Ber. für HgCl oder (Hg+HgCl<sub>2</sub>) = 8.152

B. In  $P_2S_5$ -Dampf ( $518^\circ$ )

No.	Gewicht g	Luft- volumen ccm	Tempe- ratur	Barom.	Dampf- dichte
1.	0.0749	7.8	$14^\circ$	741.6	8.00
2.	0.0720	7.6	$17^\circ$	740.2	7.99
3.	0.0826	8.65	$14^\circ$	740.9	7.963
4.	0.0704	7.4	$16^\circ$	738.4	8.015
5.	0.0752	7.55	$17^\circ$	735	8.46
6.	0.0893	9.2	$15^\circ$	740	8.13
7.	0.0843	8.6	$17^\circ$	725.3	8.43
8.	0.0645	6.65	$17^\circ$	725.6	8.36

Mittel = 8.169

Diese Werthe stimmen mit den für die Formel  $HgCl$  berechneten überein. — Zum Ueberflusse führten wir auch noch Dichtebestimmungen aus unter Anwendung einer Mischung äquivalenter Mengen von  $Hg + HgCl_2$ , welche, wie zu erwarten war, dieselben Werthe ergaben:

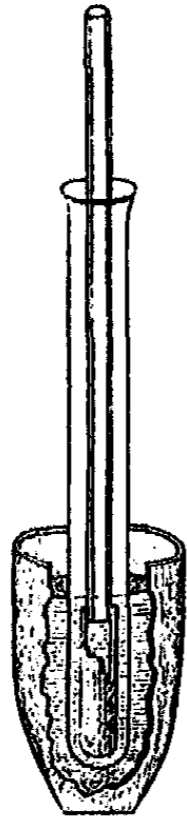
No.	Gewicht g	Luft- volumen	Temp.	Barom.	Dampf- dichte	
1.	{ $Hg$ 0.0493 $HgCl_2$ 0.0664 }	0.1157	11.6	$14^\circ$	745	8.271
2.	{ $Hg$ 0.0429 $HgCl_2$ 0.0578 }	0.1007	10.15	$17^\circ$	743	8.339
3.	{ $Hg$ 0.0519 $HgCl_2$ 0.0699 }	0.1218	12.2	$17^\circ$	740	8.43
4.	{ $Hg$ 0.0463 $HgCl_2$ 0.0624 }	0.1087	11.3	$15^\circ$	735	8.028

Mittel = 8.267

Im Apparate hatte sich jedes Mal nach dem Erkalten Calomel abgesetzt.

## Diffusionsversuche.

Es lag uns daran, den Umfang des Zerfallens von Calomel aus eigener Anschauung kennen zu lernen, um zu beurtheilen, ob die Quantität des durch den Zerfall gebildeten  $Hg + HgCl_2$  eine erhebliche sei, oder ob sie zu gering sei, um auf den Werth der Dampfdichte einen merklichen Einfluss zu üben. Zu diesem Zwecke kon-



$\frac{1}{4}$  der natürlichen Grösse

struirten wir den anbei abgebildeten kleinen Diffusionsapparat, welcher aus einer ganz kleinen Thonzelle besteht, die an ein Glasrohr angekittet war. Die Thonzelle ist 4.65 cm hoch und 1.65 cm weit, das Rohr 1.3 cm weit. Diesen kleinen Apparat führten wir in ein weiteres Glasrohr, welches in einem Metallbade auf ca. 465° C. erhitzt wurde. In das Innere der Zelle wurde Calomel gebracht. Nach ca. 5 Minuten langem Erhitzen fanden wir in dem oberen, kalten Theile des äusseren Rohres eine dichte Masse von metallischem Quecksilber abgeschieden, welche so gross war, dass seine Anwesenheit bei den Dichtebestimmungen unzweifelhaft einen erheblichen Einfluss üben musste. Entsprechend fanden wir im Innern der Thonzelle neben unverändertem Calomel eine beträchtliche Menge von Quecksilberchlorid.

Ferner ist es uns gelungen, die reichliche Dissociation des Calomeldampfes auch ohne ein Diaphragma nachzuweisen. Erhitzt man nämlich Calomel in einem Destillirkolben  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 420° bei einem Druck von nur 33 mm, so bedeckt sich der obere Theil des Apparates mit einer Schicht von metallischem Quecksilber, und entsprechend konnte eine grössere Menge von  $\text{HgCl}_2$  nachgewiesen werden.

Als die Diffusionsversuche mit der Thonzelle unter Anwendung von  $\text{HgCl}_2$  wiederholt wurden, erhielt man, wie zu erwarten, keine Spur von metallischem Quecksilber.

#### Chemische Versuche.

Wenn schon die vorgenannten Versuche uns überzeugten, dass das Calomel beim Verdampfen in  $\text{Hg}$  und  $\text{HgCl}_2$  zerfällt, so fehlte es bisher doch noch ganz an einem rein chemischen Beweise für diese Annahme. Und doch sollte sich durch die bekannten chemischen Reactionen der Quecksilberoxyd- und Oxydulverbindungen, wenn man dieselben mit dem Dampf selbst vornimmt, prüfen lassen, in welchem Oxydationszustande sich das Quecksilber befindet. Am geeignetsten erschien es, den Dampf der Einwirkung des Aetzkalis auszusetzen.  $\text{HgCl}_2$  musste hierdurch in  $\text{HgO}$  übergeführt werden, während das gleichzeitig anwesende  $\text{Hg}$  unbetheiligt blieb.  $\text{HgCl}$  (oder  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) aber musste mit Kali  $\text{Hg}_2\text{O}$  abscheiden.

Wir haben daher in einem Reagensrohr, das in einem Metallbade auf 240—260° erhitzt wurde — das ist die niedrigste Temperatur, bei welcher eine genügend reichliche Verflüchtigung und infolge dessen Färbung des eingeführten Kalistückes eintritt — Calomel langsam verdampft und in den Dampf desselben etwas Aetzkali, das sich an einem Glasstabe befand, eingeführt. Damit durch die abkühlende Wirkung des anfangs noch kalten Aetzkalis nicht eine Wiederver-



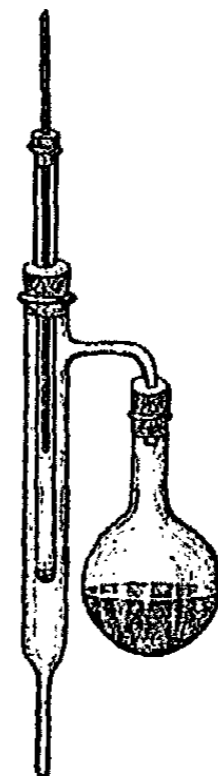
einigung von  $\text{Hg} + \text{HgCl}_2$  zu Calomel stattfindet, wurde das Kali zuvor in einem, im gleichen Metallbade befindlichen Reagensröhrchen 5 Minuten auf dieselbe Temperatur erhitzt. In den, auf diese Temperatur erhitzten Calomeldampf wurde das heisse Kali so rasch als möglich eingeführt. Das Kali bedeckte sich sofort mit einer Kruste von gelbrothem Quecksilberoxyde, genau von dem Ansehen einer solchen, wie sie entstand, wenn wir das erhitzte Kali in den Dampf von gewöhnlichem  $\text{HgCl}_2$  einführten. Das Ergebniss ist entscheidend für die Abwesenheit von irgend erheblichen Mengen unzersetzten Calomeldampfs; denn wenn auch nur eine geringe Quantität davon vorhanden gewesen wäre, so hätte die dunkle Farbe des gebildeten  $\text{Hg}_2\text{O}$  die gelbrothe des  $\text{HgO}$  verdecken oder in ihrer Reinheit beeinträchtigen müssen.

Immerhin war gegen den Versuch noch ein Einwand zu erheben: man könnte nämlich behaupten, dass in demselben zunächst dennoch  $\text{Hg}_2\text{O}$  gebildet worden wäre, dass dies aber durch die Erhitzung in  $\text{HgO}$  übergegangen wäre. Um diesen Einwand zu prüfen, wurde folgender Versuch angestellt:

Wir überzogen etwas an einem Glasstab befestigtes Kali mit schwarzem  $\text{Hg}_2\text{O}$  und führten dies in ein leeres, auf  $240-260^\circ \text{C}$ . erhitztes Reagensrohr. Die Farbe blieb anfangs unverändert und erst nach geraumer Zeit — 15—25 Sekunden — färbte sich dasselbe durch Zerfall in  $\text{Hg} + \text{HgO}$  gelb.

Da nun bei unserem vorher geschilderten Versuche die Gelbfärbung sofort eintrat, ohne dass jemals zuvor eine vorübergehende Schwärzung stattgefunden hätte, so folgt, dass das gelbe  $\text{HgO}$  nicht aus zuvor entstandenem  $\text{Hg}_2\text{O}$  gebildet worden ist, sondern dass es das directe Product der Zersetzung des Calomeldampfes durch Kali darstellt.

In noch vollkommenerer Art wird der hier geführte Beweis durch folgenden Versuch erbracht: In ein Reagensrohr (Fig. 3), das von einem Strom Amylbenzoatdampf umgeben und dadurch constant auf  $260^\circ$  erhitzt werden konnte, wurde etwas Calomel gebracht und in den oberen Theil des Rohres ein Glas eingeführt an dessen Ende Kali befestigt war. Nun wurde das Amylbenzoat zum Sieden erhitzt, sodass die Dämpfe desselben zuerst das oben befindliche Kali, dann erst das Calomel auf  $260^\circ$  erhitzen mussten. Sobald man nun das erhitzte Kali durch Tieferdrücken des Glasstabes in die mit Calomeldampf erfüllte Schicht hinabführte, sah man dasselbe sich augenblicklich mit einer gelben Schicht bedecken, ohne dass zuvor auch nur für einen Moment Schwärzung eintrat. Führte man aber in den leeren (kein Calomel enthaltenden) Apparat etwas Kali, das mit schwarzem  $\text{Hg}_2\text{O}$  überzogen war ein, so blieb dasselbe 25 Sekunden lang unverändert, und erst dann begann es langsam durch Zersetzung des  $\text{Hg}_2\text{O}$  gelb zu werden.



$\frac{1}{8}$  der natürlichen Grösse

Hiernach kann nicht bezweifelt werden, dass der Calomeldampf in Berührung mit Kali primär Quecksilberoxyd, nicht aber Oxydul erzeugt, dass derselbe also das Quecksilber in Gestalt von  $\text{HgCl}_2$  enthält.

Nach dem übereinstimmenden Ergebnisse der physikalischen und chemischen Versuche halten wir es somit soweit als möglich erwiesen, dass das Calomel nicht unzersetzt flüchtig ist, sondern beim Verdampfen in  $\text{Hg} + \text{HgCl}_2$  zerfällt. Die Dampfdichtebestimmungen desselben können daher nicht als Argument für die einfache Formel  $\text{HgCl}$  angeführt werden, und da Verbindungen einwerthigen Quecksilbers sonst niemals beobachtet worden sind, so wird man dem Calomel die Formel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , welche der Zweiwertigkeit des Quecksilbers Rechnung trägt, zuschreiben müssen. Beim Verdampfen zerfällt es vollständig nach der Gleichung  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{Hg} + \text{HgCl}_2$ , wodurch sowohl die gefundene Dampfdichte, als alle Thatsachen, welche bisher mit Bezug auf das Verhalten des Calomeldampfes beobachtet sind, eine befriedigende Erklärung finden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### 278. G. de Chalmot: Die natürlichen Oxycellulosen.

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In Heft 8 dieser Berichte befindet sich unter obiger Aufschrift ein Artikel von Cross, Bevan und Beadle, worin vorläufige Mittheilungen gemacht werden über Versuche, betreffend die Physiologie des Aufbaues der Oxycellulosen in der Pflanze.

Ich möchte hierzu bemerken, dass sehr ähnliche Versuche schon von mir gemacht und veröffentlicht sind (Amer. chem. Journ. 15, 276; 16, 218).

Die von mir veröffentlichten Resultate sind kurz folgende:

1. Bei der Keimung und dem darauf folgenden Wachsthum im Dunkeln von Maiskörnern und Erbsen nimmt die absolute Quantität und der procentische Gehalt der Furfurol liefernden Substanzen zu.

2. Die in den Samen vorrätliche Menge Furfurol liefernder Substanzen wird theilweise in die jungen Pflanzen übergeführt.

3. Bei der Keimung und dem darauf folgenden Wachsthum im Dunkeln von Samen von *Tropaeolum majus* nimmt die absolute Quantität der Furfurol liefernden Substanzen stark ab.

4. Der procentische Gehalt an Furfurol liefernden Substanzen nimmt zu in verschiedenen lebenden Pflanzenorganen. (Untersucht

wurden Maisstämme, Maisblätter, Maiskolben, Eichenblätter, Eichenholz).

5. Der procentische Gehalt von Furfurol liefernden Substanzen nimmt nicht regelmässig ab noch zu, nachdem die Verholzung vollendet ist, selbst nicht, wenn Kernholzbildung eintritt. (Untersucht wurde Holz von 9 verschiedenen Baumarten.)

6. Untersuchungen von 30 verschiedenen Holzarten gaben Resultate, die darauf hinweisen, dass die Furfurol gebenden Substanzen nicht wesentlich für die Holzbildung sind.

Meine Versuche werden fortgesetzt, und ich bin damit beschäftigt, zu erforschen:

1. Wie und aus welchen Stoffen die Furfurol gebenden Substanzen in der Pflanze gebildet werden.

2. Welche Rolle diese Substanzen in dem Pflanzenleben spielen.

Der ersten Frage bin ich näher getreten, indem ich nachgewiesen habe, dass die Furfurol gebenden Substanzen nicht bei dem Assimilationsproceß gebildet werden (Americ. Chem. Journ. 15, 21; Journ. Amer. Chem. Soc. 15, 618).

Die zweite Frage steht in näherem Verbande mit obigen Resultaten. Ich möchte mir die freie Ausarbeitung beider Fragen vorbehalten, soweit sie gelöst werden können durch physiologisch-chemische Untersuchungen von lebenden Pflanzen oder Pflanzentheilen. Dass die HHrn. Cross, Bevan und Beadle meine Abhandlungen übersehen haben, wird daher rühren, dass sie erschienen unter der Aufschrift: »Pentosans in plants.«

Ich habe nämlich angenommen, dass Pflanzensubstanzen, die durch einfache Hydrolyse ohne vorhergehende Oxydation Furfurol liefern, wesentlich Pentosane sind. In jedem einzelnen Falle, wo die Verhältnisse eingehend geprüft worden sind, hat man ja doch aus diesen Furfurol liefernden Substanzen Pentosenhaltige Substanzen oder reine Pentosen herstellen können.

Bekanntlich hat schon vor längerer Zeit E. Schulze aus der Cellulose von Roggenstroh und Lupinenschalen Substanzen hergestellt, die Pentosen enthalten.<sup>1)</sup>

Wende<sup>2)</sup> erhielt ähnliche Substanzen aus Eschenholz und Klei-cellulose, und E. Winterstein<sup>3)</sup> aus Buchenholzcellulose. Dagegen sind die Betrachtungen der HHrn. Cross, Bevan und Beadle, woraus sie ableiten, dass die Furfurol liefernden Substanzen in Jute-fasern keine Pentosane sind, so problematischer Natur, dass sie der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2283 u. f.

<sup>2)</sup> W. Hoffmeister, Landw. Vers.-St. 39, 461 u. f.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie 17, 381.

näheren Bestätigung bedürfen. Schreiben sie ja selbst<sup>1)</sup>, dass ihre Deductionen sehr indirect sind.

Ich habe nicht die geringste Absicht, die Verdienste der HHrn. Cross, Bevan und Beadle zu schmälern, konnte aber nicht umhin, darauf hinzuweisen, dass das Feld, welches sie sich freundlichst nicht ganz reserviren wollen, schon mehr als zwei Jahre von mir bearbeitet wird.

Agricultural Department Richmond, Va., U. S. A.

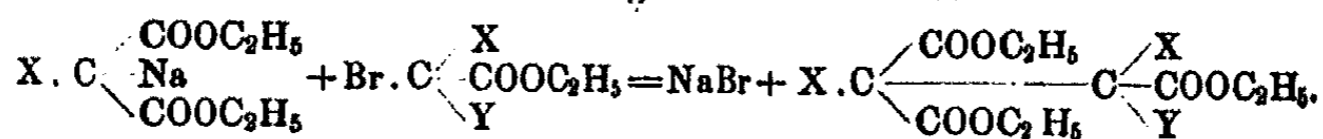
**279. C. A. Bischoff und P. Walden: Ueber Anomalien bei Verkettungen.**

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

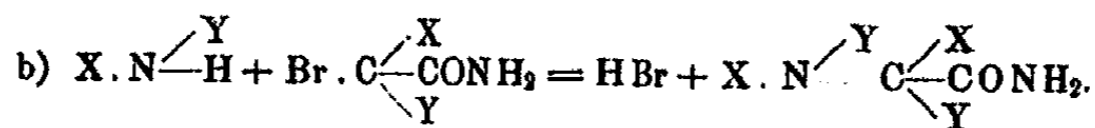
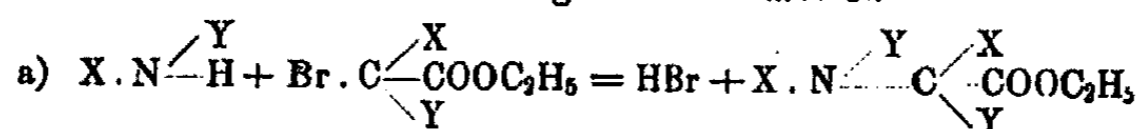
(Eingegangen am 11. Juni.)

Die Consequenzen, welche sich aus der von dem Einen von uns aufgestellten »dynamischen Hypothese« ergeben, lassen sich durch Experimente auf ihre Richtigkeit prüfen. Es war dies für uns der Grund, die eigenthümlichen Erscheinungen, welche zuerst bei der Verkettung von substituirten Malonsäureestern mit den  $\alpha$ -halogenisirten Fettsäureestern beobachtet worden waren, an einer möglichst grossen Klasse von Reactionen weiter zu studiren. Bisher haben diese Untersuchungen folgende Prozesse näher aufgeklärt:

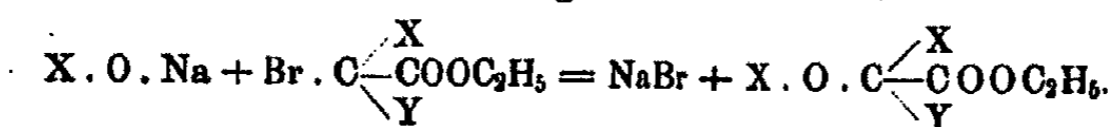
I. Verkettungen von C mit C.



II. Verkettungen von C mit N.



III. Verkettungen von C mit O.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2529.

Die gegebenen Gleichungen stellen den normalen Verlauf dar. Die verschiedenen für X und Y eingeführten organischen Reste veranlassen jedoch häufig einen abnormen Verlauf der Reactionen, welcher nach dem gegenwärtigen Stand unserer Arbeiten in dreierlei Weise zum Ausdruck kommen kann:

A. Die Verkettung der beiden Ingredienz-molekeln tritt im Sinne obiger Gleichungen zwar ein, aber nicht an der  $\alpha$ -Stelle, sondern an der  $\beta$ -Stelle, bezw. quantitativ vorwiegend an der letzteren.

B. Die Verkettung findet nicht zwischen den ungleichen Ingredienz-molekeln statt, sondern zwischen zwei Molekeln derselben Art.

C. Die Verkettung bleibt überhaupt aus und zwar unter Umständen, unter denen sie z. B. bei scheinbar ganz analog zusammengesetzten Ingredienzen glatt verläuft.

Wir behalten uns die Einreihung der einzelnen Reactionen in die eben skizzirten Klassen für eine andere Stelle vor, da das Untersuchungsgebiet naturgemäss eine sehr grosse Ausdehnung gewonnen hat und zudem die Natur aller Nebenproducte noch nicht völlig aufgeklärt ist.

Mit Rücksicht auf das uns soeben zugegangene Referat der Chemiker-Zeitung (No. 45, 839) über einen von Hrn. Geheimrath V. Meyer in Heidelberg gehaltenen Vortrag<sup>1)</sup> sehen wir uns jedoch schon jetzt veranlasst, einige charakteristische Fälle der oben angeführten Kategorien kurz zu beschreiben.

#### I. Verkettungen von C mit C.

Natriummalonsäureester reagirt bekanntlich mit  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester hauptsächlich im Sinne der Gleichung I.

Natrium methyl-, (äthyl-, propyl-, benzyl-) Malonsäureester reagirt dagegen im Sinne von A., Natrium isopropylmalonsäureester<sup>2)</sup> verhält sich, wie sub C angegeben. Natrium isobutyl- und -isoamylmalonsäureester reagiren dagegen, wie unsere neuesten Versuche ergeben haben, wiederum vorwiegend im Sinne von A.

Die aus der »dynamischen Hypothese« abgeleiteten Collisionen sind, was durch diese Beobachtungen vollkommen bestätigt wird, am grössten bei der Combination:

$$\text{H} \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CNa} \cdot (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 + \text{Br} \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5,$$

geringer bei den Combinationen:

$$\text{H} \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CNa} \cdot (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$$

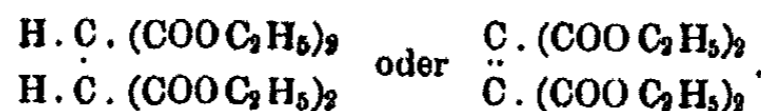
bezw.  $\text{H} \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CNa} \cdot (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$

Wie sich die übrigen alkylirten Malonsäureester gegen  $\alpha$ -Bromisobutter-, bezw. -isovaleriansäureester verhalten, wird später mitgetheilt werden.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 27, 510.

<sup>2)</sup> C. A. Bischoff und Tigerstedt, diese Berichte 28, 1941.

Natrium-, bezw. Dinatrium-Malonsäureester reagiert im Sinne von B, indem sich bildet



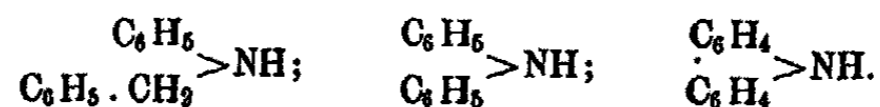
Acetylentetracarbonsäureester    Dicarbintetracarbonsäureester

bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff <sup>1)</sup>, Tetraäthylen; desgleichen bei der Umsetzung von Methyl-, Aethyl-Chlor-(Brom-) Malonsäureestern mit Natriummalonsäureester, oder von Natrium-methyl-, -äthyl-Malonsäureester mit Chlor-, bezw. Brom-Malonsäureestern; insbesondere entsteht bei der Verwendung der Chlorproducte hauptsächlich der Acetylenester, dagegen bei der Verwendung der Bromproducte der Dicarbinester <sup>2)</sup>.

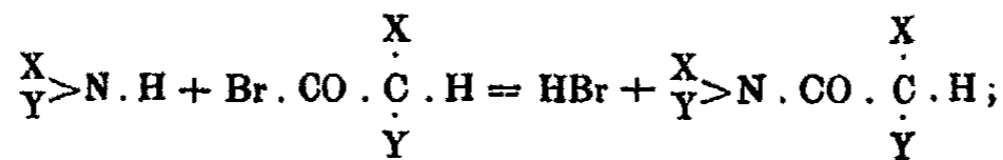
## II. Verkettungen von C mit N.

In normaler Weise reagiert nach obiger Gleichung IIa: Piperidin. Es wurden so der Piperidylopropion-, -butter- und -isobuttersäureester nebst den ihnen entsprechenden Säuren dargestellt.

Die Umsetzung des Benzylanilins, Diphenylamins und Carbazols mit halogenisirten Estern zeigte, dass die erstere Base am leichtesten reagiert:



Am schwierigsten reagiert (auch schon mit Chloressigester) das Carbazol. Die Structurformeln der drei Basen deuten, was das Modell klarer ersehen lässt, schon an, dass der erste Körper seinem Bau nach am günstigsten, der letzte am ungünstigsten disponirt ist, um durch Ausweichen der Benzolreste Raum für die Annäherung des Restes der Fettsäureester zu schaffen. Auch bei der folgenden Umsetzung tritt dies zu Tage.



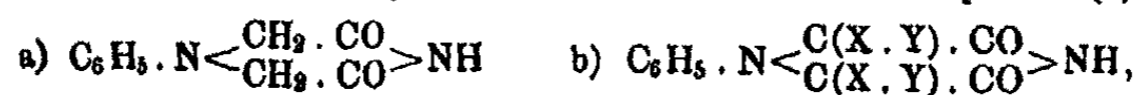
indem z. B. Diphenylamin mit  $\alpha$ -Bromisobuttersäurebromid ziemlich glatt, Carbazol dagegen garnicht reagiert, gegen Brompropionsäurebromid verhielten sich beide Basen gleich.

Auch bei den Processen, welche nach der eingangs sub IIb skizzirten Gleichung mit Anilin, *o*- und *p*-Toluidin einerseits,  $\alpha$ -Chloracet-,  $\alpha$ -Brompropion-, -butter- und -isobuttersäureamid andererseits ausgeführt wurden, treten ähnliche Anomalien zu Tage.

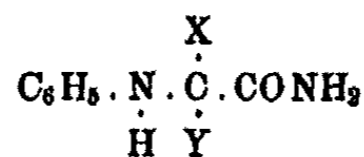
<sup>1)</sup> Den diesbezüglichen Versuch von Chabrié (Bull. soc. chim. [3], 7, 19) haben wir wiederholt, aber mit anderem Erfolg.

<sup>2)</sup> vergl. Rahemann, diese Berichte 26, 2356.

So lieferte Anilin, *p*-Toluidin mit Chloracetamid ein Piperazin (a)



während mit Brombutter-, und -isobuttersäureamid nicht das analog gebaute Piperazin (b) zu entstehen scheint, sondern als Hauptproduct der Reaction Verbindungen des Typus

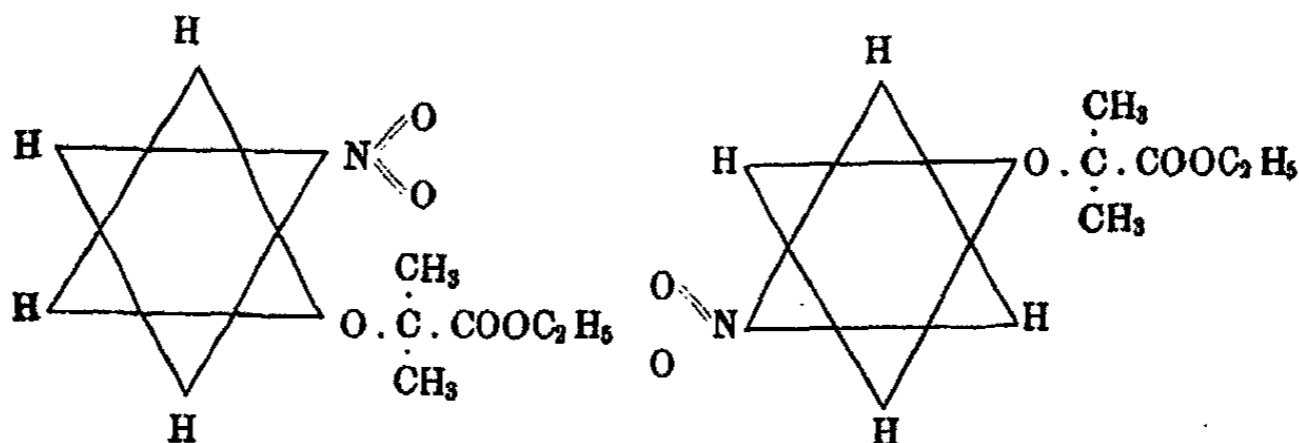


sich bilden. Die Piperazinbildung scheidet also an der Collision der Alkylgruppen <sup>1)</sup>).

### III. Verkettungen von C mit O.

Es hatte sich zuerst <sup>2)</sup> ergeben, dass das *o*-Nitrophenolnatrium mit  $\alpha$ -Brompropion- und -buttersäureester glatt nach obiger Gleichung III reagirt, während die analoge Umsetzung mit  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester nicht zu erreichen war. Weiterhin stellte sich heraus, dass das *p*-Nitrophenolnatrium mit allen drei Estern im Sinne der erwähnten Gleichung reagirt und nur Unterschiede im zeitlichen und quantitativen Verlauf der Reaction zu Tage treten.

Die Collision im Sinne der dynamischen Hypothese tritt bei der Orthoverbindung namentlich deutlich hervor, wenn man das Benzolmodell von Sachsse benutzt:



Wir haben nun Chloressigester,  $\alpha$ -Brompropion-, -butter-, isobutter- und -isovaleriansäureester auf die Natriumverbindungen des Phenols, der Kresole, des Thymols, Menthols, Borneols, Brenzcatechins, Resorcins, Hydrochinons, der Naphtole und der Halogen- und Nitrosubstitutionsproducte dieser Körper einwirken lassen und z. B. constatirt, dass *o*-Kresol ebenso normal wie *p*-Kresol reagirt, dagegen *o*-Amidophenol gegenüber  $\alpha$ -Brompropionsäureester sich anders ver-

<sup>1)</sup> Tigerstädt, diese Berichte 25, 2931.

<sup>2)</sup> C. A. Bischoff: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 25, 434.

hält als gegenüber  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester. — Nach vollständiger Aufklärung dieser Prozesse werden wir dann im Stande sein, eine dynamische »Wirksamkeitsscala« der Substitutionsorte und der Natur der Ortho-Substituenten aufzustellen, die vermuthlich Aehnliches ergeben wird, wie es bei der Veresterung der aromatischen Säuren von V. Meyer beobachtet wurde. Da die Richtung, welche unsere Versuche genommen haben, mit dem Versuchsfeld des letzteren Forschers nicht collidirt, so möchten wir nur den übrigen Fachgenossen die Bitte aussprechen, uns das skizzirte Gebiet für einige Zeit zu überlassen. —

280. O. Wallach: Ueber Oxydationsproducte des Carvons.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 7. Juli.)

Vor einem Jahr habe ich eine Arbeit<sup>1)</sup> »Ueber Oxydationsversuche innerhalb der Terpenreihe« veröffentlicht, welche sich u. A. auch auf das Carvon bezogen.

Ich theilte mit, unter den Oxydationsproducten zwei Säuren erhalten zu haben, von welchen die eine um 185°, die andere um 100° schmilzt, und einen neutralen, bei 129° schmelzenden, im Vacuum unzersetzt siedenden Körper. Nähere Mittheilungen über den Gegenstand wurden vorbehalten. Diese Daten sind auch auszugsweise in die »Berichte« übergegangen<sup>2)</sup> und man darf doch nicht annehmen, dass sie Jemandem, der in einem grossen Laboratorium über diese Dinge arbeitet, unbekannt bleiben konnten.

Nichtsdestoweniger findet sich in dem eben erschienenen Heft der Berichte<sup>3)</sup> eine Arbeit aus dem Leipziger Laboratorium, von O. Best, der, ohne jeden Literaturhinweis, sich mit einigen der Verbindungen beschäftigt, welche ich schon lange aufgefunden habe und die inzwischen von einigen meiner Schüler einer näheren Untersuchung unterzogen worden sind.

Hr. Scharpenack hat die hochschmelzende Säure näher untersucht. Sie ist nicht, wie Best angiebt, sehr schwierig, sondern sehr leicht vollkommen farblos und gut krystallisirt zu erhalten. Sie schmilzt dann bei 192.5°, wobei sich Wasserabgabe bemerklich macht.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}O_2$ .

Procente: C 51.05, H 6.40.

Gef. » » 50.97, 51.04, » 6.63, 6.53.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 156.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 531, Ref.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1218.



Bei Darstellung des Silbersalzes sind wir keinen Schwierigkeiten begegnet, Aus dem Ammoniaksalz fällt das Silbersalz sofort rein weiss aus.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{11}O_6Ag$ .

Procente: Ag 36.59.

Gef. » » 36.43.

Beim Erhitzen der Säure, am besten bei der Destillation unter vermindertem Druck, entstand der erwähnte, bei  $129^\circ$  schmelzende, neutrale Körper. Für diesen sind die Analysen bereits l. c. angegeben. Die Substanz wurde seiner Zeit zuerst ganz rein erhalten und als erstes Oxydationsproduct angesprochen. Daher wurde für sie die Formel  $C_{10}H_{12}O_5$  in Betracht gezogen.

Nachdem die Verbindung als Spaltungsproduct der Säure  $C_8H_{12}O_5$  erkannt war, musste die Formel  $C_8H_{10}O_4$  als die richtige angenommen werden, auf welche die Analysen natürlich ebenso gut stimmen.

Analyse: <sup>1)</sup> Ber. für  $C_8H_{10}O_4$ .

Procente: C 56.46, H 5.90,

Gef. » » 56.51, 56.42, » 5.95, 5.97.

Während Best die Ueberführung der Säure  $C_8H_{12}O_5$  in Terpenylsäure gelungen ist, ist ihm das Auftreten einer mit Terpenylsäure isomeren Säure entgangen. Es ist die gegen  $100^\circ$  schmelzende Säure, von welcher ich früher gesprochen habe. Die in reinem Zustand ausgezeichnet krystallisierende Säure schmilzt bei  $94-95^\circ$ . Sie hat mit Terpenylsäure keine Aehnlichkeit und ist eine ausgesprochen zweibasische Säure.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}O_4$ .

Procente: C 55.80, H 6.99.

Gef. » » 55.52, » 7.17.

Silbersalz:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}O_4Ag_2$ .

Procente: C 24.87, H 2.69, Ag 55.93

Gef. » » 24.72, » 2.77, » 55.39, 55.52.

Die Untersuchung wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt und ist inzwischen auch auf das Bihydrocarvon ausgedehnt.

Die Resultate und die daraus für die Constitution der Verbindungen zu ziehenden Schlüsse werden s. Z. in den Annalen mitgetheilt werden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 156.

281. G. Ciamician und P. Silber: Synthese des Benzophloroglucintrimethyläther.

(Methylhydrocoton oder Benzoylhydrocoton.)

(Eingegangen am 26. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In unserer Mittheilung<sup>1)</sup> über die Constitution des Cotofns haben wir kurz erwähnt, dass sich aus dem Trimethyläther des Phloroglucin mit Leichtigkeit durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Gegenwart von Chlorzink des sogen. Benzoylhydrocoton erhalten lässt. Dadurch war der vollständige Beweis geliefert, dass die eigentlichen Cotokörper<sup>2)</sup> die ihnen von uns zugeschriebene Constitution besitzen. Da aber sowohl die künstlich dargestellte Verbindung, als auch das natürliche Product bei der krystallographischen Prüfung in zwei verschiedenen Formen angetroffen wurde, so haben wir damals die ausführliche Beschreibung unserer Versuche bis zur Erledigung der krystallographischen Untersuchung verschoben. Unser Freund, Hr. Professor Dr. G. B. Negri in Genua, dessen Mitwirkung uns bei der Lösung so mancher wichtigen Frage von grossem Nutzen gewesen ist, hat auch diesmal mit grosser Liebeshwürdigkeit die nähere Prüfung der von uns dargestellten Cotokörper übernommen. Obwohl seine Arbeit noch nicht vollständig abgeschlossen ist, glauben wir doch die bisher erlangten Resultate veröffentlichen zu können.

Benzophloroglucintrimethyläther.

Zur Darstellung dieses Körpers erwärmt man einige Stunden am Rückflusskühler im Oelbad, bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung, 3 g, in 30 ccm Benzol gelösten Phloroglucintrimethyläther mit 2.5 g Benzoylchlorid und 2 g granulirtem Chlorzink. Nach dem Abdestilliren des Benzols wird der halb feste Rückstand einige Male mit Wasser und kohlen saurem Natron ausgezogen und dann aus Alkohol umkrystallisirt. In den ersten Mutterlaugen befindet sich etwas unangegriffener Phloroglucintrimethyläther, die ausfallenden Krystalle sind jedoch sehr bald rein und zeigen den Schmp. 115°. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel des sogen. Benzoylhydrocotons,  $C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{16}O_4$ .

Procente: C 70.59, H 5.88,

Gef. » » 70.65, » 5.90.

Die Zusammensetzung wurde durch die folgende Methoxylbestimmung bestätigt:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_7O(OCH_3)_3$ .

Procents:  $OCH_3$  34.19.

Gef. » » 33.82.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 419.

<sup>2)</sup> Wir nennen, s. w. u., eigentliche Cotokörper die in den Rinden aufgefundenen Phloroglucinderivate.

Der so erhaltene Körper zeigte alle Eigenschaften des natürlichen Methylhydrocotoins oder Benzoylhydrocotoins, er krystallisierte jedoch in grossen Blättern, während wir sonst das natürliche Product meistens in Nadelchen oder Prismen erhielten. Diese Unterschiede, sowie auch der etwas höher gefundene Schmp.  $115^{\circ}$  anstatt  $113^{\circ}$ , die Hesse kürzlich auch am natürlichen Benzophloroglucintrimethyläther beobachtet hat, dürften indessen kaum von Belang sein <sup>1)</sup>.

Bei dem krystallographischen Vergleich des natürlichen Methylhydrocotoins mit dem synthetischen Benzophloroglucintrimethyläther fand Prof. Negri zunächst, dass beide Präparate vorwiegend aus den monoklinen Prismen oder Tafeln bestehen, die er schon im vergangenen Jahre am natürlichen Product studirt hatte:

	Winkel n	Gemessen am	
		synthetischen Benzophloroglucintrimethyläther	natürlichen
011:0 $\bar{1}$ 1	5	51° 39'	51° 38'
100:011	5	62° 09'	62° 06'
100:120	1	73° 39'	73° 39'
120:011	1	56° 39'	56° 31'
$\bar{1}$ 20:011	1	73° 07'	73° 21'
100:110	3	59° 37'	59° 32'

Seine Angaben bestätigen somit die Identität beider Producte in entschiedenster Weise.

Neben dieser vorherrschenden Form erhielt jedoch Prof. Negri aus den alkoholischen Lösungen beider Präparate spärlich auftretende Krystalle anderer Gestalt, welche dem trimetrischen Systeme angehören:

Sie zeigen die Formen (100), (120), (201).

Die Constanten sind:

$$a:b:c = 1.6371:1:0.5411,$$

welche sich aus den folgenden Winkelwerthen ableiten:

Winkel	Gemessen am						Be-rechnet
	synthetischen Product			natürlichen Product			
	Mittelwerthe	n	Grenzwerthe	Mittelwerthe	n	Grenzwerthe	
100:120	72° 44' — 73° 16'	16	73° 01'	73° 03' — 73° 11'	5	73° 06'	•
100:201	56° 03' — 56° 57'	15	56° 32'	56° 27' — 56° 27'	2	56° 27'	•
120:120	33° 43' — 33° 54'	8	33° 50'	33° 42' — 33° 43'	2	33° 42 $\frac{1}{2}$ '	33° 58'
201:201		1	66° 46'	66° 44' — 67° 10'	2	66° 57'	66° 56'
201:120	80° 20' — 80° 49'	25	80° 46'	80° 39' — 80° 47'	3	80° 43'	80° 44'

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 276, 340.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 779 und Gazz. chim. 23, 474.

Die Krystalle sind äusserst klein, aber durchsichtig und glänzend und stellen rechtwinkelige oder quadratische Tafeln, durch das Vorherrschen von 100, dar.

Zwischen den Winkelwerthen der beiden Modificationen bestehen enge Beziehungen, welche, obwohl die Krystalle verschiedenen Systemen angehören, doch auf Isomorphismus hinweisen.

Identisch können dieselben jedoch nicht sein, da die Winkelwerthe der Flächen der Zone [010] starke Unterschiede aufweisen.

Wenn man die Orientirung der Krystalle der früher gemessenen, öfters auftretenden Modification derart umwandelt, dass man (011) zu ( $\bar{2}11$ ) macht, so erhält man aus den Hauptwinkelwerthen:

$$\begin{aligned}\bar{2}11 : \bar{2}\bar{1}1 &= 51^\circ 38' \\ \bar{1}00 : \bar{2}11 &= 62^\circ 06' \\ \bar{1}10 : \bar{2}11 &= 52^\circ 13\frac{1}{2}'\end{aligned}$$

die Constanten:

$$a : b : c = 1.7039 : 1 : 0.5663; \beta = 86^\circ 43',$$

welche von den oben angegebenen Constanten der selteneren Modification,

$$a : b : c = 1.6371 : 1 : 0.5411; \beta = 90^\circ,$$

wenig abweichen.

Es ist jedoch Hrn. Prof. Negri bis jetzt noch nicht gelungen, diese beiden Formen in etwas grösserer Menge von einander zu trennen, um dieselben näher auf ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften zu prüfen. Wir konnten aber jedenfalls feststellen, dass der Schmelzpunkt beider Modificationen bei  $115^\circ$  liegt.

#### Dibenzoylphloroglucintrimethyläther.

Wenn man bei obiger Bereitung einen Ueberschuss an Benzoylchlorid verwendet, so ist das erhaltene Product ein anderes und besteht grösstentheils aus dem zweifach benzoylirten Phloroglucintrimethyläther. Wir wandten auf 3 g Phloroglucintrimethyläther, gelöst in 50 ccm Benzol, diesmal 9 g Benzoylchlorid und 5 g Chlorzink an. Beim Behandeln der, wie oben angegeben, ausgelaugten Reactionsmasse mit kaltem Alkohol, hinterblieben in beträchtlicher Menge hellgefärbte Krystalle, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurden. In den Mutterlaugen konnte in geringerer Menge der schon beschriebene Benzophloroglucintrimethyläther nachgewiesen werden, während das Hauptproduct weisse, bei  $179^\circ$  schmelzende Nadeln darstellte, welche nach der Formel



zusammengesetzt sind.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}_5$ .

Procente: C 73.40, H 5.32.

Gef. \* \* 73.21, \* 5.36.

Die Methoxylbestimmung bestätigte obige Formel:

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{11}O_2(OCH_3)_3$ .

Procente:  $OCH_3$  24.73.

Gef. 24.83.

Der neue Körper ist in Aether, in kaltem Alkohol und in Eisessig schwer löslich, in Wasser unlöslich. Von freien Alkalien wird er nicht aufgenommen und giebt mit Salpetersäure keine Färbung.

Wir werden die synthetischen Versuche fortsetzen und auch die übrigen Cotostoffe künstlich nachzubilden trachten.

Da unsere Untersuchung der in den Cotorinden enthaltenen krystallinischen Bestandtheile zu einem gewissen Abschluss hiermit gelangt ist, halten wir für nicht überflüssig, der leichteren Uebersicht halber alle von uns studirten Körper in der folgenden Tabelle zusammenzustellen. Wir hatten erst die Absicht, besondere rationell gewählte neue Namen zur Bezeichnung der einzelnen Verbindungen vorzuschlagen, doch sind wir von einem derartigen Vorhaben abgekommen. In der folgenden Zusammenstellung nennen wir Cotostoffe alle vom Phloroglucin sich ableitenden Verbindungen, Paracotostoffe die beiden bisher in den Cotorinden aufgefundenen Derivate des Phenylcumalins.

Cotostoffe.	
Nach Jobst und Hesse <sup>1)</sup> :	Nach Ciamician und Silber:
Cotoïn, $C_{23}H_{18}O_6$ .	Benzophloroglucinmonomethyläther, $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5(OCH_3)(OH)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .
Hydrocotoïn, $C_{15}H_{14}O_4$ .	Benzophloroglucindimethyläther, $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5(OCH_3)_2OH \cdot CO \cdot C_6H_5$ .
Dibenzoylhydrocoton, $C_{23}H_{22}O_6$ .	Benzophloroglucintrimethyläther, $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_5(OCH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .
Oxyleucotin, $C_{34}H_{22}O_{12}$ .	Piperophloroglucindimethyläther (Protocotoïn), $C_{16}H_{14}O_6 = C_6H_5(OCH_3)_2OH \cdot CO \cdot C_6H_3(O_2CH_3)$ .
Cotogenin <sup>2)</sup> , $C_{14}H_{14}O_5$ .	Piperophloroglucintrimethyläther, $C_{17}H_{16}O_6 = C_6H_5(OCH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(O_2CH_3)$ .
Leucotin, $C_{24}H_{22}O_{10}$ .	Protocatechuphloroglucintrimethyläther, $C_{16}H_{16}O_6 = C_6H_5(OCH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$ .
Dicotoïn, $C_{44}H_{34}O_{11}$ .	Gemenge aus Methylhydrocotoïn (Benzoylhydrocoton) und Oxyleucotin.
Paracotoïn, $C_{19}H_{12}O_6$ .	Existirt nicht als einheitlicher Cotostoff.
	Paracotostoffe.
	Phenylcumalin, $C_{11}H_8O_2 = C_6H_5 \cdot C_5H_3O_2$ .
	Bioxymethylenphenylcumalin, $C_{12}H_8O_4 = (CH_2O_2)C_6H_3 \cdot C_5H_3O_2$ .

<sup>1)</sup> Siehe die Abhandlung in Ann. d. Chem. 199, 17.

<sup>2)</sup> Das Cotogenin ist bisher nicht in den Cotorinden aufgefunden worden, steht aber zu dem Oxyleucotin in so naher Beziehung, dass wir es hier anzuführen für zweckmässig halten.

Wie man aus obiger Zusammenstellung ersieht, haben Jobst und Hesse nur in einem einzigen Falle die richtige Formel für die hier angeführten, von Ihnen untersuchten Körper aufgestellt, und zwar die des sogen. Hydrocotoïns. Hr. Hesse<sup>1)</sup> weiss jedoch für diese Misserfolge stets allerlei Erklärungen herauszufinden und hierfür giebt auch sein neuester in diesen Berichten erschienener Aufsatz<sup>2)</sup> dem aufmerksamen Leser ein Beispiel. Bald ist Hr. J. A. Tod an den schlechten Resultaten schuld, bald hätte er gerade das Richtige gefunden, stets aber weiss Hr. Hesse die inzwischen von Anderen festgestellten Thatsachen so zu deuten, dass beim oberflächlichen Lesen seiner Entgegnungen es freilich den Anschein haben könnte, als ob wir blos aus »Animosität« seine Angaben nicht bestätigt gefunden hätten.

Unsererseits betrachten wir die Aufgabe, die Constitution der krystallinischen Bestandtheile der Cotorinden aufzudecken, im Wesentlichen als gelöst. Wir zweifeln indessen nicht, dass Hr. Hesse noch manchen anderen Körper wird darin auffinden können, zu seinen ferneren Bemühungen möchten wir ihm aber mehr Glück wünschen, als er bis jetzt dabei gehabt hat.

Wir haben schliesslich mit Freude vernommen, dass er das sog. Dicotoïn, wie wir dies schon vorausgesehen<sup>3)</sup>, als ein Gemenge erkannt hat; zu einer ähnlichen Erkenntniss wird ihn, wie wir nicht bezweifeln, im Laufe der Zeit auch eine erneute Untersuchung des Leucotins führen.

Bologna, 23. Mai 1894.

#### 282. Wilhelm Koenigs: Ueber Merochinen und Cincholoipon.

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

(Eingegangen am 13. Juni.)

Als Merochinen habe ich eine Verbindung  $C_9H_{15}NO_2$  bezeichnet, welche ich durch Hydrolyse<sup>4)</sup> des Chinens und Cinchens mittels Phosphorsäure neben *p*-Methoxylepidin resp. Lepidin erhielt.

Dieselbe Verbindung bildet sich nun auch neben Cinchoninsäure bei Oxydation des Cinchonins mit schwefelsaurer Chromsäurelösung. Ich isolirte dieselbe in Form des salzsauren Salzes ihres Aethyläthers,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 276, 328 und 329. Diese Berichte 26, 2791, 2793 und 2794.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1188 und 1185. <sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 850.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 900.

von welchem etwa 10 g aus 100 g Chinonin gewonnen wurden. Das aus Alkohol umkrystallisirte Salz zeigte den Schmp. 164—165° und die Zusammensetzung des salzsauren Merochinen-Aethyläthers,  $C_9H_{14}NO_2 \cdot C_2H_5, HCl$ . Die concentrirte wässrige Lösung desselben gab, mit Salzsäure und überschüssigem Goldchlorid versetzt, ein in gelben Nadelchen krystallisirtes Doppelsalz, welches in Goldgehalt und Schmelzpunkt (ca. 102° unter Zersetzung) mit dem Salz des auf anderem Wege dargestellten Merochinenäthers übereinstimmte.

Dieser Oxydationsversuch soll übrigens mit reinem cinchotinfreiem Cinchonin wiederholt werden, welches mir leider augenblicklich nicht zur Verfügung stand. Dass das Merochinen wirklich aus reinem Cinchonin und nicht etwa aus dem häufig beigemengten Cinchotin (Dihydrocinchonin),  $C_{19}H_{24}N_2O$ , entsteht, dafür spricht die schon neulich mitgetheilte Beobachtung, dass das Merochinen mit Bromwasser dasselbe schön krystallisirte Bromderivat giebt, welches Comstock<sup>1)</sup> und ich früher aus völlig reinem cinchotinfreiem Cinchonin durch Oxydation mit Chromsäure und darauffolgende Behandlung der syrupösen Nebenproducte der Cinchoninsäure mit Bromwasser erhielten.

Die leichte Aetherificirbarkeit des Merochins macht, wie schon kürzlich hervorgehoben, das Vorhandensein eines Carboxyls sehr wahrscheinlich. Zu Gunsten dieser Annahme konnte ich ferner das Verhalten der Nitroso- und Acetylverbindung anführen; dieselben sind ebenso wie die entsprechenden Derivate des um zwei Wasserstoffatome reicheren Cincholoipons von Skraup starke einbasische Säuren.

In der That gelingt es nun, Kohlensäure abzuspalten, wenn man 2 g Merochinen mit 12 ccm verdünnter Salzsäure (1 Vol. concentrirte Säure spec. Gew. 1,10 + 2 Vol. Wasser) im Einschmelzrohr auf 240° erhitzt. Dabei entsteht neben viel humusartigen Substanzen eine mit Wasserdämpfen flüchtige ölige Base von eigenthümlichem Geruch. Dieselbe bildet ein gut krystallisirtes Pikrat (Schmp. 148—150°) und Golddoppelsalz (Schmp. ca. 138°). Die Analysen des letzteren stimmten besser zur Formel  $C_8H_{11}N, H Au Cl_4$  als zu der erwarteten Formel  $C_9H_{15}N, H Au Cl_4$ . Danach würde also ein Homologes des Pyridins und nicht ein hydrirtes Pyridinderivat vorliegen. Noch deutlicher als die Analyse des Goldsalzes, welche bei der nicht grossen Differenz in der procentischen Zusammensetzung nicht gerade entscheidend ist, spricht zu Gunsten der Annahme eines nicht hydrirten Pyridinderivats die Beständigkeit der betreffenden Base gegen kalte Permanganatlösung, während Merochinen sowie Piperidin von diesem Reagens momentan angegriffen werden.

<sup>1)</sup> Comstock u. Koenigs ib. 17, 1992.

Da nun bei der Bildung einer Base  $C_8H_{11}N$  aus dem Merochinen  $C_9H_{11}NO_2$  nicht allein Kohlensäure, sondern auch noch vier Wasserstoff-Atome abgespalten werden müssen, so suchte ich die bei obigem Verfahren recht mangelhafte Ausbeute dadurch zu verbessern, dass ich ein Oxydationsmittel hinzusetzte. Tafel<sup>1)</sup> hat bekanntlich hydrirte Pyridin- und Chinolinbasen durch Erhitzen mit essigsaurem Silber oder mit Mercuriacetat verhältnissmässig glatt in die zugehörigen nicht hydrirten Basen überführen können.

Eine leidliche, wenn auch keineswegs quantitative Ausbeute an der Base  $C_8H_{11}N$  erzielte ich durch 9stündiges Erhitzen von je 2 g Merochinen mit 13 g Sublimat und 12 g verdünnter Salzsäure von oben angegebener Concentration auf 250—260°. Die durch überschüssiges Alkali in Freiheit gesetzte und mit Wasserdampf übertriebene Base wurde in das schwer lösliche Pikrat übergeführt. Aus 18 g Merochinen wurden 7 g reines umkrystallisirtes Pikrat der Base  $C_8H_{11}N$  vom Schmp. 148—150° erhalten, was einer Ausbeute von 19 pCt. der Theorie entspricht. Die aus diesem Salz abgeschiedene Base ging fast ganz constant bei 190—191° (uncorr., bei 713 mm Bar.) über und gab bei der Verbrennung zur Formel  $C_8H_{11}N$  stimmende Zahlen. Die Menge der reinen Base betrug etwa 2 g.

Dieselbe ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Das zerfliessliche krystallisirte Hydrochlorat giebt gut krystallisirte Doppelsalze mit Sublimat (Schmp. 106°), Goldchlorid (Schmp. 140—141°) und mit Platinchlorid.

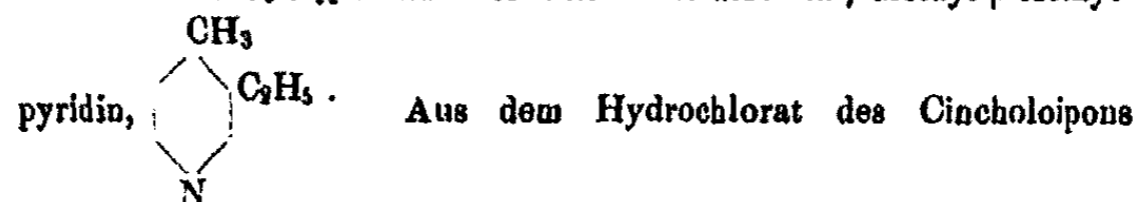
Oechener de Coninck<sup>2)</sup> hat aus dem Basengemisch, welches bei Destillation des Cinchonins sowie des Brucins mit Kali entsteht, das sogen.  $\beta$ -Collidin,  $C_8H_{11}N$ , herausfractionirt, welches der Beschreibung nach identisch zu sein scheint mit der aus Merochinen gewonnenen Base. Auch gegen Permanganat verhalten sich beide Basen völlig gleich. Bei vorsichtig geleiteter Oxydation liefert die von mir erhaltene Base zwei krystallisirte Säuren, welche beide sich mit Eisenvitriollösung nicht färben. Die eine in der Hauptmenge entstehende Säure besitzt die Zusammensetzung einer Pyridindicarbonsäure, schmilzt bei 259° unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung und ist hiernach sowie dem charakteristischen Verhalten ihres Kupfersalzes zufolge als Cinchomeronsäure,  $C_8H_9N \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} (\gamma) \\ \text{CO}_2\text{H} (\beta) \end{matrix}$  zu betrachten. Daneben entsteht eine zweite, aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln krystallisirende Säure vom Schmp. 213—214°; sie zeigt das Verhalten und die Zusammensetzung der Homonicotinsäure,  $C_8H_9N \begin{matrix} \text{CH}_3 (\gamma) \\ \text{CO}_2\text{H} (\beta) \end{matrix}$ .

<sup>1)</sup> Tafel, diese Berichte 25, 1621.

<sup>2)</sup> Ann. de chim. [5] 27, 469. — Bullet. 42, 102.



Die Base  $C_8 H_{11} N$  aus Merochinen ist also ein  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -Aethyl-

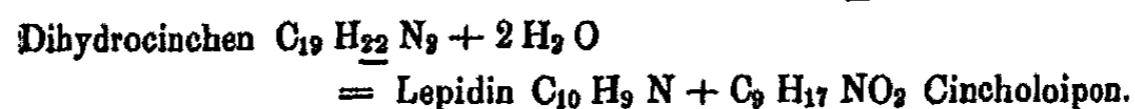
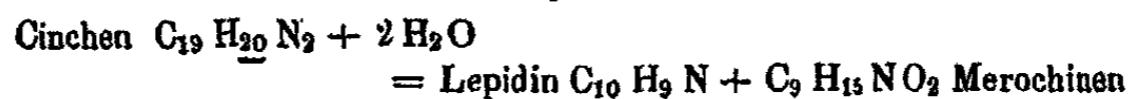


hat Skraup<sup>1)</sup> durch Destillation mit Zinkstaub  $\beta$ -Aethylpyridin (20 pCt.) erhalten, während man eigentlich die Entstehung einer homologen Base hätte erwarten sollen. Auch aus dem Merochinen scheint, wie schon neulich erwähnt, bei Destillation mit Zinkstaub und Kalk eine geringe Menge  $\beta$ -Aethylpyridin zu entstehen anstatt der Base  $C_8 H_{11} N$ .

Die folgenden Beobachtungen lassen es mir zweifelhaft erscheinen, ob das Cincholoipon wirklich ein Oxydationsproduct des Cinchonins ist, und ob es nicht vielmehr seine Entstehung dem Dihydrocinchonin (Cinchotin) verdankt, welches das käufliche Cinchonin häufig begleitet.

In den Mutterlaugen des Apocinchens habe ich eine gut krystallisirte Base aufgefunden, welche zwei Wasserstoffatome mehr enthält als das Cinchen, und welche ich daher als Dihydrocinchen bezeichnen will. Dieselbe giebt ebenso wie das Cinchen ein schwer lösliches, krystallisiertes saures weinsaures Salz, welches zweckmässig zur Reinigung der Base dient. Das Dihydrocinchen krystallisirt aus Aether oder aus 50procentigem Methylalkohol und schmilzt bei  $145^\circ$ . Das Platinsalz, ein schwer lösliches, krystallinisches, gelbrothes Pulver, schmilzt noch nicht bei  $265^\circ$ . Das Pikrat, schwer löslich, krystallisirt, schmilzt bei  $197^\circ$ .

Die Dihydrobase unterscheidet sich vom Cinchen wesentlich durch ihr Verhalten gegen kochende concentrirte Bromwasserstoffsäure. Während das Cinchen dabei unter Abspaltung von Ammoniak und Aufnahme von Wasser in Apocinchen verwandelt wird, erleidet das Dihydrocinchen keine derartige Spaltung. Gegen 25procentige wässrige Phosphorsäurelösung bei  $170-180^\circ$  zeigen beide Basen dagegen wieder völlig analoges Verhalten. Sie werden beide gespalten unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser und Bildung von Lepidin. Aus dem Cinchen entsteht daneben das Merochinen, aus dem Dihydrocinchonin das wasserstoffreichere Cincholoipon:



Das Cincholoipon wurde in ähnlicher Weise gereinigt, wie ich es neulich für das Merochinen beschrieben habe. Es krystallisirt aus

<sup>1)</sup> Skraup, Wiener Monatshefte 9, 812.

concentrirter methylalkoholischer Lösung und schmilzt unter Zersetzung bei 236°. In absolutem Aethylalkohol ist es bedeutend schwerer löslich. Es wurde identificirt durch das gut krystallisirte Hydrochlorat (Schmp. 200—201°) und das Golddoppelsalz, welches bei 202—203° unter Zersetzung schmilzt. Beide Verbindungen gaben bei der Analyse befriedigende Zahlen. Die Ausbeute an Lepidin und Cincholoipon aus Dihydrocinchen betrug etwa 62 pCt. der Theorie.

Das Dihydrocinchen, aus welchem das Cincholoipon entsteht, rührt nun höchst wahrscheinlich von Dihydrocinchonin her, welches dem zur Darstellung des Cinchens und Apocinchens benutzten käuflichen Cinchonin beigemischt war. In der That konnte ich bei einem vorläufigen Versuch, den ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. J. Hoerlin anstellte, durch Behandlung von reinem salzsaurem Dihydrocinchonin (Cinchotin) in Chloroformlösung mit Phosphorpentachlorid das entsprechende Chlorid und aus diesem durch Kochen mit alkoholischem Kali eine Base erhalten, welche nach Schmelzpunkt und sonstigem Verhalten mit dem oben beschriebenen Dihydrocinchen identisch zu sein schien. Leider reichte die Menge des uns augenblicklich zu Gebote stehenden reinen Dihydrocinchonins zu einer sicheren Identificirung nicht aus. Wir hoffen, diesen Versuch demnächst in etwas grösserem Maassstab wiederholen zu können.

Wie nun das Merochinen nicht nur bei Hydrolyse des Chinens, sondern auch bei Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure entsteht, so wird voraussichtlich das Cincholoipon, welches ich ja als hydrolytisches Spaltungsproduct des Dihydrocinchens constatiren konnte, auch als Oxydationsproduct des Dihydrocinchonins auftreten. Es liesse sich dann die Bildung des Cincholoipons bei Oxydation von käuflichem Cinchonin leicht verstehen.

Ebenso glatt wie das Dihydrocinchen,  $C_{19}H_{22}N_2$ , und das Cinchen,  $C_{19}H_{20}N_2$ , spaltet beim Erhitzen mit Phosphorsäure, einem vorläufigen Versuch zufolge, auch das Dehydrocinchen,  $C_{19}H_{18}N_2$ , welches Comstock<sup>1)</sup> und ich früher aus dem Cinchendibromid durch Kochen mit alkoholischem Kali darstellten, Lepidin ab. Das neben Lepidin entstehende Spaltungsproduct des Dehydrocinchens ist bisher noch nicht genauer untersucht worden. Vielleicht gelingt es, aus der durch nochmalige Entziehung<sup>2)</sup> zweier Wasserstoffatome gebildeten Base  $C_{19}H_{16}N_2$  vermittelt Hydrolyse zu der homologen Pyridincarbonsäure zu gelangen, von welcher sich das Merochinen ableitet.

Nach den bisherigen Resultaten ist es wahrscheinlich, dass das Merochinen eine Imidogruppe und ein Carboxyl enthält und dass ihm

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2853.

<sup>2)</sup> Comstock und Koenigs, diese Berichte 25, 1550.

das  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -Äthylpyridin zu Grunde liegt. Die Stellung des Carboxyls sowie die Vertheilung der Wasserstoffatome bleibt noch zu ermitteln.

Wie ich schon früher hervorhob, lassen sich Chinin und Cinchonin nicht in ähnlicher Weise wie ihre Anhydroderivate, das Chinen und Cinchen, durch Erhitzen mit Phosphorsäure, Essigsäure etc. in Lepidinbasen einerseits und in eine aus 9 Kohlenstoffatomen bestehende, dem Merochinen entsprechende Verbindung andererseits spalten. Wohl findet dagegen eine durchaus analoge Hydrolyse statt beim Benzyliden-Lepidin,  $C_9H_6N \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ , und ich sprach daher vor mehreren Jahren <sup>1)</sup> bereits die Vermuthung aus, dass im Cinchen der Kohlenstoff der Methylgruppe des Lepidins mit einem Kohlenstoff des mit dem Lepidinrest verknüpften Atomcomplexes doppelt gebunden sei, dass in den Anhydrobasen also dieselbe Atomgruppierung  $C_9H_6N \cdot CH:C$  vorkomme wie im Benzylidenlepidin. In den Chinaalkaloiden sind wahrscheinlich diese beiden Kohlenstoffatome einfach gebunden und enthalten die Elemente des Wassers angelagert, entweder in der Gruppierung  $C_9H_6N \cdot CHOH \cdot CH:$  oder  $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot COH:$ . Bei dem Uebergang des Cinchonins in Cinchen würde dieses Molekül Wasser eliminirt werden.

Eine weitere Stütze für diese schon früher von mir geäußerte Ansicht scheint mir nun die oben mitgetheilte Beobachtung zu bieten, dass das Merochinen, welches ausser dem Carboxyl kein Sauerstoffatom enthält, auch unter den Oxydationsproducten des Cinchonins auftritt. Das im Cinchonin als Hydroxyl enthaltene Sauerstoffatom muss sich also im Carboxyl entweder der Cinchoninsäure oder des Merochins wiederfinden, wie es die vorstehend formulirte Annahme ja auch voraussehen lässt.

Andererseits lässt die Entstehung des Merochins aus dem Chinen und Cinchen durch einfache Wasseraufnahme ohne Mitwirkung eines Oxydationsmittels die Annahme sehr plausibel erscheinen, dass der Atomcomplex, der als Merochinen losgelöst wird, mittels des Kohlenstoffs des Carboxyls mit dem Kohlenstoff der Methylgruppe des Lepidins im Cinchen verknüpft ist, weil das erstgenannte Kohlenstoffatom ja das einzige ist, bei welchem die Anlagerung des aus dem addirten Wasser stammenden Sauerstoffs stattgefunden haben kann. Gleichzeitig mag bei dieser Hydrolyse sich wohl eine ähnliche Reaction abspielen, wie sie durch die interessante Beobachtung von v. Miller und Rhode <sup>2)</sup> bei längerem Kochen von Cinchonin mit verdünnter Essigsäure constatirt wurde. In beiden Fällen wird ein tertiär gebundenes Stickstoffatom in eine Imidogruppe verwandelt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2677.

<sup>2)</sup> v. Miller und Rhode, diese Berichte 27, 1279.

Der Atomcomplex ( $C_{10}H_{16}NO$ ), der in den Chinaalkaloïden mit dem Chinolinrest verknüpft ist, der sogen. »zweite Rest«, kann je nach den Versuchsbedingungen in ein Benzolderivat übergehen, wie es beim Uebergang des Chinens und Cinchens in Derivate des  $\gamma$ -Phenylchinolins: das Apochinen oder Apocinchen der Fall ist, oder er kann hydrirte Pyridinderivate bilden, wie sie in der Cincholoiponsäure von Skraup und in dem Merochinen vorliegen. Auf Grund der Bildung des Cincholoipons und der Cincholoiponsäure einerseits, des Apocinchens und Apochinens andererseits hatte ich vor zwei Jahren die Ansicht <sup>1)</sup> geäußert, dass dem »zweiten Rest«, ( $C_{10}H_{16}NO$ ), der Chinaalkaloïde vielleicht ein ähnlich constituirtes gemischtes hydrirtes Pyridin- und hydrirtes Benzol-Ringsystem zu Grunde liegen könne, wie Merling es für das Tropin und Ecgonin annimmt. Wie weit diese Auffassung berechtigt ist, lässt sich zur Zeit noch nicht sagen. Solange die Constitution des Merochinens und der Cincholoiponsäure noch nicht vollständig aufgeklärt ist oder so lange nicht anderweitige wichtige Aufschlüsse über die Natur des »zweiten Restes« der Chinaalkaloïde beigebracht sind, so lange scheint mir die Frage nach der Structur desselben noch nicht spruchreif zu sein.

Die weitere Untersuchung des Merochinens, sowie Versuche über die Hydrolyse des Dehydrocinchens und der durch weitere Wasserstoffentziehung aus letzterem gebildeten Base möchte ich mir vorbehalten. Hrn. Karl Bernhart bin ich für seine werthvolle und erfolgreiche Unterstützung zu bestem Dank verpflichtet.

### 283. Wilhelm Traube: Ueber Isonitramine.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Bringt man zu einem über Quecksilber befindlichen Volumen Stickoxydgas eine alkoholische Lösung von Natriumacetessigäther, so wird das Gas von der Flüssigkeit allmählich aufgenommen.

Es entsteht dabei das Natriumsalz einer neuen stickstoffhaltigen Säure, das sich als Niederschlag ausscheidet.

Um grössere Mengen der Verbindung darzustellen, leitet man einen mässig starken Strom trockenen Stickoxydgases in eine circa 10 procentige alkoholische Lösung von Natriumacetessigäther, welche ausserdem 1 Mol. Natriumäthylat enthält.

<sup>1)</sup> Comstock und Koenigs, diese Berichte 25, 1541.

Der ausgeschiedene Niederschlag wird von der anhängenden Flüssigkeit befreit, in nicht zu viel Wasser gelöst, und die Lösung mit dem mehrfachen Volumen Alkohol und etwas Aether versetzt.

Es scheiden sich nach kurzer Zeit weisse, glänzende Blättchen aus, welche die Zusammensetzung  $C_6H_5N_2O_5Na_2 + H_2O$  besitzen.

Die Ausbeuten erreichen bisweilen die theoretisch berechneten.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N_2O_5Na_2 + H_2O$ .

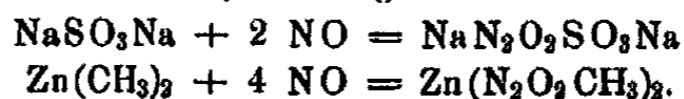
Procente: C 28.57, H 3.96, N 11.11, Na 18.25.  
Gef. » » 28.50, 28.60, » 4.33, 4.01, » 11.00, 11.08, » 18.43.

Das Krystallwasser fängt bereits bei  $100^\circ$  an zu entweichen, doch findet dabei auch eine weitere Zersetzung des Körpers statt.

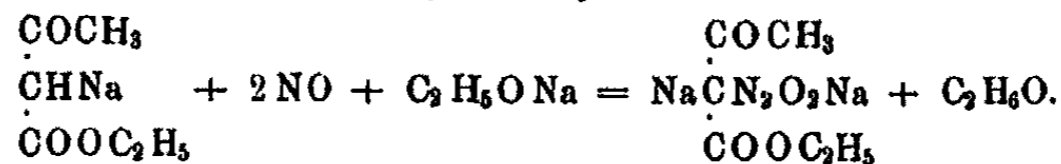
Das Salz entsteht aus dem Natriumacetessigäther durch Aufnahme von 2 Mol. Stickoxyd, indem gleichzeitig, infolge der Anwesenheit von Natriumäthylat, ein zweites Wasserstoffatom durch Metall ersetzt wird.

Der Körper gehört offenbar zu derselben Klasse von Verbindungen wie die stickoxydschwefligsauren Salze <sup>1)</sup> und die Salze der Dinitroalkylsäuren <sup>2)</sup>.

Erstere entstehen durch Einwirkung von Stickoxyd auf Alkalisulfite, letztere auf Zinkalkyle in folgender Weise:



Die Reaction zwischen Stickoxyd und Natriumacetessigäther bei Gegenwart von Natriumäthylat entspricht nachstehender Gleichung:



Die neue Verbindung ist in Wasser sehr leicht — mit alkalischer Reaction — löslich. Silbernitrat fällt aus der Lösung einen weissen Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit unter heftiger Gasentwicklung und Abscheidung eines Silberspiegels zersetzt.

Das trockene Natriumsalz verpufft beim Erhitzen gelinde.

Uebergiesst man es selbst mit verdünnten Säuren, so beginnt schon in der Kälte eine Gasentwicklung, die bei erhöhter Temperatur stürmisch wird.

Das entwickelte Gas ist wahrscheinlich ein Gemenge von Stickstoff und Stickoxydul.

Die Eigenschaft von Säuren, schon in der Kälte unter Gasentwicklung zersetzt zu werden, zeigen auch die stickoxydschwefligsauren und die dinitroalkylsauren Salze.

<sup>1)</sup> Pelouze, Ann. Chim. Phys. 60, 151.

<sup>2)</sup> Frankland, Ann. d. Chem. 99, 342.

Letztere unterscheiden sich durch dieses Verhalten, wie Franchimont und van Erp<sup>1)</sup> gezeigt haben, scharf von den ihnen isomeren Alkylnitraminen, welche sehr beständig sind und aus ihren Salzen durch Säuren unverändert in Freiheit gesetzt werden.

Man darf hieraus schliessen, dass auch die aus Stickoxyd und Acetessigäther entstehende Verbindung, welche die Zusammensetzung eines Nitramins besitzt, doch nicht zur Klasse der Nitramine gehört. Sie und die weiterhin zu erwähnenden Verbindungen sind den Nitraminen isomer und sollen deshalb als Isonitramine bezeichnet werden. Ueber die Constitution derselben müssen weitere Versuche entscheiden.

Wie auf Natriumacetessigäther wirkt Stickoxyd auch auf die Natrium- oder auch Kaliumsalze zahlreicher anderer Verbindungen ein, wie Benzoylessigäther, Malonsäureäther, Benzoylacetone u. s. w.

Man erhält Salze, welche dieselben Reactionen zeigen, wie das Natriumsalz des Isonitramin-Acetessigäthers. Sie besitzen vor allem sämmtlich die Eigenschaft von Säuren, schon in der Kälte unter Gasentwicklung zersetzt zu werden.

Auch auf Monoketone wirkt Stickoxyd bei Gegenwart von Alkalien ein.

Leitet man das Gas in eine alkoholische mit alkoholischer Natronlauge oder Natriumäthylat versetzte Lösung von Aceton, so scheidet sich ein schwach gelb gefärbter Niederschlag aus.

Löst man diesen in Wasser, so enthält die Lösung neben Essigsäure eine neue Säure, welche als Barytsalz ausgefällt werden kann.

Der Niederschlag des Baryumsalzes ist zuerst amorph, wird jedoch bald krystallinisch. Krystallisirt man ihn aus heissem Wasser um, so erhält man stark glänzende, farblose Nadeln von der Zusammensetzung  $\text{H}_3\text{C}(\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Die dem Körper zu Grunde liegende Säure kann als Methylendiisonitramin bezeichnet werden.

Analyse: Ber. für  $\text{CH}_3(\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 3.69, H 2.46, N 17.23, Ba 42.15

Gef. » » 3.72, » 2.66, » 17.31, » 42.49.

Im Exsiccator verlieren die Krystalle ihren Glanz und enthalten dann 1 Mol. Wasser weniger.

Analyse: Ber. für  $\text{CH}_3(\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 3.91, H 1.95, N 18.24, Ba 44.62.

Gef. » » 3.80, » 2.46, » 18.21, » 44.32.

Beim Erhitzen auf 120 — 130° verliert die krystallisirte Verbindung das Krystallwasser vollständig.

Analyse: Ber. für 3 Moleküle.

Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  16.61.

Gef. » » 16.39, 16.42, 16.47.

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. 12, 330.

Die getrocknete Verbindung ist nach der Formel  $\text{CH}_2(\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Ba}$  zusammengesetzt.

Analyse: Ber. für  $\text{CH}_2(\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Ba}$ .

Procente: C 4.43, H 0.74, N 20.66, Ba 50.55.

Gef. » » 4.50, » 1.28, » 20.69, » 50.29.

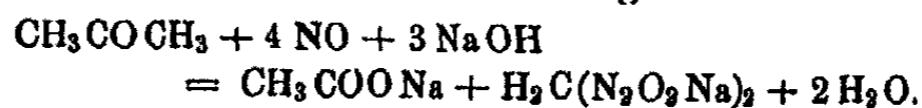
Das Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, und wird auch von heissem Wasser nur in verhältnissmässig geringer Menge aufgenommen. Die Lösung reagirt neutral. Der Körper ist ziemlich explosiv; in wasserfreiem Zustande verpufft er beim Erhitzen unter glänzender Lichterscheinung.

Uebergiesst man ihn mit Säuren, so wird er unter Gasentwicklung total zerstört. Unter den entweichenden Gasen befindet sich Stickoxyd. Auch Formaldehyd tritt als Zersetzungsproduct auf, was nach der Formel der Verbindung leicht verständlich ist.

Das Silbersalz der Säure zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Gasentwicklung und Abscheidung von metallischem Silber.

Bezüglich der Entstehung des Körpers aus dem Aceton bleibt es zunächst unentschieden, wann die Abspaltung von Essigsäure erfolgt; ob bereits bei der Einwirkung des Stickoxyds, oder erst beim Auflösen des Reactionsproductes in Wasser.

Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:



Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Acetophenon in alkoholisch-alkalischer Lösung und Auflösen des entstandenen Niederschlages in Wasser wird in ähnlicher Weise Benzoesäure neben Methylendiisonitramin erhalten.

Die vorstehend erwähnten neuen Verbindungen sollen nach allen Richtungen hin untersucht und die Einwirkung des Stickoxyds bei Gegenwart von Alkali auf Nitroparaffine, Sulfinssäuren, Phenole und Basen studirt werden.

#### 284. H. v. Pechmann und L. Vanino: Darstellung von Acylsuperoxyden.

[Aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. Juni.)

Die bisher bekannten, als Säure- oder Acylsuperoxyde bezeichneten Säureester des Wasserstoffsperoxydes sind vor 36 Jahren von Brodie entdeckt und durch Einwirkung von Chloriden oder Anhydriden der Essig- und Benzoesäurereihe auf Barymsperoxyd erhalten

worden. Die Darstellung des schönsten dieser Körper, des Benzoyl-superoxydes, wurde von Sonnenschein<sup>1)</sup> dadurch verbessert, dass er Benzoylchlorid in Gegenwart von viel Wasser auf Barymsuperoxydhydrat einwirken liess. Wir haben gefunden, dass, wie nach dem Sonnenschein'schen Versuch übrigens vorauszusehen, Wasserstoff-superoxyd nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren mit grösster Leichtigkeit benzoylirt werden kann. Zur Darstellung von

#### Benzoylsuperoxyd

wurden 100 ccm käuflicher, ca. 10 proc. Wasserstoffsuperoxydlösung unter Kühlung so lange mit der nöthigen Menge Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt, bis sich der entstehende farblose krystallinische Niederschlag nicht mehr vermehrte und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Das Superoxyd wurde aus kochendem Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisirt. Farblose Prismen, Schmp. 103.5°. Ausbeute, welche wahrscheinlich noch erhöht werden kann, gegen 70 pCt. von der Theorie.

Nach dem modificirten Verfahren können auch die Wasserstoff-superoxydderivate zweibasischer Säuren dargestellt werden, welche Brodie vergeblich zu isoliren versucht hat. Aus Phtalyl-, Succinyl-, Fumarylchlorid erhielten wir die entsprechenden Superoxyde als weisse pulverige Niederschläge; leider ist die Ausbeute in Folge ihrer Empfindlichkeit gegen Alkalien bisher wenig zufriedenstellend ausgefallen. Umsonst haben wir uns bemüht, aus Chlorameisenester oder Phosgen Kohlensäurederivate des Wasserstoffsuperoxydes zu erhalten. Von den neuen Verbindungen haben wir etwas eingehender untersucht das relativ am leichtesten zugängliche

#### Phtalylsuperoxyd, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>.

Zur Darstellung der Verbindung erwies es sich als zweckmässig, nicht unmittelbar vom Wasserstoffsuperoxyd, sondern von dem schön krystallisirten

#### Natriumsuperoxydhydrat,

wahrscheinlich Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O<sup>2)</sup>, auszugehen, welches man durch Eingiessen einer möglichst säurefreien, ca. 10 proc. Wasserstoffsuperoxydlösung in die berechnete Menge einer Auflösung von Natrium in 40 Th. Alkohol erhält. Es bildet weisse hexagonale Täfelchen, welche leicht verwittern, Kohlensäure aus der Luft absorbiren und sich ohne Erwärmung oder Gasentwicklung in Wasser lösen.

Wird das Hydrat in der 6—10fachen Menge Wasser oder besser 10 proc. Natriumacetatlösung aufgenommen und mit der äquimolecularen Menge Phtalylchlorid unter Wasserkühlung geschüttelt, so entsteht sofort ein weisser, pulveriger Niederschlag, welcher nach 10 bis

<sup>1)</sup> Monatshefte 7, 522.

<sup>2)</sup> Auf Grund einer Natriumbestimmung.



15 Minuten abgesaugt, zuerst vollkommen mit Wasser, dann gründlich mit Alkohol und endlich mit Aether gewaschen wird. Das zurückbleibende weisse Pulver, dessen Menge ca. 15 pCt. der Theorie beträgt, ist reines Phtalylsuperoxyd.

Wegen seiner Unlöslichkeit in Lösungsmitteln musste es ohne Weiteres analysirt werden. Zur Elementaranalyse wurde mit Kupferoxyd gemischt, von Anfang an im lebhaften Sauerstoffstrom verbrannt und schliesslich noch  $\frac{1}{4}$  Stunden darin geglüht; anders fallen die Kohlenstoffzahlen zu niedrig aus. Bei der zweiten der mitgetheilten Analysen war der Sauerstoff ungenügend getrocknet worden.

Analyse: Ber. für  $C_8H_4O_4$ .

Procente: C 58.5, H 2.4.

Gef. » » 58.85, 57.8, » 2.95, 3.3.

Wir fanden, dass der Superoxydsauerstoff der Verbindung glatt durch saure Stannochloridlösung abgespalten wird und dass sich diese Reaction zu einer eleganten quantitativen Bestimmung des ersteren benutzen lässt.

Eine bekannte Menge des Superoxydes wurde mit einem bekannten Volum titrirter saurer Stannochloridlösung in einer Kohlendioxidatmosphäre erwärmt, bis nach ca. 5 Minuten Alles in Lösung gegangen war und nach dem Abkühlen mit  $\frac{1}{10}$ -Jod zurücktitrirt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_4O_4$ .

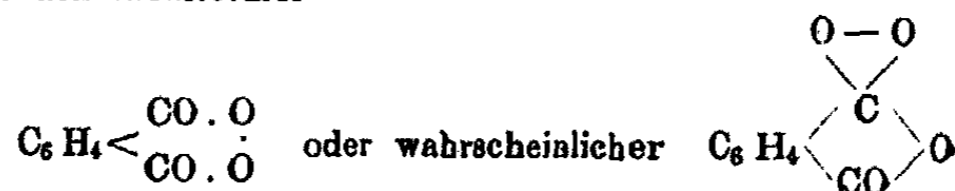
Procente: O 9.8,

Gef. » » 9.7, 9.5.

Farbloses, bei starker Vergrösserung krystallinisch erscheinendes Pulver. Unlöslich in Solventien. Schmilzt im Capillarrohr, wenn man mit dem Bad nicht höher als  $133.5^\circ$  geht, unter Gasentwicklung bei dieser Temperatur; rascher erhitzt findet gegen  $136^\circ$  eine ungefährliche Explosion statt. Beim Erhitzen auf dem Platinblech und durch Stoss explodirt die Substanz mit scharfem Knall, unter Umständen auch beim Ueberführen von einem Gefäss ins andere; ebenso beim Benetzen mit einem Tropfen conc. Schwefelsäure.

Sie besitzt alle Eigenschaften der bekannten Acylsuperoxyde. Aus Jodkaliumlösung wird Jod frei gemacht. Indigo- und Permanganatlösung werden entfärbt. Manganosalz wird oxydirt. Durch Alkalien und deren Carbonate wird sie relativ rasch zu Phtalsäure und Wasserstoffsuperoxyd verseift.

Wir behalten uns Mittheilung darüber vor, ob der Verbindung die Constitutionsformel



oder eine andere zukommt.

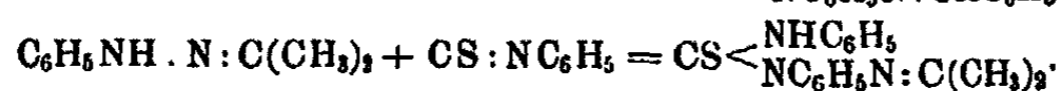
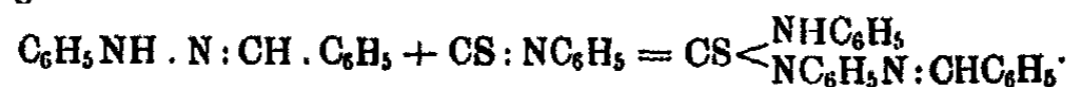
265. Th. Vahl: Ueber einige Derivate des  $\alpha$ -Diphenylsemicarbazides und des  $\alpha$ -Diphenylsulfosemicarbazides.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

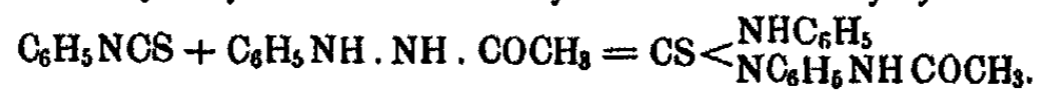
(Eingegangen am 15. Juni.)

Durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Phenylhydrazin erhielt E. Fischer<sup>1)</sup> eine Verbindung von der Formel  $C_6H_5NH.NHCSNHC_6H_5$ , welche er als Diphenylsulfosemicarbazid bezeichnete. Mit dieser ist ein zweites Sulfosemicarbazid isomer, von der Constitution  $CS < \begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NC_6H_5NH_2 \end{matrix}$ , welches im Nachfolgenden als  $\alpha$ -Diphenylsulfosemicarbazid bezeichnet und von dem ersten als  $\beta$ -Verbindung, entsprechend dem Schema  $\begin{matrix} \beta \\ NH_2 \end{matrix} . \begin{matrix} \alpha \\ NH \end{matrix} . CS . NH_2$  unterschieden werden soll. Diese  $\alpha$ -Verbindung ist noch nicht bekannt; es ist mir aber gelungen, Derivate derselben zu erhalten und zwar bevor noch G. Pulvermacher<sup>2)</sup> das entsprechende Thiosemicarbazid,  $CS < \begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NHNH_2 \end{matrix}$ , beschrieben hatte<sup>3)</sup>.

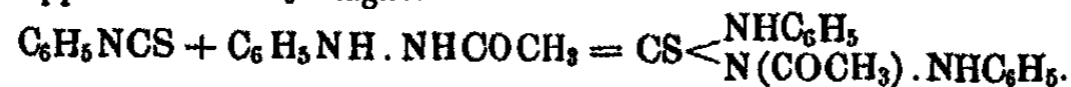
Das Benzaldehyd- und das Acetonderivat des  $\alpha$ -Diphenylsulfosemicarbazides entstehen durch Addition von Phenylsenföl zu den entsprechenden Phenylhydrazonen beim Erhitzen der Componenten im zugeschmolzenen Rohr.



Säurederivate dieses  $\alpha$ -Diphenylsulfosemicarbazides sowie des  $\alpha$ -Diphenylsemicarbazides entstehen durch Addition von Phenylsenföl oder Phenylisocyanat zu den Säurehydraziden des Phenylhydrazins:



Die Constitution dieser Verbindungen ist allerdings nicht sicher festgestellt; möglicherweise sind dieselben auch Derivate des  $\beta$ -Diphenylsem- oder sulfosemicarbazides, indem das Wasserstoffatom der Gruppe  $NHCOCH_3$  reagirt:



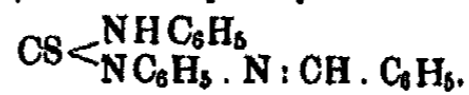
Doch ist die erstere Formel wahrscheinlicher, da die Acetylgruppe stärker elektronegativer ist wie die Phenylgruppe.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 190, 122.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2812 und 27, 613.

<sup>3)</sup> Die nachfolgende Abhandlung ist ein Auszug der Inauguraldissertation des Verfassers: Ueber die Einwirkung von Phenylisocyanat und Phenylsenföl auf  $\beta$ -Säurehydrazide und Hydrazone, Rostock 1893. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

## Experimenteller Theil.

## Benzylidenhydrazondiphenylsulfosemicarbazid,



Erhitzt man moleculare Mengen von Benzylidenphenylhydrazon und Phenylsenföf im geschlossenen Rohr 12—14 Stunden lang auf 175—180°, so erhält man ein Oel von hellgelber bis hellbrauner Farbe, welches in absolutem Alkohol gelöst, nach einiger Zeit Krystalle liefert, die nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren einen constanten Schmelzpunkt zeigen.

Die Analyse lieferte auf obige Formeln stimmende Zahlen:

Ber. Procente: N 12.69, S 9.67.

Gef. » » 12.44, » 9.88.

Das Benzylidenhydrazon des  $\alpha$ -Diphenylsulfosemicarbazides bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, welche bei 182° schmelzen und in Aceton und Alkohol leicht, etwas schwerer in Eisessig und Benzol löslich sind. Fehling's Lösung wird erst bei lebhaftem Kochen mit der Verbindung reducirt. Ammoniakalische Silberlösung ist in der Kälte ohne Wirkung; in der Wärme erfolgt Bildung von Schwefelsilber. Die Verbindung ist sowohl in concentrirter Salzsäure als auch in verdünnter Natronlauge unlöslich.

Acetonderivat des  $\alpha$ -Diphenylsulfosemicarbazides,

Die Verbindung wird entsprechend der vorhergehenden durch 20—24stündiges Erhitzen molecularer Mengen von Phenylsenföf und Acetonphenylhydrazon im Wasserbade erhalten. Das gebildete dunkelbraune Oel wird in Alkohol gelöst und die ausgeschiedenen Krystalle wiederholt bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 67.84, H 6.00, N 14.84, S 11.31.

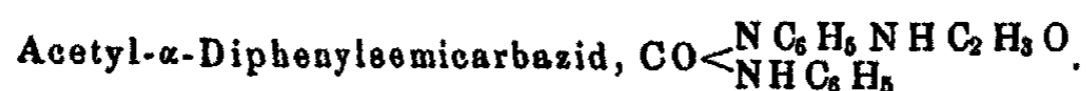
Gef. » » 68.18, » 6.52, » 14.60, » 11.19, 11.42.

Das Acetonderivat des  $\alpha$ -Diphenylsulfosemicarbazides bildet weisse, dicke Nadeln, welche bei 160° schmelzen und in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig leicht löslich sind. Fehling's Lösung wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme ein. Ammoniakalische Silberlösung ist in der Kälte ebenfalls ohne Wirkung, in der Wärme findet Abscheidung von Schwefelsilber statt. Verdünnte Natronlauge wirkt nicht ein, concentrirte Salzsäure löst die Verbindung in der Wärme ziemlich leicht und aus dieser Lösung wird auf Zusatz von wenig Wasser die unveränderte Substanz nicht, auf Zusatz von viel Wasser allmählich, auf Zusatz von Alkali sofort völlig wieder ausgeschieden. Die Verbindung ist also wie das Acetonphenylhydrazon eine schwache Base. Eine Abspaltung des Acetonrestes, bezw. die Bildung des freien  $\alpha$ -Diphenylsulfosemicarbazides gelang bis jetzt nicht.

Säurederivate des  $\alpha$ -Diphenylsemi- und -sulfosemi-carbazides.

Primäre und secundäre Amine verbinden sich bekanntlich mit Phenylisocyanat sowohl wie mit Phenylsenföl leicht zu substituirten Harnstoffen und auch die Acetylverbindungen der primären Amine sind hierzu noch befähigt, indem z. B. Phenylisocyanat sich mit Acetanilid nach Kühn<sup>1)</sup> zu Diphenylacetylharnstoff  $\text{CO} < \begin{matrix} \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{N. C}_2\text{H}_5 \text{O. C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  vereinigt, während Benzanilid in ganz anderer Weise mit dem Phenylisocyanat reagirt.<sup>2)</sup> Es schien mir nicht uninteressant, das Verhalten der genannten Substanzen gegen Säurehydrazide festzustellen, zumal nach früheren Versuchen von Michaelis und Burmeister<sup>3)</sup> mit dem Malonsäureesterphenylhydrazid so wohlcharakterisirte Verbindungen zu erwarten waren. In der That ergab sich, dass sich die Hydrazide der Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Benzoesäure, Phenyllessigsäure, Zimmtsäure leicht mit Phenylisocyanat und Phenylsenföl verbinden, während bei den Hydraziden der mehrbasischen Säuren: Oxalsäure, Aepfelsäure, Weinsäure entsprechende Verbindungen nicht zu erhalten waren.

Die Constitution der gut, meist in Nadeln krystallisirenden Körper ist, wie schon in der Einleitung angegeben, wahrscheinlich die, dass das Wasserstoffatom der Gruppe  $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  des Hydrazides mit dem Phenylisocyanat oder dem Phenylsenföl zu dem Rest  $\text{CSNH C}_6\text{H}_5$  zusammengetreten ist und so Säurederivate des  $\alpha$ -Diphenylsemi- oder -sulfosemicarbazides entstanden sind.



Zur Darstellung dieser (sowie der meisten entsprechenden Verbindungen) erhitzt man 1 g des Hydrazides mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylisocyanat im Reagensglas vorsichtig bis zur völligen Verflüssigung und setzt das Erwärmen so lange fort, bis der Geruch nach dem Cyanat fast verschwunden ist. Es hinterbleibt dann eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer farblosen, glasähnlichen Masse erstarrt. Aus der Lösung derselben in heissem Alkohol krystallisirt die Verbindung beim Erkalten leicht aus und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein und farblos erhalten.

Analyse: Ber. Procente: N 15.61,  
Gef. " " 15.74, 15.87.

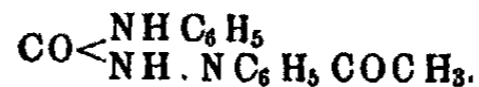
Das Acetyl- $\alpha$ -Diphenylsemicarbazid bildet kleine, weisse Nadeln, welche bei 175—176° schmelzen und in Alkohol, heissem Benzol und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 1181.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 1476.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 1800.

Chloroform leicht, in Aether schwer und in Petroläther nicht löslich sind. Fehling's Lösung wird in der Kälte nicht, in der Wärme sofort unter Abscheidung von Kupferoxydul reducirt.

Durch Einwirkung eines grossen Ueberschusses von Essigsäureanhydrid auf das (aus Phenylisocyanat und Phenylhydrazin erhaltene) Diphenylsemicarbazid,  $C_6H_5NH.NH.CO.NH.C_6H_5$ , entstehen allmählich farblose Krystalle, deren Menge durch Zusatz von Wasser und Erwärmen (zur Zerstörung des Anhydrids) erheblich vermehrt wird. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolzen diese bei  $183^\circ$  und ergaben sich als Monacetyl- $\beta$ -Diphenylsemicarbazid, wahrscheinlich von der Constitution

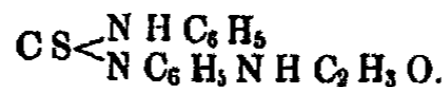


Analyse: Ber. Procente: N 15.61.

Gef. » » 15.33, 15.87.

Durch Acetylierung des  $\beta$ -Diphenylsemicarbazides erhält man also eine Acetylverbindung, die mit dem Einwirkungsproduct des Phenylcyanates auf Acetylphenylhydrazin nicht identisch ist.

Acetyl- $\alpha$ -Diphenylsulfosemicarbazid,



Die Verbindung wird am besten durch 12—14stündiges Erhitzen von Acetylphenylhydrazid (etwa je 3 g) mit der berechneten Menge Phenylsenföl im geschlossenen Rohr auf  $175$ — $180^\circ$  erhalten. Das Reactionsproduct ist eine glasähnliche, gelbbraune Masse, welche durch Lösen in heissem Alkohol fast farblose Krystalle liefert. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich Druck, indem ein unangenehm riechendes Gas entwich.

Analyse: Ber. Proc.: N 14.74, S 11.23.

Gef. » » 14.94, » 11.62.

Das Acetyl- $\alpha$ -Diphenylsulfosemicarbazid bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, welche bei  $131$ — $132^\circ$  schmelzen und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die vorhergehende Verbindung zeigen. Die Verbindung ist unlöslich in verdünnter Natronlauge.

Formyl- $\alpha$ -Diphenylsemicarbazid,  $CO < \begin{array}{l} NHC_6H_5 \\ NC_6H_5NH.CO.H \end{array}$

Das Formylphenylhydrazid wurde nach der von F. Just<sup>1)</sup> angegebenen Methode durch Erhitzen von Phenylhydrazin und Formamid im Oelbad auf  $130^\circ$  dargestellt. Die Einwirkung des Phenylisocyanats auf diese Verbindung geschah wie bei dem Acetylderivat angegeben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1201.

Das Formyl- $\alpha$ -Diphenylsemicarbazid bildet kleine farblose Nadeln, welche bei 171—172° schmelzen und sich ganz ähnlich wie die entsprechende Acetylverbindung verhalten.

Analyse: Berechnet Procente: N 16.47.  
Gef. » » 16.61.

Die entsprechende Schwefelverbindung, das

Formyl- $\alpha$ -Diphenylsulfosemicarbazid,  $\text{CS} < \begin{matrix} \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{N C}_6\text{H}_5 \text{NHCOH} \end{matrix}$ ,  
wird durch Erhitzen des Formylphenylhydrazides mit Phenylsenföhl im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhalten. Das Reactionsproduct ist ein mit Krystallen durchsetztes Oel und wird aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Berechnet Procente: N 15.50, S 11.81.  
Gef. » » 15.91, » 12.15.

Die Verbindung bildet weisse Nadeln, die bei 128—129° schmelzen.

Butyryl- $\alpha$ -Diphenylsemi- und -sulfosemicarbazid.

Das Butyrylphenylhydrazid ist zuerst von Michaelis und Schmidt<sup>1)</sup> beim Studium der Einwirkung von Butyrylchlorid auf Natriumphylhydrazin dargestellt worden. Ich erhielt es bequemer durch allmählichen Zusatz von 1 Mol. Butyrylchlorid zu einer stark verdünnten ätherischen Lösung von 2 Mol. Phenylhydrazin, wobei sich sofort 1 Mol. salzsaures Phenylhydrazin ausscheidet, während das Hydrazid in Aether gelöst bleibt. Man filtrirt, verdunstet den Aether und krystallisirt das zurückbleibende bald krystallinisch erstarrende Oel aus heissem Wasser um. Das so erhaltene Butyrylphenylhydrazid bildet perlmutterglänzende Blättchen, die bei 103—104° schmelzen<sup>2)</sup> und in Wasser, Aether und Alkohol leicht löslich sind. Fehling's Lösung wird in der Wärme sofort, in der Kälte nach einiger Zeit reducirt.

Analyse. Ber. Procente: N 15.73.  
Gef. » » 15.78.

Das Butyryl- $\alpha$ -Diphenylsemicarbazid,  $\text{CO} < \begin{matrix} \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{N C}_6\text{H}_5 \text{NHCOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ ,  
wird vermittelt dieses Hydrazides wie oben angegeben erhalten und bildet bei 155° schmelzende kleine Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: N 14.14.  
Gef. » » 14.00.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 252, 308.

<sup>2)</sup> Der Schmelzpunkt des vermittelt Natriumphylhydrazins erhaltenen Butyrylphenylhydrazids wurde früher zu 113—114° gefunden. (Ann. d. Chem. 252, 308).

Die entsprechende Schwefelverbindung, das Butyryl- $\alpha$ -Diphenylsulfosemicarbazid schmilzt bei 117–118°.

Analyse: Ber. Procents: N 13.42      S 10.22.  
Gef.      »      » 13.76, 13.95,      » 10.54.

Benzoyl- $\alpha$ -Diphenylsemicarbazid,  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NC}_6\text{H}_5\text{NHCO C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ .

Diese unter Anwendung des bei 168° schmelzenden Benzoylphenylhydrazins besonders leicht zu erhaltende Verbindung wird wie die Acetylverbindung dargestellt und bildet bei 156° schmelzende, feine Nadeln, welche in Alkohol, Chloroform und Aceton leicht, etwas schwerer in Aether und Eisessig, in Petroläther nicht löslich sind.

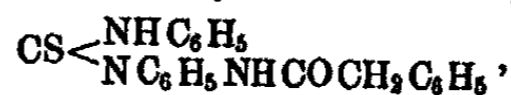
Analyse: Ber. Procents: C 72.51, H 5.13, N 12.69.  
Gef.      »      » 72.62,      » 5.31,      » 12.91.

Phenylacetyl- $\alpha$ -Diphenylsemi- und sulfosemicarbazid.

Das von mir gelegentlich des Studiums der Einwirkung von Phenylacetylchlorid auf Natriumphylhydrazin erhaltene Phenylacetylphenylhydrazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHNHC}_6\text{H}_5$ , schmolz bei 173 bis 174°, während Giovanni<sup>1)</sup> den Schmelzpunkt bei 175–176° fand, Fischer und Bülow<sup>2)</sup> denselben zu 168° angeben. Das Phenylacetyl- $\alpha$ -Diphenylsemicarbazid,  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NC}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ , wird in gewohnter Weise leicht in guter Ausbeute erhalten und bildet bei 144° schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. Procents: C 73.04, H 5.50.  
Gef.      »      » 72.84,      » 5.65.

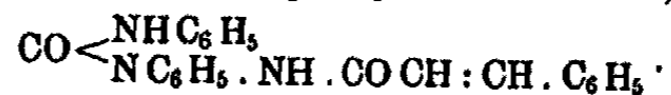
Das Phenylacetyl- $\alpha$ -Diphenylsulfosemicarbazid,



schmilzt bei 125–126°.

Analyse: Ber. Procents: N 11.64, S 8.87.  
Gef.      »      » 11.82,      » 9.22.

Cinnamyl- $\alpha$ -Diphenylsemicarbazid,



Das nach den Angaben von Knorr<sup>3)</sup> dargestellte bei 183° schmelzende Zimmtsäurephenylhydrazid wurde mit einem geringen Ueberschuss von Phenylisocyanat sieben Stunden lang auf 155° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt und das erhaltene Product, ein mit Krystallen durchsetztes Oel, aus Alkohol krystallisirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, Ref. 336.      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 263.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 1108.

Das so erhaltene Cinnamyl- $\alpha$ -Diphenylsemicarbazid bildet kleine, nadelförmige Krystalle, welche bei 218°—219° schmelzen und in Alkohol mässig, in Chloroform sehr schwer, in Petroläther unlöslich sind.

Analyse: Ber. Procente: C 73.95, H 5.32.  
Gef. » » 74.13, » 5.45.

Zuletzt führe ich noch an, dass auch die Acetylverbindungen secundärer Hydrazine sich mit Phenylisocyanat vereinigen. Ich untersuchte zu diesem Zweck das Verhalten des von Philips dargestellten Acetylbenzylphenylhydrazins,  $C_6H_5NC_7H_7NHCOCH_3$ , zu der genannten Verbindung und erhielt so das Acetylbenzyl-diphenylsemicarbazid,  $CO \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NCOCH}_3 \end{matrix} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ , das bei 145° schmelzende kleine Nadeln bildet.

Analyse: Ber. Procente: N 11.7.  
Gef. » » 12.01, 11.85.

Die Verbindung unterscheidet sich von den beschriebenen Derivaten des  $\alpha$ -Diphenylsemicarbazides dadurch, dass Fehling's Lösung von derselben weder in der Kälte noch in der Wärme verändert wird.

Rostock, den 16. Mai 1894.

#### 286. Arthur Lachman und Johannes Thiele: Ueber einige Nitramine der Harnstoffgruppe.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. Juni.)

Aus den glänzenden Arbeiten Franchimont's, denen wir die Kenntniss fast aller bis jetzt beschriebenen Nitramine verdanken, könnte man schliessen, dass die Nitramine gerade der einfachsten Säureamide, wie des Harnstoffs und Urethans nicht existenzfähig seien. Wenigstens erhielt Franchimont durch Einwirkung von Salpetersäure auf Harnstoffnitrat statt des zu erwartenden Nitroharnstoffs nur seine Zersetzungsproducte,  $N_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ <sup>1)</sup>, und ähnlich verlief die Reaction der Salpetersäure auf Urethan<sup>2)</sup> und Acetamid<sup>3)</sup>. Trotzdem lassen sich derartige Amide äusserst leicht nitriren, wenn man den von Franchimont angewendeten Salpetersäureüberschuss vermeidet und mit möglichst theoretischen Mengen Salpetersäure in concentrirter schwefelsaurer Lösung arbeitet. Bilden die zu nitrirenden Verbindungen Nitrate, so löst man dieselben direct in concentrirter Schwefelsäure, andernfalls löst man die zu nitrirende Substanz in der

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. 2, 96; 3, 219. <sup>2)</sup> l. c. 2, 96, 340. <sup>3)</sup> l. c. 2, 95.



Säure und trägt allmählich die berechnete Menge Salpetersäure, oder besser Salpeter ein. Für gute Kühlung mit Eis oder Kältemischung ist in allen Fällen Sorge zu tragen.

Nitroharnstoff,  $\text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CONH}_2$ .

Derselbe fällt sofort aus, wenn eine kalt bereitete Lösung von Harnstoffnitrat in concentrirter Schwefelsäure auf Eis gegossen wird. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus warmem Wasser gereinigt, stellt er ein in Wasser und Alkohol, in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme leicht lösliches Pulver dar. Nitroharnstoff ist eine starke Säure, die Kohlensäure leicht austreibt neutrale Alkalisalze bildet, und durch Alkalien in der Wärme unter Gasentwicklung zersetzt wird. Mit Mercuri- und Mercuronitrat entstehen schwerlösliche Verbindungen, eine leichter lösliche mit Silbernitrat.

Die Reduction des Nitroharnstoffs verläuft sehr wenig glatt, es gelang aber, die Bildung von Semicarbazid durch die schwerlösliche Benzaldehydverbindung<sup>1)</sup> nachzuweisen.

Nitrourethan,  $\text{NO}_2 \cdot \text{NHCOOC}_2\text{H}_5$ .

Dasselbe fällt nicht aus, wenn man Urethan in Schwefelsäure löst und nach Zusatz der theoretischen Menge Salpeter auf Eis giesst. Nach dem Neutralisiren des grössten Theils der Säure lässt es sich der Flüssigkeit mit Aether entziehen und aus der ätherischen Lösung durch Ammoniakgas als Ammoniaksalz von der Formel  $\text{NH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  ausfällen. Durch Zersetzen des Ammoniaksalzes mit Salzsäure, abermaliges Ausäthern und Abdestilliren des Aethers bleibt das Nitramin als krystallinische, stark sauer reagirende und in allen Lösungsmitteln, ausser Ligroin, leicht lösliche Masse zurück, die aus Ligroin in prächtigen Blättern krystallisirt werden kann. Schmp.  $64^\circ$ , Schmp. des Ammoniaksalzes  $183^\circ$ .

Gegen Metallsalze verhält sich das Nitrourethanammonium ähnlich wie der Nitroharnstoff.

Nitrirung von Dicyandiamid und von Biuret.

Auch Dicyandiamid und Biuret lassen sich in ähnlicher Weise leicht nitriren. Die Nitrokörper fallen sofort aus, wenn das Nitrirungsgemisch auf Eis gegossen wird. Die Verbindung aus Dicyandiamid ist nach den Analysenresultaten Mononitrodicyandiamidin.

Wir beabsichtigen, vorstehende Verbindungen genauer zu untersuchen, die Resultate sollen nebst den Analysen an anderer Stelle veröffentlicht werden, auch beabsichtigen wir, alkylirte Harnstoffe sowie nichtalkylirte Carbonsäureamide in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 270, 34.

287. H. J. F. de Vries: Phenylhydrazinformiat, -lactat, Acetyl- und Formylphenylhydrazin.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Wenn man 4.6 g Ameisensäure von 50 pCt. in 5.4 g Phenylhydrazin giesst und abkühlt, bildet sich innerhalb weniger Minuten eine gelbe Krystallmasse, welche man ganz farblos erhält, wenn man sie mit Aether anrührt, absaugt und so lange mit Aether auswäscht, bis die Flüssigkeit farblos abläuft. Auf diese Weise erhielt ich 4 g der Verbindung, welche sich als Phenylhydrazinformiat erwies. Die Ausbeute ist grösser, wenn das Phenylhydrazin erst in der 3- bis 4fachen Menge Aether gelöst wird.

Bestimmung des Stickstoffs: Hierzu diente der Apparat von Schloesing. In den Kolben bringt man 100 ccm Fehling'sche Lösung, kocht, bis die Luft ganz verdrängt ist, und tropft nun die Lösung der Verbindung langsam in die kochende Flüssigkeit. Der Stickstoff wird über Quecksilber aufgefangen und, wenn die Gasentwicklung beendet ist, die Messröhre in Wasser gebracht. Auf dem Wasser schwimmt dann eine geringe Menge Benzol; es muss also bei der Berechnung die Tension von Benzoldampf bei der beobachteten Temperatur auch von der Barometerhöhe abgezogen werden<sup>1)</sup>.

Es wurden gefunden 18.5 pCt. Stickstoff; berechnet für Phenylhydrazinformiat,  $C_6H_5N_2H_3 \cdot HCOOH$ , 18.2 pCt. Stickstoff.

Eigenschaften: Das Salz färbt sich an der Luft bald gelbbraun, indem es sich theilweise zersetzt. Es löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Chloroform und sehr schwer in Aether.

Aus kochendem Aether, worin es sich aber nur wenig löst, lässt es sich am besten umkrystallisiren. Es schmilzt dann bei 89–90° und färbt sich dabei braun.

Wird es mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entweicht Ameisensäure, mit Kalilauge scheidet sich Phenylhydrazin ab. Die wässrige Lösung reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, schlägt aus Silbernitrat und Goldchlorid die Metalle nieder und scheidet aus einer verdünnten Lösung von Kupfersulfat Kupfer in mikroskopischen Krystallen ab; beim Erhitzen bildet sich bisweilen ein Kupferspiegel. Mit Wasserstoffplatinchlorid entsteht ein braungelber Niederschlag, welcher noch nicht näher untersucht wurde.

Phenylhydrazinlactat.

Diese Verbindung entsteht, wenn unter Abkühlung Molecularmengen von Phenylhydrazin und Milchsäure gemischt werden. Weil

<sup>1)</sup> Recueil des trav. chim. d. Pays-Bas 10, 229, wo von A. F. Hollman und mir das Phenylhydrazinacetat beschrieben ist.

- das Salz sich in dieser Weise nicht schön krystallinisch abscheidet, nimmt man statt 1 besser 3 Mol. Milchsäure und wäscht nach einigen Stunden mit Aether aus.

Nachdem das Salz aus kochendem Chloroform umkrystallisirt ist, liegt der Schmp. bei 102—103°. Der Stickstoff wurde bestimmt, wie es bei dem Formiat geschah. Gefunden 14.2 pCt., berechnet für das Lactat,  $C_6H_5N_2H_3 \cdot C_3H_5O_3$ , 14.1 pCt.

Die Verbindung ist ganz farblos, ändert sich an der Luft nicht und löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether und Chloroform, ziemlich leicht in kochendem Chloroform.

Sie verhält sich zu Metallsalzen wie das Formiat, nur reducirt sie in der Kälte Kupfersulfat viel langsamer.

#### Acetylphenylhydrazin.

Schon früher<sup>1)</sup> wurde bekannt gemacht, dass das von Fischer zuerst dargestellte Acetylphenylhydrazin sich aus Eisessig und Phenylhydrazin auch in der Kälte bilden kann. Es stellte sich nun heraus, dass Phenylhydrazinacetat sich noch bildet, wenn 1 Mol. Phenylhydrazin mit 1 bis höchstens 2 Mol. Eisessig gemischt wird. Wendet man aber 3 Mol. Eisessig an, so dauert es nicht einzelne Stunden, sondern 5—6 Tage, bevor sich Krystalle ausscheiden. Diese haben alle Eigenschaften, welche Fischer für die Acetylverbindung beschrieben hat.

#### Formylphenylhydrazin.

Diese von Just<sup>2)</sup> entdeckte Verbindung erhält man auf die einfachste Weise, indem man 36.8 g Ameisensäure von 50 pCt. (also 4 Mol.) mit 10.8 g Phenylhydrazin zusammenbringt. Es entsteht ein gelber Syrup, welcher innerhalb zwei Stunden krystallisirt, wenn gut gekühlt wird. Man lässt über Nacht stehen und wäscht mit Aether aus. Schmp. 140°.

Weil von drei Autoren 145° angegeben wird, wurde die Substanz erst aus kochendem Wasser, dann aus kaltem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmp. blieb aber constant auf 140°.

Nach der oben beschriebenen Methode wurde der Stickstoff bestimmt. Gefunden 20.3 pCt., berechnet für  $C_6H_5N_2H_2 \cdot COH$  20.6 pCt. Ausserdem hat die Verbindung dieselben Eigenschaften, welche Just für Formylphenylhydrazin festgestellt hat.

Groningen, im Juni 1894.

<sup>1)</sup> Recueil 10, 230.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 1201.

**288. Alfred Einhorn und Richard Willstätter:  
Ueber die technische Darstellung des Cocaïns aus seinen Nebenalkaloïden.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

Zur Ueberführung der das Cocaïn begleitenden Nebenalkaloïde in Cocaïn verfährt man bekanntlich in der Technik in der Weise, dass man zunächst die Nebenalkaloïde durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Ecgonin und organische Säuren spaltet und alsdann aus dem Ecgonin das Cocaïn synthetisch aufbaut<sup>1)</sup>. Diese partielle Cocaïnsynthese wird nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt: entweder man benzoylirt das Ecgonin zuerst und esterificirt dann das entstandene Benzoyl-ecgonin, oder man stellt zunächst den Ecgoninmethylester dar und benzoylirt diesen.

Die bisher aus den Nebenalkaloïden in reinem Zustand abgetrennten Alkaloïde, deren Muttersubstanz Ecgonin ist, z. B. das Isatropylcocaïn und das Cinnamylcocaïn haben sich als acylirte Ecgoninmethylester erwiesen, und es war deshalb zu vermuthen, dass auch andere bis jetzt noch nicht isolirte Nebenalkaloïde des Cocaïns Derivate des Ecgoninmethylesters darstellen werden. Unter dieser Voraussetzung ergab sich zwecks Vereinfachung der technischen Darstellung des Cocaïns aus den Nebenalkaloïden die Aufgabe, aus den letzteren direct Ecgoninmethylester abzuspalten.

Wir haben nun gefunden, dass dieses Ziel sich leicht erreichen lässt, wenn man die Nebenalkaloïde mit methylalkoholischer Schwefelsäure oder Salzsäure — also in einem Medium, in welchem sich der Ecgoninmethylester nicht nur nicht zersetzt, sondern bekanntlich sehr leicht bildet — einige Stunden kocht.

50 g Nebenalkaloïde werden mit 300 g Methylalkohol und 100 g reiner Schwefelsäure 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Man destillirt alsdann den Alkohol ab und trägt den syrupösen Rückstand in nicht allzuviel Wasser ein, wobei aromatische Säuren und hauptsächlich deren Ester ausfallen. Man entfernt dieselben, extrahirt die saure Flüssigkeit mit Chloroform und sättigt nun mit Kaliumcarbonat, wobei sich der Ecgoninmethylester als Oel abscheidet, das sich mit Chloroform leicht extrahiren lässt. Das gleiche Resultat wird erzielt, wenn man in die methylalkoholische Lösung der Nebenalkaloïde so lange trockene Chlorwasserstoffsäure einleitet, bis die Flüssigkeit, welche sich zuerst erwärmt, sich wieder

<sup>1)</sup> C. Liebermann und F. Giesel, diese Berichte 21, 3196; A. Einhorn und O. Klein, diese Berichte 21, 3335.

abgekühlt hat, und nun noch zwei Stunden unter Rückfluss kocht; die Isolirung des Ecgoninmethylesters erfolgt genau so wie bei der Anwendung von Schwefelsäure. Der Ester wurde in annähernd theoretischer Ausbeute erhalten und durch das salzsaure Salz gereinigt, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, den von Einhorn und Klein<sup>1)</sup> angegebenen Schmelzpunkt 212° zeigte. Im Vacuum lässt sich der Ecgoninmethylester in der Hauptmenge unzersetzt destilliren, er siedet bei einem Druck von 15 mm bei 177°.

Wendet man statt des Methylalkohols bei dem beschriebenen Verfahren für die Spaltung der Nebenalkaloide Aethylalkohol an, so erhält man in Folge einer Massenwirkung statt des Ecgoninmethylesters den Ecgoninäthylester. Eine ähnliche Beobachtung haben Einhorn und Konek de Norwall<sup>2)</sup> schon gemacht, als sie R-Ecgoninmethylester mit äthylalkoholischem Ammoniak im Einschlussrohr auf 100° erhitzen, wobei derselbe ebenfalls in R-Ecgoninäthylester übergeht. Wir können dem noch hinzufügen, dass auch das Cocaïn quantitativ in sein höheres Homologes, das Cocäthylin, übergeführt wird, wenn man eine mit Salzsäuregas gesättigte äthylalkoholische Cocaïnlösung etwa zwei Stunden lang zum Sieden erhitzt.

**289. Emil Fischer: Ueber zwei neue Hexite  
und die Verbindungen der mehrwerthigen Alkohole mit dem  
Bittermandelöl.**

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vom Hexit sind zur Zeit 5 selbstständige stereoisomere Formen bekannt, die beiden optisch entgegengesetzten Mannite, die beiden Sorbite und der Dulcit. Da die Theorie 10 derartige Verbindungen voraussehen lässt, und die Kenntniss der fehlenden Glieder nicht allein für gewisse stereochemische Fragen, sondern auch für pflanzenchemische Studien nützlich zu sein scheint, so habe ich mich bemüht, noch einige derselben zu finden. Das ist zunächst für 2 Verbindungen der Dulcitgruppe gelungen. Die eine entsteht durch Reduction der *d*-Talose und ist dementsprechend *d*-Talit zu nennen; sie bildet selbst einen farblosen Syrup, liefert aber mit Bittermandelöl eine sehr charakteristische Tribenzalverbindung. Die zweite wird aus dem Dulcit erhalten. Bekanntlich entsteht bei der Oxydation des Mannits neben anderen Producten Fructose und diese liefert, wie ich gezeigt habe, bei der Reduction neben Mannit auch Sorbit. Man ist also

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 3336.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 969.

durch diese Reaction in Stand gesetzt, Mannit in Sorbit zu verwandeln. Auf die gleiche Art müsste es möglich sein, an jedem asymmetrischen Kohlenstoffatom eine räumliche Verschiebung von Hydroxyl und Wasserstoff zu bewirken, und ich hatte gehofft, durch Ausbildung des Verfahrens bei den mehrwerthigen Alkoholen und bei den Säuren der Zuckergruppe eine allgemeine Methode für die Gewinnung von Stereoisomeren zu finden. Das schien mir um so wichtiger, weil ich vermüthe, dass auf dem Wege im Pflanzen- und Thierleibe die Verwandlung des Traubenzuckers in Galactose, der Maltose in Milchzucker, oder allgemein gesprochen die Bildung stereoisomerer Zucker aus den ersten Producten der Assimilation stattfindet. Die Versuche sind aber in der Mehrzahl der Fälle an der Schwierigkeit gescheitert, die Reactionsproducte zu isoliren. Nur beim Dulcitol war das Resultat positiv; wenn man denselben mit Bleisuperoxyd und Salzsäure oxydirt und die hierbei gebildete Ketose alsbald wieder mit Natriumamalgam reducirt, so entsteht ein neuer Hexit, welcher durch die Benzalverbindung isolirt werden kann.

Ich halte diese Verbindung, welche optisch inactiv ist, wegen der grossen Aehnlichkeit der Benzalverbindungen und wegen der Abstammung vom Dulcitol für die racemische Form des Talits und werde sie deshalb *i*-Talitol<sup>1)</sup> nennen. Ihre Bildung würde genau der Umwand-

<sup>1)</sup> Zur Unterscheidung der optischen Isomeren habe ich die Zeichen *d*, *l*, *i* eingeführt. Dieselben sind vielfach angenommen, aber leider auch von einigen Fachgenossen willkürlich abgeändert worden. So hat Hr. Hantzsch (Grundriss der Stereochemie 1893) den Buchstaben *d* durch *r* (vom deutschen rechts) ersetzt. Ich bemerke dazu, dass es bisher allgemein für unzulässig gehalten wurde, wissenschaftliche Zeichen, welche für den internationalen Gebrauch bestimmt sind, einer lebenden Sprache zu entlehnen.

Ferner hat Hr. Ladenburg (diese Berichte 27, 853) an Stelle von *i* dasselbe Zeichen *r*, welches aber bei ihm racemisch bedeutet, angewandt. Diesen Vorschlag würde ich selbst längst gemacht haben, wenn nicht folgendes Bedenken dagegen bestände. Sehr häufig lässt sich nicht entscheiden, ob eine optisch inactive Substanz eine wirkliche racemische Verbindung oder nur ein mechanisches Gemenge ist (vergl. diese Berichte 25, 1025). Durch das Zeichen *r* würde dann mehr ausgedrückt sein, als durch die Beobachtung festgestellt ist. Das trifft z. B. gerade für den Fall zu, wo Hr. Ladenburg das *rr* anwendet; denn sein inactives Coniin ist flüssig und auf keine Weise als eine wirkliche Verbindung der beiden optischen Antipoden, welches der Traubensäure zu vergleichen wäre, charakterisirt.

Man könnte nun zu Gunsten des Ladenburg'schen Vorschlags noch anführen, dass bei Einführung von *r* das frei werdende *i* für die Bezeichnung der nicht spaltbaren inactiven Formen benutzt werden könnte, so dass also die 4 Arten der Weinsäure durch die Zeichen *d*, *l*, *r* und *i* unterschieden würden. Aber auch dieser Vortheil ist in Wirklichkeit viel geringer, als er auf den ersten Blick erscheint; denn in complicirteren Fällen reicht das

lung des Mannits in Sorbit entsprechen. Der endgültige Beweis für diese Auffassung wäre allerdings noch durch die Bereitung der Substanz aus den beiden optisch activen Formen des Talits zu erbringen. Das setzt aber die jedenfalls sehr mühsame Bereitung des *l*-Talits aus der schwer zugänglichen *l*-Galactonsäure voraus, wozu ich bisher nicht die Zeit gefunden habe.

Bildung der Oxymethylbrenzschleimsäure  
aus Galactonsäure.

Die als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Talits dienende Talonsäure wurde auf die früher beschriebene Weise aus der Galactonsäure durch Umlagerung mit Pyridin gewonnen<sup>1)</sup>. Bei dieser Operation entsteht als Nebenproduct in geringer Menge eine andere Säure von der Formel  $C_6H_6O_4$ , welche früher der Beobachtung entgangen ist und welche als identisch mit der von Hill und Jennings<sup>2)</sup> beschriebenen Oxymethylbrenzschleimsäure erkannt wurde. Dieselbe ist der rohen Talonsäure beigemischt, welche nach Abscheidung der Galactonsäure durch das Cadmiumsalz als basisches Bleisalz gefällt und aus dem letzteren durch Schwefelwasserstoff zurückgewonnen wird. Verdampft man diese saure Lösung zum Syrup, so scheidet sich beim Erkalten die Oxymethylbrenzschleimsäure in feinen Blättchen aus. Dieselben werden auf der Pumpe filtrirt, mit wenig Wasser ausgewaschen und die braune Masse mit heissem Aceton ausgelaugt. Aus dem mit Thierkohle behandelten Filtrat fällt bei guter Kühlung die Säure in wenig gefärbten Kryställchen aus, welche zur völligen Reinigung nochmals aus der 5fachen Menge Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt wurden. Für die Analyse diente ein farbloses Präparat, welches im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war.

Analyse: Ber. für  $C_6H_6O_4$ .

Procente: C 50.70, H 4.22.

Gef. » » 50.48, » 4.30.

Beim raschen Erhitzen färbt sich die Substanz gegen 160° braun und schmilzt unter Gasentwicklung zwischen 165 und 170°. Hill und Jennings geben zwar als Schmelzpunkt ihres Productes 162 bis 163° an, aber diese Differenz ist bedeutungslos, da bei zersetzlichen Substanzen bekanntlich der Schmelzpunkt mit der Art des Erhitzens

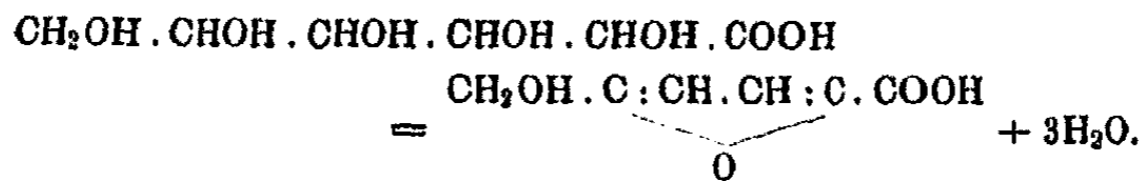
.....  
Zeichen *i* in dem Sinne nicht mehr aus, da z. B. schon bei den Trioxyglutarsäuren 2 und bei den Pentoxypimelinsäuren sogar 4 solcher inactiven Isomeren existiren. Nach alledem scheint es mir richtig zu sein, wenn man überhaupt derartige Zeichen verwenden will, vorläufig die einmal eingeführten Buchstaben *d*, *l*, *i* beizubehalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3622.

<sup>2)</sup> Proceedings of the American Academy 1892, 209.

erheblich schwankt. In der That ergab der directe Vergleich der beiden Säuren, wofür mir Hr. Hill in freundlichster Weise eine Probe seines Präparats zur Verfügung stellte, sowohl im Schmelzpunkte wie in den übrigen äusseren Eigenschaften volle Uebereinstimmung.

Die Bildung der Oxymethylbrenzschleimsäure aus der Galactonsäure erfolgt nach dem Schema



und entspricht der Entstehung der Dehydroschleimsäure aus der Schleimsäure oder der Verwandlung der Aldopentosen in Furfurol. Am meisten aber erinnert sie an die früher<sup>1)</sup> kurz erwähnte Verwandlung der Arabonsäure in Brenzschleimsäure, welche unter denselben Bedingungen erfolgt.

#### d-Talit.

Die aus dem Brucinsalz regenerirte Talonsäure verwandelt sich beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösung fast vollständig ins Lacton, welches schliesslich als fast farbloser Syrup übrig bleibt. Um daraus den Talit zu gewinnen, löst man in der 10fachen Menge eiskalten Wassers und reducirt mit Natriumamalgam zunächst in schwach schwefelsaurer Lösung, bis wenig Wasserstoff mehr fixirt wird. Dabei entsteht zuerst der Zucker, welcher aber weiter in den sechswertigen Alkohol übergeht. Schliesslich führt man die Reduction in schwach alkalischer Lösung zu Ende, d. h. bis die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nicht mehr verändert. Die gesammte Menge des hierzu erforderlichen 2½procentigen Natriumamalgams beträgt ungefähr das 50fache der angewandten Talonsäure. Die mit Schwefelsäure genau neutralisirte Lösung wird bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und in die 16fache Menge heissen absoluten Alkohol eingegossen. Das Filtrat hinterlässt beim Verdampfen einen Syrup, welcher mit wenig absolutem Alkohol ausgekocht wird. Dabei bleibt talonsaures Natrium zurück und das Filtrat giebt beim Verdampfen den Talit wieder als farblosen, schwach süss schmeckenden Syrup, dessen Menge ungefähr 40 pCt. der angewandten Talonsäure beträgt. Derselbe ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether dagegen sehr schwer löslich. Charakteristisch für ihn ist die Benzalverbindung. Um dieselbe zu bereiten, löst man 1 Theil Syrup in 2 Theilen 50procentiger Schwefelsäure, fügt 2 Theile Benzaldehyd zu und mischt durch kräftiges Schütteln. Nach einigen Stunden beginnt die Kry-

<sup>1)</sup> E. Fischer und Piloty, diese Berichte 24, 4216.



stallisation der Benzalverbindung. Dieselbe wird nach 2 Tagen filtrirt und erst mit Wasser, dann mit Aether und schliesslich wieder mit Aether gewaschen. Ihre Menge beträgt etwa das Doppelte des angewandten syrupförmigen Talits. Zur Reinigung wird sie in etwa 400 Theilen kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sie sich daraus in feinen farblosen Nadeln ab, welche die Zusammensetzung eines Tribenzalhexits,  $C_6H_8O_6(CH \cdot C_6H_5)_3$ , haben.

Analyse: Ber. Procente: C 72.64, H 5.83,  
Gef. » » 72.32, » 5.74.

Der durch mehrmalige Krystallisation aus Alkohol gereinigte Tribenzaltalit beginnt bei  $200^\circ$  zu sintern und schmilzt vollständig bis  $206^\circ$  (corr.  $210^\circ$ ). In Wasser ist er unlöslich und selbst von siedendem Alkohol verlangt er mehr als die 500fache Menge. In allen diesen Eigenschaften gleicht er auffallend dem ebenso zusammengesetzten Tribenzalmanit, so dass beide Verbindungen leicht verwechselt werden können. Das beste Mittel sie zu unterscheiden, ist ihre Rückverwandlung in Hexit.

Zu dem Zweck wird die Tribenzalverbindung mit der 50fachen Menge 5procentiger Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Alkohol bis zur völligen Lösung am Rückflusskühler erhitzt, dann der Alkohol und der Benzaldehyd weggekocht, die Schwefelsäure zuerst mit Baryumhydroxyd und zuletzt der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt. Der beim Verdampfen bleibende Syrup wird mit absolutem Alkohol aufgenommen und die Lösung abermals eingedampft. Der so gewonnene  $\alpha$ -Talit bildet einen farblosen zähen Syrup, welcher in Wasser und Alkohol leicht, in Aether dagegen sehr schwer löslich ist und auch bei monatelangem Stehen nicht krystallisirt. Sein Drehungsvermögen ist gering. Die ungefähr 10procentige wässrige Lösung drehte im 1 dcm-Rohr  $0.23^\circ$  nach rechts. Durch Zusatz von Borax und Alkali wird die Drehung umgekehrt. So gab eine annähernd 10procentige Lösung, welche bei Zimmertemperatur mit Borax gesättigt und mit Natronlauge alkalisch gemacht war, im 1 dcm-Rohr eine Drehung von  $0.55^\circ$  nach links. Diese Zahlen können zur Orientirung dienen, dürfen aber nicht als genau betrachtet werden, da das exacte Abwägen des syrupösen Talits nicht möglich war.

#### Oxydation des Dulcits.

Für die Versuche diente ein reines Präparat, welches aus dem käuflichen Product durch wiederholtes Umkrystallisiren aus der vierfachen Menge heissem Wasser dargestellt war. Eine Lösung von 5 g in 100 ccm warmem Wasser wurde durch Eis rasch abgekühlt und ehe Krystallisation erfolgte, mit 20 g gefälltem Bleisuperoxyd versetzt. Zu dem Gemenge, welches zweckmässig in einer verschliessbaren Flasche bereitet wird, gab man sofort eine Mischung aus 9 ccm

Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 und der gleichen Menge Wasser in mehreren Portionen und im Laufe von 30—40 Minuten. Durch häufiges Umschütteln wurde die Reaction unterstützt und gleichzeitig die Temperatur durch Bintauchen in Eiswasser zwischen 10—20° gehalten. Schliesslich liess man das Ganze mehrere Stunden stehen, bis der anfänglich auftretende Geruch nach Chlor verschwunden war. Die filtrirte Flüssigkeit reducirt jetzt so stark, als wenn sie 2.2 g Traubenzucker enthielt. Nachdem die kleine Menge des in Lösung gebliebenen Bleis durch Schwefelsäure entfernt war, wurde das Filtrat mit Natronlauge nahezu neutralisirt und nun mit 2½ procentigem Natriumamalgam in der üblichen Weise unter fortwährendem Schütteln reducirt. Dabei ist es vortheilhaft, anfangs die Lösung durch häufigen Zusatz von Schwefelsäure stets schwach sauer zu halten. Nachdem auf diese Weise 100 g Amalgam verbraucht und die Reduction grösstentheils schon bewerkstelligt war, setzte man die Behandlung mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung fort, bis die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung beim Kochen kaum mehr veränderte. Wie bei allen Ketosen geht die Reduction auch hier rasch von Statten. Sie beansprucht bei starkem Schütteln kaum mehr als ½ Stunde. Die vom Quecksilber getrennte Lösung wurde neutralisirt, mit Thierkohle geklärt, das Filtrat auf dem Wasserbade verdampft, bis eine reichliche Krystallisation stattgefunden hatte und dann in etwa 200 ccm siedenden absoluten Alkohol eingetragen. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten ziemlich viel Dulcit ab. Der Rest desselben krystallisirte beim Verdampfen der Mutterlauge. Als der hierbei resultirende Krystallbrei mit wenig heissem absolutem Alkohol ausgelaut und das Filtrat verdampft wurde, blieb ein klarer schwach gelber Syrup, welcher in Alkohol leicht löslich war und Fehling'sche Flüssigkeit kaum reducirt. Seine Menge betrug bei verschiedenen Versuchen etwa 1 g. Aus demselben lässt sich der vorhererwähnte Hexit durch die Benzalverbindung isoliren. Zu dem Zweck wurde der Syrup in der doppelten Menge 50 procentiger Schwefelsäure gelöst, dann die gleiche Menge Bittermandelöl zugefügt und durch häufiges kräftiges Schütteln mit der wässrigen Flüssigkeit möglichst gemischt. Nach einigen Stunden beginnt in der Regel die Krystallisation der Benzalverbindung, zuweilen erfolgt dieselbe viel langsamer. Das Product wird nach 1—2 Tagen filtrirt, mit Wasser und Aether gewaschen und aus ziemlich viel heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbente ist gering, sie beträgt nur 2—3 pCt. des angewandten Dulcits.

Für die Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}O_6(CHC_6H_5)_2$ .

Procents: C 72.64, H 5.83.

Gef. » » 72.42, » 6.23.

Die Verbindung schmilzt bei 205—206° (corr. 210°). Sie ist in Wasser und Aether fast unlöslich. Am besten wird sie, wie schon erwähnt aus heissem Alkohol umkrystallisirt, worin sie auch noch recht schwer löslich ist und aus welchem sie beim Erkalten in feinen farblosen Nadeln ausfällt.

Zur Gewinnung des Hexits wurde die Benzalverbindung mit der 50 fachen Menge 5 proc. Schwefelsäure und der 5 fachen Menge Alkohol zur Beschleunigung des Processes am Rückflusskühler gekocht, bis klare Lösung erfolgte. Bei 1 g Substanz dauerte die Operation ungefähr 1 Stunde. Aus der Lösung wurde zunächst die Schwefelsäure durch Baryhydrat und der Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure gefällt, dann das Filtrat verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen.

Beim abermaligen Verdampfen blieb der reine Hexit als farbloser süß schmeckender Syrup, welcher in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether dagegen sehr schwer löslich ist. Nach zweimonatlichem Stehen über Schwefelsäure begann derselbe Krystalle abzuscheiden und erstarrte dann beim Umrühren in kurzer Zeit fast vollkommen. Löst man dieses Präparat in heissem Essigäther, wovon ziemlich viel nöthig ist und trägt in die abgekühlte Flüssigkeit ein Kryställchen ein, so scheidet sich der grössere Theil sehr rasch in Krystallen aus. Durch Wiederholung der Operation wurde der *i*-Talit in feinen vielfach concentrisch zusammengelagerten Nadeln erhalten, welche bei 66—67° schmelzen und sowohl in Wasser wie in warmem Alkohol sehr leicht löslich sind.

Da der Tribenzaltalit dem entsprechenden Derivat des gewöhnlichen Mannits zum Verwechseln ähnlich ist, so hielt ich ihn anfangs für die inactive Form desselben und stellte deshalb zum Vergleich die Benzalverbindung des *i*-Mannits dar. Dieselbe entsteht sehr leicht unter denselben Bedingungen, wie die *d*-Verbindung, wenn man die Lösung von *i*-Mannit in der dreifachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd kräftig schüttelt. Aus viel heissem Alkohol mehrmals umkrystallisirt schmilzt sie bei 190—192°, also erheblich niedriger, wie die *d*-Verbindung. Durch mehrstündiges Kochen mit 20 Th. 5 proc. Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Bittermandelöl und etwas Alkohol wird sie langsam in *i*-Mannit zurückverwandelt, welcher leicht rein darzustellen ist. Die Bestimmung seines Schmelzpunktes ist dann das beste Mittel, um ihn vom *i*-Talit zu unterscheiden.

#### Benzalverbindungen der mehrwertigen Alkohole.

Das erste acetalartige Derivat eines mehrwerthigen Alkohols ist von Wurtz<sup>1)</sup> aus Aethylenglycol und Acetaldehyd durch langes Er-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 120, 328.

hitzen auf 100° dargestellt worden. Nach demselben Verfahren haben Harnitzky und Menschutkin<sup>1)</sup> die Verbindungen des Glycerins mit dem Acet-, Valer- und Benzaldehyd bereitet, von welchen allerdings die letztere, wie später gezeigt wird, sehr unrein gewesen sein muss. Alle diese Verbindungen sind überaus leicht spaltbar und für die betreffenden Alkohole keineswegs charakteristisch. Ungleich interessanter und praktisch wichtiger sind die vor einigen Jahren von Meunier entdeckten Verbindungen des Bittermandelöls mit dem Mannit und Sorbit.

Sie entstehen leicht aus den Componenten bei Gegenwart von starker Salz- oder Schwefelsäure und scheiden sich, da sie in Wasser fast unlöslich sind, aus dem Reaktionsgemisch aus. Da sie ferner nach Meunier leicht in die Alkohole zurückverwandelt werden können, so bilden sie ein vorzügliches Mittel, um jene zu erkennen und von anderen Producten zu scheiden. Meunier hat selbst sein Verfahren benutzt, um Mannit und Sorbit in einigen Pflanzensäften nachzuweisen und den Sorbit als das Reductionsproduct des Traubenzuckers zu charakterisiren. Die Methode ist bald auch von anderer Seite benutzt worden und ich selbst habe wiederholt und zum letzten Mal bei den zuvor beschriebenen Versuchen Gelegenheit gehabt, ihre Vorzüge schätzen zu lernen. Infolgedessen ist das Verfahren auch noch auf andere hochwerthige Alkohole übertragen worden. So kennt man bis jetzt folgende Verbindungen mit Bittermandelöl:<sup>2)</sup>

Tribenzal-Mannit<sup>3)</sup>, Tribenzal-Talit, Monobenzal- und Dibenzal-Sorbit<sup>4)</sup>, Dibenzal-Persäit<sup>5)</sup>, Monobenzal- $\alpha$ -Glucoheptit<sup>6)</sup>, Dibenzal-Xylit<sup>7)</sup>, Dibenzal-Adonit<sup>8)</sup>.

Dazu kommt noch eine nur qualitativ beschriebene Benzalverbindung des  $\alpha$ -Glucooctits<sup>9)</sup> und endlich das oben erwähnte Monobenzalglycerin.

Mit Ausnahme des Monobenzal-Sorbit und des Benzal-Glycerins entstehen alle zuvor genannten Producte unter den gleichen Bedingungen. Um so auffälliger ist, dass ihre Zusammensetzung so sehr

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 136, 126.

<sup>2)</sup> Die ebenfalls von Meunier beschriebenen Verbindungen anderer Aldehyde mit dem Mannit sind im Folgenden nicht berücksichtigt.

<sup>3)</sup> J. Meunier, Compt. rend. 106, 1425 u. 1732; 107, 910; 108, 403.

<sup>4)</sup> J. Meunier, Compt. rend. 108, 148; 110, 577. —

<sup>5)</sup> Maquenne, Ann. chim. phys. [6] 19, 12.

<sup>6)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 270, 82.

<sup>7)</sup> E. Fischer und Stahel, diese Berichte 24, 538 und Bertrand, Bull. Soc. Chem. [3], 5, 556.

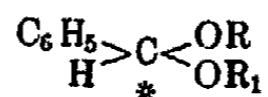
<sup>8)</sup> E. Fischer, diese Berichte 26, 637.

<sup>9)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 270, 99.

variirt, dass z. B. der Mannit 3, der Sorbit 2 und der ihm so nahe verwandte  $\alpha$ -Glucoseptit nur eine Benzalgruppe fixirt. Da endlich Dulcit und Arabit unter denselben Umständen überhaupt kein krystallisirtes Product geben, so konnte man auf den Gedanken kommen, dass die Bildung acetalartiger Producte von der Configuration des Moleküls abhängig sei. Von diesem Gesichtspunkte aus schien es mir interessant, den Vorgang allgemeiner und eingehender zu untersuchen. Dabei hat sich nun ergeben, dass alle mehrwerthigen Alkohole von dem Glycerin an unter den richtigen Bedingungen durch Salzsäure mit dem Bittermandelöl verkuppelt werden können; aber der Unterschied in der Zusammensetzung der Producte bleibt bestehen, und dasselbe gilt von ihrer Beständigkeit gegen Säuren. So sind die Monobenzalverbindungen des Glycerins und Trimethylenglycols schon gegen verdünnte Salzsäure von Zimmertemperatur empfindlich, während der Tribenzalmannit damit längere Zeit gekocht werden muss, um in seine Componenten zu zerfallen; so liefert ferner der fünfwerthige Arabit nur eine Monobenzalverbindung, während der vierwerthige Erythrit und der Dulcit 2 Benzale aufnehmen. Für die Bildung der Acetalgruppe scheint es aber von keinem entscheidenden Einfluss zu sein, ob die Alkoholgruppen benachbart sind oder sich in  $\beta$ -Stellung befinden. Wie später gezeigt wird, liefert das Trimethylenglycol ebenso leicht wie Glycerin eine schöne, beständige Benzalverbindung und wenn auch beim Aethylen- und Propylenglycol die Reaction unter Mitwirkung von Salzsäure so wenig glatt verläuft, dass die Isolirung eines reinen Productes nicht gelang, so beweist doch der Versuch von Würtz, das auch hier unter etwas anderen Bedingungen ein Acetal entstehen kann.

Infolgedessen wird bei den Derivaten der höherwerthigen Alkohole schon die Structurfrage so complicirt, dass Betrachtungen über den Einfluss der Configuration auf die Bildung der Benzalverbindungen verfrüht erscheinen müssen.

Eine Beobachtung von speciellerem Interesse wurde bei dem Monobenzal- $\alpha$ -Glucoseptit gemacht. Statt der früher beschriebenen, bei  $214^{\circ}$  (corr.  $218^{\circ}$ ) schmelzenden Form entsteht unter gewissen Bedingungen ein isomeres Product vom Schmelzpunkt  $153-154^{\circ}$ . Da dasselbe ausserordentlich leicht in die höher schmelzende Modification übergeht, liegt hier wahrscheinlich eine neue Art von Stereoisomerie vor, welche theoretisch auf folgende Art zu erklären ist. Da die 7 Hydroxyle des  $\alpha$ -Glucoseptits ungleichartig sind, so wird das in der Benzalgruppe befindliche und mit Sternchen markirte Kohlenstoffatom



asymmetrisch und das System muss also in 2 Formen existiren.

Monobenzal- $\alpha$ -Glucoheptit,  $C_7H_{14}O_7 : CH \cdot C_6H_6$ .

Die stabilere, bei  $214^\circ$  schmelzende Form ist früher beschrieben<sup>1)</sup>. Sie wurde aus dem Heptit mit Benzaldehyd und 50procentiger Schwefelsäure dargestellt. Bei diesem Verfahren entsteht nun, wie neuere Versuche ergeben haben, in der Regel zuerst die isomere Form; da dieselbe aber ausserordentlich leicht, z. B. schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol in die andere übergeht, so ist sie früher der Beobachtung entgangen. Zur Bereitung dieser labilen Modification dient folgendes Verfahren: 3 g reiner gepulverter  $\alpha$ -Glucoheptit werden in 6 ccm 50 procentiger Schwefelsäure kalt gelöst und dann mit 3 g reinem Benzaldehyd unter Ausschluss des Tageslichtes und zeitweisem Kühlen mit Wasser stark geschüttelt. Nach 10 bis 15 Minuten wird die Masse durch Ausscheidung der Benzalverbindung fest; so lange muss das Schütteln fortgesetzt werden. Nach 12stündigem Stehen im Dunkeln wird das feste Product durch Absaugen und Abpressen von der Mutterlauge möglichst getrennt, dann durch Verreiben mit wenig fünfprocentiger Natronlauge und Absaugen von der Schwefelsäure und durch dieselbe Behandlung mit Aether vom Bittermandelöl befreit. Schliesslich löst man durch kräftiges Schütteln in möglichst wenig Wasser von  $50^\circ$  und bringt das Product durch starke Abkühlung oder durch Verdunsten zur Krystallisation; alle diese Operationen werden am besten bei künstlicher Beleuchtung ausgeführt. Aber selbst bei dieser Vorsichtsmaassregel misslingt zuweilen aus Gründen, die nicht sicher ermittelt werden konnten, der Versuch und liefert den hochschmelzenden Körper.

Die labile Modification des Benzal- $\alpha$ -Glucoheptits schmilzt bei  $153$ — $154^\circ$  (corr.  $155$ — $156^\circ$ ); für die Analyse wurde sie über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{20}O_7$ .

Procente: C 56.00, H 6.67.  
Gef.     "     " 55.83,   " 6.86.

Sie löst sich in ungefähr 4 Theilen kochendem Wasser, in kaltem Wasser ist sie viel schwerer, aber doch in merklicher Menge löslich. Im trocknen Zustande hält sie sich auch am Lichte wochenlang unverändert, mit Wasser befeuchtet verwandelt sie sich dagegen am Lichte im Laufe eines Tages zum grösseren Theil in die hochschmelzende Modification. Dieselbe Veränderung erfährt sie momentan beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Durch Kochen mit verdünnten Säuren werden beide Benzalverbindungen leicht in die Componenten gespalten. Verwendet man bei der Darstellung aus Heptit und Benzaldehyd statt der Schwefelsäure rauchende Salzsäure, so findet die Reaction ebenso rasch statt, lieferte aber bisher nur die hochschmelzende

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

Form. Bei dieser Gelegenheit will ich eine Ungenauigkeit in den früheren Angaben über den hochschmelzenden Benzal- $\alpha$ -Glucoseptit berichtigen; derselbe ist zwar in kaltem Wasser ziemlich schwer, in kochendem aber ungefähr ebenso leicht löslich, wie die isomere Form, während er früher als in Wasser nahezu unlöslich bezeichnet wurde.

Dibenzal-Dulcit,  $C_6H_{10}O_6(CH.C_6H_5)_2$ .

Während der Mannit und Sorbit aus der Lösung in rauchender Salzsäure oder 50 procentiger Schwefelsäure durch Schütteln mit Benzaldehyd ziemlich schnell als Benzalverbindungen gefällt werden und dadurch leicht aus Gemischen mit anderen organischen Substanzen isolirt werden können, liefert der Dulcit unter diesen Bedingungen kein unlösliches Product. Nichts destoweniger lässt sich auf diesem Wege eine Dibenzalverbindung in folgender Art bereiten. 4 g Dulcit werden in 15 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 gelöst und nach Zusatz von 7 g Benzaldehyd auf  $0^\circ$  abgekühlt; dabei löst sich der letztere, wodurch die Reaction sehr erleichtert wird. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte lässt man die salzsaure Lösung im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk bei niedriger Temperatur verdunsten; dabei scheidet sich der Dibenzal-Dulcit in Krystallen ab. Dieselben werden durch sorgfältiges Waschen mit kaltem Wasser zunächst von der Salzsäure, dann durch Aether vom anhaftenden Bittermandelöl und endlich durch Auslaugen mit warmem Wasser vom Dulcit befreit. Schliesslich wird das Product mehrmals aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Bequemer und in grösserer Menge erhält man dieselbe Substanz, wenn man das Wasser ganz vermeidet und trockne Salzsäure als wasserentziehendes Mittel benutzt. Zu dem Zwecke erhitzt man 4 g sehr fein gepulverten Dulcit mit 7 g Benzaldehyd auf dem Wasserbade, bis der grössere Theil gelöst ist und leitet dann unter allmählicher Abkühlung gasförmige Salzsäure ein, bis klare Lösung erfolgt und völlige Sättigung bei Zimmertemperatur eingetreten ist. Nach mehrstündigem Stehen wird die Salzsäure im Vacuum über Aetznatron oder Aetzkalk verdunstet, wobei die Masse durch Abscheidung des Dibenzal-Dulcits erstarrt. Nach dem Waschen mit Aether kann dieses Product direct aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{22}O_6$ .

Procente: C 67.04, H 6.14.

Gef. » » 66.73, » 6.14.

Die Substanz schmilzt nicht ganz constant zwischen  $215$  und  $220^\circ$  (uncorr.) und färbt sich dabei schwach braun. Sie ist in heissem Wasser sehr wenig löslich, von heissem Alkohol verlangt sie ungefähr 60—70 Theile zur Lösung und krystallisirt daraus beim Erkalten in

feinen Nadeln. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie ziemlich rasch in die Componenten gespalten.

**Monobenzal-Arabit,  $C_5H_{10}O_5 : CH \cdot C_6H_5$ .**

Die Verbindung entsteht unter den gleichen Bedingungen, wie die vorhergehende. Für ihre Bereitung werden 5 g Arabit in 10 ccm starker Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit nach Zusatz von 4 g Benzaldehyd bei 0° mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Das klare schwach röthliche Gemisch bleibt einige Stunden bei 0° stehen und wird dann im abgekühlten Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk verdunstet. Nach 1—2 Tagen erstarrt der Rückstand krystallinisch. Das Product wird zunächst zur Entfernung der Salzsäure mehrmals mit wenig kaltem Wasser verrieben und abgesaugt, dann im Vacuum-Exsiccator getrocknet und schliesslich aus heissem Chloroform umkrystallisirt.

Man kann die Verbindung auch, wie es zuvor beim Dulcit beschrieben wurde, mit trockenem Benzaldehyd und gasförmiger Salzsäure darstellen; aber das Verfahren hat hier keine Vortheile vor der ersten Methode.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}O_5$ .

Procente: C 60.0, H 6.67.

Gef. » » 59.63, » 6.73.

Der Benzal-Arabit schmilzt bei 150° (corr. 152°); er ist in kaltem Wasser und Aether schwer, in heissem Wasser und Chloroform ziemlich leicht und in heissem Alkohol sehr leicht löslich. Von warmen verdünnten Mineralsäuren wird er alsbald zerlegt.

**Dibenzal-Erythrit,  $C_4H_8O_4 : (CH \cdot C_6H_5)_2$ .**

Die Verbindung entsteht überaus leicht, wenn man 1 Th. Erythrit in 3 Th. Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 oder 50procentiger Schwefelsäure löst und mit 2 Th. Benzaldehyd kräftig durchschüttelt. Nach kurzer Zeit erstarrt das Gemisch durch Ausscheidung der krystallinischen Benzalverbindung. Das Product wird nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt, filtrirt, dann sorgfältig mit Wasser bis zur Entfernung der Säure gewaschen und schliesslich aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist sehr gut.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{18}O_4$ .

Procente: C 72.50, H 6.04.

Gef. » » 72.25, » 6.07.

Die Verbindung schmilzt bei 197—198° (corr. 201—202°), sie ist selbst in heissem Wasser fast unlöslich und verlangt auch von siedendem Alkohol ungefähr 200 Th. zur Lösung. Beim Erkalten krystallisirt sie daraus in feinen Nadelchen. Sie entsteht so leicht und hat so charakteristische Eigenschaften, dass sie zur Erkennung und Abscheidung des Erythrits benutzt werden kann.



Benzal-Glycerin,  $C_3H_6O_3 : CH.C_6H_5$ .

Ein Product von obiger Formel ist unter dem Namen Benzoglyceral vor 30 Jahren von Harnitzky und Menshutkin<sup>1)</sup> beschrieben worden. Sie stellten dasselbe durch Erhitzen von Glycerin und Benzaldehyd auf 200° dar und isolirten es durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck. Da aber die Analyse ein erhebliches Deficit an Kohlenstoff ergab, so erklären die Autoren selbst ihr Präparat für unrein. In der That besitzt dasselbe wenig Aehnlichkeit mit dem reinen Benzal-Glycerin, welches schön krystallisirt und auf folgende Art gewonnen wird:

5 Th. Glycerin, welches durch Erhitzen auf 160° von Wasser befreit ist, werden mit 8 Th. reinem Benzaldehyd übergossen und dann bei 0° mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Dabei erfolgt klare Mischung der vorher getrennten Flüssigkeiten und schwache Rothfärbung. Man lässt das Gemisch 3—4 Stunden bei 0° stehen und bringt es dann zum Verdunsten in den Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk. Abkühlung des Gefässes ist hier überflüssig. Nach einigen Tagen beginnt die Krystallisation, bis schliesslich der grösste Theil der Masse erstarrt. Die Krystalle werden durch Pressen zwischen Fliesspapier von dem anhaftenden Oel befreit, dann in wenig warmem Aether gelöst und durch Zusatz von Petroläther unter Abkühlung wieder krystallinisch abgeschieden. Die so gewonnenen farblosen spiessigen Krystalle bestehen der Hauptmenge nach aus Benzal-Glycerin, enthalten aber in geringer Quantität ein höherschmelzendes und kohlenstoffärmeres Product, dessen Entfernung, allerdings mit erheblichem Verlust an Material, auf folgende Art gelingt: Man löst in der doppelten Menge reinem warmem Aether und lässt in einer Mischung aus Salz und Eis krystallisiren. Dabei fällt der höher schmelzende Körper mit einem grossen Theil des Benzalglycerins aus. Die Mutterlauge wird verdunstet und der Rückstand aus warmem Petroläther umkrystallisirt. Dieses Präparat schmolz bei 66° und besass genau die Zusammensetzung des Monobenzalglycerins.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}O_3$ .

Procente: C 66.67, H 6.67.

Gef. » » 66.42, » 6.80.

Die Substanz ist in Alkohol und Aether ausserordentlich leicht und auch in warmem Wasser ziemlich leicht löslich. Aus der gesättigten wässrigen Lösung scheidet sie sich in der Kälte sehr langsam in farblosen, meist sternförmig vereinigten Nadeln ab; durch starke Alkalien wird sie sofort gefällt. In reinem Zustande kann sie mit Wasser gekocht werden; sind aber nur Spuren von Säuren zugegen.

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

so wird sie alsbald in die Componenten gespalten. Im Vacuum destillirt sie unzersetzt. Sie besitzt einen beissenden und schwach bitteren Geschmack. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass aus dem Producte, welches nach den Angaben von Harnitzky und Menschutkin dargestellt war, das feste Benzalglycerin auch durch Einimpfen von Krystallen nicht abgeschieden werden konnte. Es scheint deshalb wohl möglich, dass die beiden Präparate isomere Substanzen sind.

Benzal-Trimethylenglycol,  $C_3H_6O_2 : CH.C_6H_5$ .

2 Th. Trimethylenglycol, welches nach den Angaben von Niederist <sup>1)</sup> leicht zu gewinnen ist, werden mit 4 Th. reinem Benzaldehyd übergossen und bei 0° mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, bis klare Mischung erfolgt ist. Nach mehrstündigem Stehen bei 0° lässt man im abgekühlten Vacuumexsiccator die Salzsäure verdunsten. Dabei trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von welchen die untere im Wesentlichen eine wässrige Lösung von Salzsäure und Glycol ist. Die obere Schicht wurde im Vacuum bei 14 mm Druck fractionirt; zuerst ging Wasser, dann bis 100° ziemlich viel Benzaldehyd über, und schliesslich destillirte gegen 125° ein Oel, welches bald erstarrte. Einmaliges Umkrystallisiren aus Petroläther genügt, um reines Benzal-Trimethylenglycol zu erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}O_2$ .

Procente: C 73.17, H 7.32.

Gef. » » 72.92, » 7.44.

Die Substanz schmilzt bei 49—51° und krystallisirt aus Petroläther beim Abkühlen in farblosen Spiessen. Sie ist in Aether und Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser etwas leichter, in concentrirtem Alkali dagegen ausserordentlich schwer löslich. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig und riecht eigenthümlich und beissend. Mit Alkali und Phenylhydrazin kann sie in wässriger Lösung ohne Veränderung gekocht werden; dagegen wird sie durch warme, verdünnte Säuren wiederum ausserordentlich leicht gespalten.

Ihre Structur entspricht der Formel  $CH_2 < \begin{matrix} CH_2O \\ CH_2O \end{matrix} > CH.C_6H_5$ .

Bei den vorstehenden Versuchen bin ich von den HHrn. Dr. L. Ach und Dr. P. Rehländer unterstützt worden, wofür ich denselben besten Dank sage.

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie 3, 333.

**290. Emilus Looft: Ueber das Methylocyclopentenon und einige seiner Derivate; sowie über symmetrisches Cyclopentenon.**

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Leipzig.]

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In Ann. d. Chem. 275, 373, habe ich ein in den rohen Holzölen aufgefundenes ungesättigtes Ringketon, das  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylen beschrieben; im Folgenden werde ich über das weitere Studium dieses Ketons kurz berichten.

Die neue Nomenclatur giebt eine einfache und scharfe Bezeichnung dieses Körpers und ich werde ihn deshalb zukünftig darnach als: Methyl-(1)-cyclopenten-(1)-on-(5) bezeichnen, indem ich im Ringe von demjenigen Kohlenstoffatome ausgehe, das mit dem grössten Kohlenwasserstoffrest verbunden ist.

An angegebenem Orte habe ich das eigenthümliche Verhalten dieses Ketons zu Natriumbisulfit beschrieben, indem dasselbe sich damit in einer eigenthümlichen zweiphasigen Reaction zu einem in Wasser sehr leicht löslichen Körper verbindet, der sich einem sulfonsauren Salz sehr ähnlich verhält. Später ist ein ganz ähnliches Verhalten anderer ungesättigter Ketone von Tiemann und Semmler<sup>1)</sup> beobachtet worden. Auch diese Forscher bezeichnen die erhaltene Verbindung als das Salz einer Sulfonsäure und haben daraus das Keton nicht wieder zurückgewinnen können.

Durch meine Untersuchungen war ich schon früher zu dem Schlusse gelangt, dass die eigenthümliche Bisulfitverbindung des Methylocyclopentenons nicht dabei entstanden sein konnte, dass das Natriumbisulfit sich vielmehr an der doppelten Bindung des Ketons angelagert hatte. Im ersteren Falle musste die doppelte Bindung unverändert geblieben sein und also das Keton unter Anderen ähnlich dem Acrolein und seinen Homologen<sup>2)</sup> noch ein zweites Molekül Natriumbisulfit anlagern können. Ich habe deshalb die Möglichkeit angedeutet, dass die Bildung einer Sulfonsäure unter Condensation zweier Moleküle stattfindet. Es ist mir indessen jetzt gelungen, das ursprüngliche Keton wieder aus der sulfonsäureartigen Verbindung zurückzugewinnen, und zwar sowohl durch Säuren in der Hitze, wie auch mit kaustischen Alkalien schon in der Kälte. Es ist damit die erwähnte Möglichkeit ausgeschlossen und es bleibt keine andere Annahme übrig, als die, dass das Natriumbisulfit sich hier wie bei anderen Ketonen mit dem Carbonylkohlenstoffatome verbindet, dabei aber die benachbarte doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome eine abgeänderte (räumliche) und stärkere Bindung bedingt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2710 und 2721.

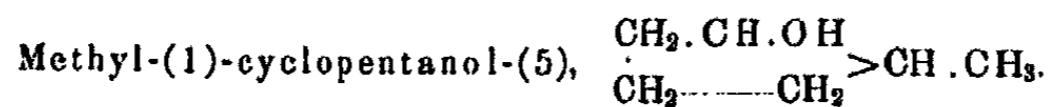
<sup>2)</sup> Diese Berichte 6, 1441; Ann. d. Chem. 233, 36; Monatsh. 9, 658.

Die Spaltung der Verbindung des Methylcyclopentenons mit  $\text{NaHSO}_3$  lässt sich leicht und ziemlich quantitativ bewerkstelligen durch Erhitzen des Salzes mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss bis zum Sieden. Die Operation wird zunächst am Rückflusskühler vorgenommen, und wenn die Entwicklung der schwefligen Säure beendet ist, wird das freigemachte Keton sofort mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dem Extrahiren und Trocknen erhält man so das Keton völlig rein vom Siedepunkt  $157^\circ$ .

Die Identität des so dargestellten Ketons mit dem ursprünglichen, aus dem Oxim gewonnenen, wurde festgestellt durch Vergleich seines Oxims, Schmp.  $128^\circ$ , des Bromürs des Oxims, Schmp.  $99^\circ$ , etc. mit den analogen Verbindungen des letzteren.

Es ist wohl anzunehmen, dass andere ungesättigte Ketone, die eine ähnliche sulfonsäureartige Bisulfitverbindung geben, wie das hier beschriebene, sich daraus in derselben Weise wieder abspalten lassen. Es würde dabei ein ausgezeichnetes Verfahren gegeben sein, zur Reinigung der ungesättigten Ketone von allen anderen Verbindungen, besonders von beigemengten gesättigten Ketonen.

Reduction des Methylcyclopentenons. Das Keton wurde in ätherischer Lösung in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben über Wasser geschichtet und allmählich so viel Natrium eingetragen, bis eine herausgenommene Probe den Geruch des Ketons nicht mehr zu erkennen gab. Die Reduction wurde in verschiedener Weise ausgeführt, theils sehr langsam und vorsichtig und unter starker Eiskühlung, theils so schnell, dass der Aether ins Sieden gerieth. In allen Fällen war aber das Resultat immer dasselbe: der entstandene Alkohol war völlig gesättigt und es ist mir nicht gelungen, das ungesättigte Methylcyclopentanol zu bekommen. Dagegen erwies sich eigenthümlicher Weise das gleichzeitig reichlich gebildete Pinakon als ein Derivat des ungesättigten Ketons.



Nach dem Trocknen und Abdampfen der ätherischen Lösung hinterblieb eine etwas dicke Flüssigkeit, die bei der fractionirten Destillation ungefähr  $\frac{1}{3}$  Alkohol und  $\frac{2}{3}$  Pinakon lieferte. Die Ausbeute an Alkohol ist sehr vom Reducionsverfahren abhängig und es ist gerathen, die Reducion möglichst schnell auszuführen.

Der Methylcyclopentanol bildet eine wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit von sehr charakteristischem, an Jodoform erinnernden Geruch.

Er siedet bei  $148 - 149^\circ$ , also  $9^\circ$  niedriger als das ursprüngliche ungesättigte Keton.

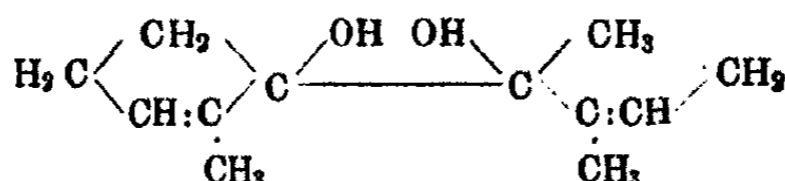
Analyse: Gef. Procente: C 72.17, H 11.17.

Nach nochmaliger Reduktion:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}O$ : C 72.00, H 12.00,  
 \* »  $C_8H_{10}O$ : » 73.47, » 10.20,  
 Gef. Procente: » 71.74, H 12.01,

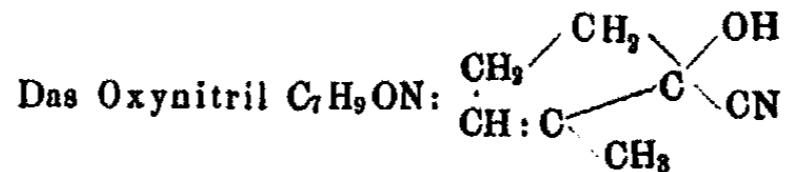
Die Dichte wurde bei  $14.5^{\circ}$  zu 0.9273, der Brechungscoefficient für Natriumlicht bei derselben Temp. zu 1.4475 ermittelt. Daraus ergibt sich nach der Lorentz'schen Formel das Molecularbrechungsvermögen zu 28.84. Aus den Conrady'schen Werthen der Atomrefractionen für Natriumlicht berechnet sich für eine ringförmig gesättigte Bindung 29.14, dagegen für einen ungesättigten Ring 30.85.

Das Pinacon,  $C_{12}H_{18}O_2$ :



habe ich gewonnen als eine dicke, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Luftdruck unzersetzt bei  $330^{\circ}$  siedet, und bis auf  $-20^{\circ}$  abgekühlt nicht erstarrt.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{18}O_2$ : C 74.23, H 9.28,  
 \* »  $C_{12}H_{18}O_2$ : » 72.73, » 11.11,  
 Gef. Procente: » 74.45, » 9.73.



wurde gewonnen durch Anlagerung von Blausäure an das Methylcyclopentenon. Zuerst wurde die Anlagerung in ätherischer Lösung versucht. Eine Reaction fand indessen nicht statt; nach Zusatz von einem Ueberschuss von Salzsäure und achttägigem Stehenlassen wurde das ursprüngliche Keton durch Verdampfen des Aethers unverändert zurückgewonnen.

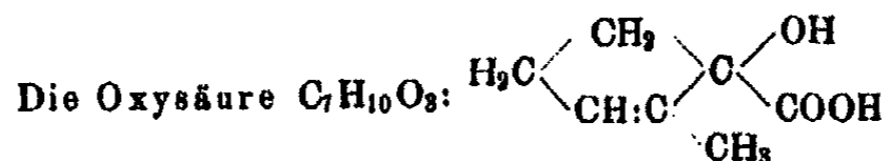
Dagegen geht die Reaction in wässriger Lösung sehr glatt vor sich.

Das Keton wurde in Wasser gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumcyanid versetzt und jetzt tropfenweise die berechnete Menge rauchender Salzsäure zugefügt. Die Lösung erwärmt sich stark und es scheidet sich ein Oel, schwerer als Wasser, aus, während der Ketongeruch völlig verschwindet.

Nach zweitägigem Stehen war der Geruch nach Blausäure noch deutlich wahrzunehmen. Es wurde nun mit Aether ausgeschüttelt, mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb eine schwere Flüssigkeit, die bei gewöhnlichem Luftdruck unter schwacher Zersetzung bei  $240^{\circ}$  (corr.) siedete. Unter einem

Druck von 300 mm kochte das Oxynitril bei 213°, und das Destillat erstarrte theilweise zu langen spitzen Nadeln, die abgesaugt und zwischen Fliesspapier abgepresst wurden. In heisser wässriger Lösung zeigte das Oxynitril völlig neutrale Reaction. Schmp. 49°.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9NO$ : Procente: N 11.38,  
Gef. " " 11.53.



wurde erhalten durch Verseifung des Oxynitrils mit rauchender Salzsäure. Die Verseifung geht sehr glatt vor sich. Schon beim Versetzen des Nitrils mit Salzsäure erwärmt sich das Gemisch von selbst. Als die Oxysäure sich mit Wasserdämpfen nicht flüchtig zeigte, wurde der grösste Theil der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand zu wiederholten Malen mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit frisch ausgeglühtem Natriumsulfat scharf getrocknet. Beim Verdampfen des Aethers hinterblieb dann ein farbloses, stark sauer reagirendes Oel, das nach einigen Tagen zum grössten Theil krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden auf Thonplatten gestrichen und schmolzen dann nicht ganz scharf bei 87—88°.

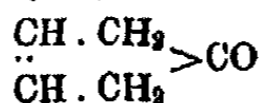
Sie umzukrystallisiren gelang mir nicht, indem die Oxysäure in den gewöhnlichen Lösungsmitteln allzu leicht löslich ist.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}O_3$  Procente: C 59.15, H 7.04,  
Gef. " " 59.44, " 7.28.

Krystallisirte Salze aus ihr zu erhalten war nicht möglich; ich habe das Natrium-, Calcium-, Strontium- und Zinksalz dargestellt, sie sind aber alle in Wasser sehr leicht löslich und bilden, auf dem Wasserbad eingedampft, eine klare durchsichtige glasartige Masse, die über 100° erhitzt erweicht und sich bald darauf unter Braunfärbung zersetzt.

#### Das symmetrische Cyclopentenon.

Um das Studium anderer ungesättigter Fünfringe zu verfolgen, habe ich das symmetrische Cyclopentenon



dargestellt durch trockne Destillation des Calciumsalzes der  $\Delta^3$ -Dihydromuconsäure. Diese Säure wurde aus der aus Schleimsäure durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid entstehenden Dichlormuconsäure nach den Angaben von Bock und Rupe<sup>1)</sup> dargestellt. Einige kleine

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 256, 1.

Abänderungen dieser Methode verbesserten die Ausbeute bedeutend. Beim Vermischen des Phosphorpentachlorids mit der Schleimsäure wurde jenes mit Benzol vermischt; das Operiren wird daher sehr erleichtert und die Reaction geht beim Erhitzen regelmässiger vor sich.

Ebenso wurde zur Reduction der Dichlormuconsäure mit Natriumamalgam diese nicht in heisser Natronlauge gelöst<sup>1)</sup>, wobei leicht eine Umlagerung stattfindet, sondern die Säure wurde fein zerrieben mit wenig Wasser versetzt, zum Sieden erhitzt und nun allmählich eine concentrirte Lösung von Natriumcarbonat zugegeben, bis Alles gelöst war. Die gewonnene Dihydromuconsäure zeigte den angegebenen Schmp. 195°.

Das daraus dargestellte Calciumsalz wurde aus Verbrennungsröhren, deren eines Ende zu einer nach unten gerichteten Verlängerung ausgezogen waren, auf dem Verbrennungsofen unter Durchleiten von Kohlensäure, langsam erhitzt. Der erste Theil des Destillats bildete ein klares, mit Wasser gemischtes Oel, das stark und angenehm ketonartig roch; der letzte Theil war grünlich gefärbt und roch brenzlich. Das Keton, das ich bis jetzt nur in ganz kleinen Mengen gewonnen habe, gab ein ölförmiges Oxim; das Chlorhydrat desselben habe ich auch nur als ein Oel bekommen, und durch Wiedergewinnung des Oxims daraus blieb dieses noch immer ölförmig. Das Keton sowie das Oxim addiren Brom energisch.

#### 291. **Emilius Looft: Neue Holzölbestandtheile.**

[Aus dem I. chem. Universitäts-Laboratorium Leipzig.]

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Im Anschluss an meine in den Ann. d. Chem. 275, 366 veröffentlichten Abhandlung über die Bestandtheile der rohen Holzöle möchte ich hier über einige weitere Resultate meiner fortgesetzten Untersuchungen kurz berichten.

#### Methylpyridin und Dimethylpyridin.

Nachdem ich das Pyridin selbst in den um 115° siedenden Fractionen der Holzöle aufgefunden hatte, habe ich auch sämtliche höher siedenden Fractionen auf Pyridinbasen geprüft. Zu diesem Zwecke wurden die Rohöle mit einer gesättigten Oxalsäurelösung sorgfältig ausgeschüttelt; als es sich indeessen später ergab, dass die Öle selbst organische Säuren enthielten, die dabei einen Theil der Pyridinbasen zurückhielten, bin ich wieder zum Ausschütteln mit ver-

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

dünner Schwefelsäure zurückgegangen, um so viel mehr, als dieselbe keinen störenden Einfluss auf die Oele zu haben scheint.

Die saure wässrige Lösung wurde mit Aether mehrmals ausgeschüttelt und danach die Pyridinbasen mittels Aetzkali wieder frei gemacht.

Nach wiederholten fractionirten Destillationen, die aus Kolben mit Hempel'schem Siederrohr vorgenommen wurden, gingen die Basen zwischen 140 bis 165° über, mit zwei überwiegenden Hauptfractionen, die eine bei 140—142°, die andere bei 155—158° siedend.

Beide Fractionen erwiesen sich stickstoffhaltig und lösten sich völlig in wässrigen Mineralsäuren.

Die Analyse der Fraction 140—142° gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_6H_7N$ .

Procente: C 77.42, H 7.53, N 15.05.

Gef. » » 77.82, » 7.97, » 15.22.

Sowohl die Analyse als auch der Siedepunkt lassen somit die Basis als  $\beta$ -Methylpyridin<sup>1)</sup> erkennen.

Für die zweite Hauptfraction: 155—158° wurde durch die Analyse gefunden:

Analyse: Ber. für  $C_7H_9N$ .

Procente: C 78.50, H 8.41, N 13.08.

Gef. » » 77.94, » 8.51, » 13.51.

Obgleich die Analyse mithin keine scharf auf Dimethylpyridin stimmenden Zahlen gab, so ist aus dem Siedepunkt der Fraction zu schliessen, dass sie jedenfalls hauptsächlich aus Dimethylpyridin<sup>2)</sup> besteht.

In wieweit in den zwischenliegenden Fractionen noch andere isomere methylirte Pyridine vorhanden sind, müssen spätere Untersuchungen lehren.

#### Butylalkohol.

Wie in meiner früheren Abhandlung angegeben, hatte ich nach Entfernen der Pyridinbasen eine um 114° siedende, nach Isoamylalkohol riechende Flüssigkeit erhalten, welche mit Essigsäureanhydrid energisch reagierte und Brom addirte.

Als ich durch fractionirte Destillation daraus keine reine Substanz erhalten konnte, es sich aber dabei zeigte, dass der ungesättigte Charakter offenbar nur von beigemengtem Allylalkohol herrührte, habe ich zur Oxydation der ungesättigten Verbindung das Oel in der Kälte mit Kaliumpermanganat behandelt.

<sup>1)</sup> Nach Hesekei, diese Berichte 18, 3091 und nach Bachia, diese Berichte 21, 293 bei 140—142°.

<sup>2)</sup>  $\alpha$ -Lutidin 154—156.5°, 2,4-Lutidin 157° nach Beilstein.



Die Substanz wurde in Wasser suspendirt und unter Umschütteln mit einer vierprocentigen Lösung von Kaliumpermanganat versetzt, bis eben die rothe Farbe derselben nicht momentan verschwand. Der ausgeschiedene Brannstein wurde abgesaugt und das Filtrat, worin viel Kohlensäure nachweisbar war, mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers ging der Rückstand, der sich jetzt frei von allen ungesättigten Verbindungen zeigte, bei erneuter Destillation bei 105—115° über.

Die Mengen davon waren indessen zu klein geworden, dass ich keine Fraction von constantem Siedepunkte erhalten konnte. Das Oel zeigte alkoholischen Charakter, hatte einen fuseligen Geruch und verband sich unter starker Erwärmung mit Essigsäureanhydrid zu einem fruchtartig riechenden Ester.

Eine Verbrennung von dem bei 115° siedenden Theil lieferte die folgenden Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_4H_{10}O$ .

Procente: C 64.87, H 13.51.

Gef. » » 66.86, » 12.56.

Es kann hiernach kaum zweifelhaft sein, dass der Körper vorwiegend ein Butylalkohol ist, und zwar wahrscheinlich Isobutylalkohol.

Die etwas abweichenden Analysenresultate dürfen wohl von einer gewissen Menge noch beigemengtem Isoamylalkohol herrühren.

#### Pimelinketon (Cyclohexanon).

Nachdem aus den zwischen 150—160° siedenden Holzölen alle Pyridinbasen und ebenfalls, durch Ausschütteln mit Barytwasser, alle organischen Säuren entfernt waren, wurden die Oele zur Gewinnung des Methylketopentamethenylens (Methylcyclopentenons)<sup>1)</sup> zunächst mit einer ungenügenden Menge Natriumbisulfit ausgeschüttelt. Aus dem Reactionsproduct wurden alle noch ungelösten Oele mit Wasserdampf überdestillirt, wodurch die zum Theil schon ausgeschiedene Pimelinketonbisulfitverbindung wieder gespalten und das Keton mit übergetrieben wird. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt und die so gewonnenen rückständigen Oele aufs Neue mit Natriumbisulfit behandelt.

Wenn man bei der ersten Behandlung zu wenig Natriumbisulfit angewandt hat und so der grösste Theil des Methylcyclopentenons entfernt ist, dann geben die Oele jetzt mit Natriumbisulfit eine feste krystallinische Abscheidung. Dieselbe wurde von der wässrigen Lösung und den nicht mit Natriumbisulfit reagirenden Oelen von der Wasserluftpumpe scharf abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen, ge-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 373.

trocknet und in eine warm gesättigte Lösung von Soda, welche sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben befand, eingetragen.

Dabei schied sich ein noch immer ziemlich dunkel gefärbtes Oel aus, welches nach dem Trocknen mit Calciumchlorid zwischen 150 und 156° kochte.

Dasselbe wurde deshalb noch einmal mit einer conc. Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt. Unter bedeutender Erwärmung erstarrte dabei die ganze Masse zu einer krystallinischen Ausscheidung von schneeweissen, schimmernden Blättchen, die wieder gereinigt, getrocknet und mit Natriumcarbonat gespalten wurden.

Es schied sich dabei ein völlig farbloses, leicht bewegliches, angenehm pfefferminzartig riechendes Liquidum ab, das mit  $\text{Ca Cl}_2$  getrocknet, jetzt ganz constant bei 153° überging.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ .

Procente: C 73.47, H 10.20.

Gef. » » 73.45, 73.21, » 10.48, 10.49.

Um näheren Aufschluss über die Constitution des Ketons zu bekommen, wurde es mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 oxydirt. Die Oxydation erfolgte mit grosser Heftigkeit und wurde daher nach dem von Hentzschel und Wislicenus<sup>1)</sup> beschriebenen Verfahren ausgeführt.

Schon beim Erkalten des Oxydationsgemisches schied sich eine in glänzenden Blättern krystallisirende Säure aus, die bei 148—149°, also genau wie die Adipinsäure schmolz. Bei der Verbrennung ergab die Säure ebenfalls die Zusammensetzung der Adipinsäure:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ .

Procente: C 49.32, H 6.85.

Gef. » » 49.39, » 7.08.

Die Ausbeute an Adipinsäure war nahezu eine quantitative und keine anderen Säuren konnten nachgewiesen werden.

Das Keton zeigt sich somit in allen seinen Verhältnissen mit dem zuerst von H. Meyer<sup>2)</sup>, später auch von A. v. Baeyer<sup>3)</sup> aufgefundenen Pimelinketon (Cyclohexanon) identisch.

Das Pimelinketon addirt anscheinend Brom; dass es indessen trotzdem keine doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome enthält, beweist das Oxydationsproduct<sup>4)</sup> sowie auch sein optisches Verhalten. Da keine der physikalischen Constanten des Pimelinketons von den früheren Verfassern angegeben sind, theile ich die von mir gefundenen mit. Der Brechungscoefficient wurde bei 24° für Natriumlicht zu 1.4430, die Dichte bei derselben Temperatur zu 0.9416 ermittelt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 315.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 275, 361.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 231.

<sup>4)</sup> Wislicenus, Ann. d. Chem. 275, 310.

Daraus berechnet sich das Molecularbrechungsvermögen nach der Lorentz'schen Formel zu 27.58. Aus den Conrady'schen Werthen für die Atomrefractionen der Elemente ergibt sich für eine geschlossene gesättigte Kette das Molecularbrechungsvermögen zu 27.803.

#### Höhere Alkohole und Ketone.

Nachdem in dem oberhalb 140° siedenden Antheile der Holzöle die oben erwähnten Bestandtheile vollständig entfernt waren, hinterblieb immer noch ein Oel, dass nicht mehr mit Natriumbisulfit reagirte.

Dies Oel wurde mit freiem Phenylhydrazin versetzt, einige Tage stehen gelassen und darauf mit Wasserdampf abgeblasen. Es ging dabei ein bedeutender Theil alkoholischer Oele über, die nach dem Ausschütteln mit Aether, Trocknen und Abdampfen des Aethers innerhalb 140—175° siedeten.

Fractionen mit constanten Siedepunkten konnte ich daraus nicht erhalten.

Die Oele wurden deshalb mit Acetylchlorid, womit alle Fractionen reagirten, behandelt, und die erhaltenen Ester fractionirt. Ich habe dabei nur eine Fraction mit verhältnissmässig constantem Siedepunkte (172—175°) erhalten, die analysirt wurde:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}O_2$ .

Procente: C 71.41, H 9.53.

Gef. » » 70.94, » 9.28.

Dem ursprünglichen Alkohol sollte somit die Formel  $C_8H_{14}O$  zukommen.

Die nach dem Entfernen der Alkohole zurückbleibenden phenylhydrazinhaltigen Oele wurden mit überschüssiger Salzsäure versetzt und aufs Neue mit Wasserdampf abgeblasen. Es ging dabei ein eigenthümlich riechender, ungesättigter Körper über, der wahrscheinlich wieder ein Gemisch verschiedener Ketone ist.

Er siedete zwischen 160—175° und die Analysen ergaben die folgenden Resultate:

Fraction 162—163° gef. Proc.: C 73.13, H 9.71,

» 168—169° » » » 73.10, » 8.91,

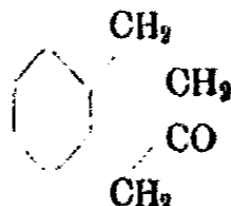
Zahlen, welche nicht zu einer einfachen Formel führen.

Die Untersuchung dieser höher siedenden Antheile der Holzöle soll indessen fortgeführt werden.

202. Eug. Bamberger und A. Voss: Ueber Ketotetrahydro-  
naphthalin.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Der Eine von uns hat unlängst in Gemeinschaft mit W. Lodter <sup>1)</sup> gezeigt, dass das Tetrahydronaphylenchlorhydrin,  $C_8H_8$   $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH \cdot Cl \\ CH_2 \cdot CH \cdot OH \end{matrix}$  unter der Einwirkung alkalischer Agentien eine ganze Reihe alicyclischer Hydronaphthalinderivate liefert, unter welchen auch der in der Ueberschrift bezeichnete, schon vor etwa 4 Jahren dargestellte Körper



kurz erwähnt wurde. Wir haben denselben inzwischen in etwas grösserer Menge dargestellt und können folgende Angaben über seine Darstellungsweise und Eigenschaften als Nachtrag hinzufügen.

Er bildet sich aus dem Chlorhydrin, wenn man zur Eliminirung der Elemente der Salzsäure sehr schwach alkalische Agentien verwendet. Wir haben ihn sowohl mittels Chinolin als auch mittels Magnesiumcarbonat erhalten, über welches das Tetrahydronaphylenchlorhydrin im luftverdünnten Raum destillirt wurde. In beiden Fällen sind die Ausbeuten wenig befriedigend.

Das erfrischend ketonartig riechende Ketotetrahydronaphthalin bildet ein vollkommen farbloses, stark lichtbrechendes Oel, welches in einer Mischung von Eis und Kochsalz zu einer weissen, glänzenden Krystallmasse erstarrt, die sich bei 18° wieder verflüssigt. Auf Einsaat eines Kryställchens der nämlichen Substanz wird das Keton schon bei +17° fest. Es ist leicht mit Wasserdampf flüchtig und siedet unter einem Druck von 16 mm scharf bei 138°. Bei Atmosphärendruck destillirt es nur zum Theil unzersetzt (bei ungefähr 230 bis 240° <sup>2)</sup>); ein beträchtlicher Antheil spaltet sich in Naphthalin und Wasser:



Mit Natriumbisulfidlösung geschüttelt erstarrt es zu fettglänzenden, weissen, in Wasser leicht löslichen Blättchen einer Doppelverbindung von der Formel  $C_{10}H_{10}ONaHSO_3$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1833.

<sup>2)</sup> Wegen der theilweisen Zersetzung ist der Siedepunkt unter atmosphärischem Druck nicht scharf bestimmbar.

Das Phenylhydrazon,  $C_6H_5 < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot C : N_2HC_6H_5 \end{matrix}$ , scheidet sich fast momentan unter Selbsterwärmung aus, wenn man die alkoholische Lösung des Ketons mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin versetzt. Es bildet atlasglänzende, weisse Schüppchen vom Schmelzpunkt  $107.5-108^{\circ}$ , welche dem Sonnenlicht ausgesetzt äusserst schnell eine gelbe, dann braune Farbe annehmen und in diesem Zustand einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt zeigen. Sie sind in Aether, Benzol, Chloroform und kochendem Alkohol leicht, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in Ligroin löslich und zeigen die Bülow'sche Reaction.

Das Oxim, von der Formel  $C_6H_5 < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot C : NOH \end{matrix}$ , scheidet sich schon nach wenigen Minuten in körnigen Krystallklümpchen aus, wenn man das Keton mit der äquivalenten Menge einer wässrigen Hydroxylaminlösung (aus salzsaurem Salz und Soda bereitet) kräftig durchschüttelt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder einem Gemisch von Benzol und Ligroin in radial angeordneten, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $87.5-88^{\circ}$ .

Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

### 293. Eug. Bamberger: Ueber das Phenylhydroxylamin.

[II. Mittheilung über alkylirte Hydroxylamine.]

(Eingegangen am 14. Juni.)

Aus hier nicht zu erörternden Gründen habe ich kürzlich<sup>1)</sup> Versuche über die Reduction des Nitroso- und Nitrobenzols nur in Form eines kurzen Resumés mitgetheilt; ich lasse heute die experimentellen Angaben — vermehrt um einige inzwischen gemachte und später zu vervollständigende Beobachtungen — nachfolgen.

#### *Darstellung und Eigenschaften des $\beta$ -Phenylhydroxylamins.*

Ein so einfacher Vorgang die Reduction des Nitrobenzols zum Phenylhydroxylamin auch ist, so sehr hängt das gute Gelingen von der Einhaltung verschiedener Versuchsbedingungen ab. Mengenverhältnisse von Nitrobenzol, Zinkstaub und Wasser, Reaktionsdauer, Qualität des Zinkstaubs<sup>2)</sup> und selbst die Intensität des Kochens sind

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1347.

<sup>2)</sup> Es kommt natürlich in erster Linie auf den Gehalt an Zink an; derjenige, auf welchen sich die im Text gegebene Vorschrift und Ausbeute bezieht, enthielt — wie die Messung des äquivalenten Wasserstoffvolumens im Lunge'schen Nitrometer ergab — 66.9 pCt. Aber auch die physikalische

von so erheblichem Einfluss auf den Verlauf, dass unter den mehr als vierzig verschiedenen Versuchen, welche zur Ausmittlung der besten Ausbeute angestellt werden, die letztere zwischen 0 und 57 pCt. der theoretischen Menge schwankte. Das Ergebnis der zahlreichen vergleichenden Experimente ist in folgender Vorschrift zusammengefasst:

10 g Nitrobenzol werden mit 500 g siedendem Wasser übergossen und auf einmal mit 75 g Zinkstaub versetzt, welcher ein momentan eintretendes, starkes Aufwallen bewirkt. Man erhält die Flüssigkeit  $\frac{3}{4}$  Stunden in gelindem Sieden; das Nitrobenzol ist alsdann vollständig verschwunden. Die kochende Lösung wird sofort auf einer Nutsche von Zinkstaub abgesaugt, schnell abgekühlt (zum Schluss zweckmässig mit Eiswasser) und mit Kochsalz gesättigt; dabei scheidet sich bereits ein beträchtlicher Theil des Phenylhydroxylamins in weissen Krystallflocken ab. Man schüttelt die Flüssigkeit sammt dem darin suspendirten Reactionsproduct so oft mit Aether aus, bis eine Probe — mit Eisenchlorid gekocht — nicht mehr den stechenden Geruch des Nitrosobenzols erkennen lässt. Der ätherische Extract — scharf mit Chlorcalcium getrocknet — hinterlässt das Phenylhydroxylamin nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels als braungelbes, beim Erkalten sofort krystallisirendes Oel, welches mit leichtflüchtigem Ligroïn übergossen sich momentan in einen weissen glänzenden Krystallbrei vom constanten Schmelzpunkt  $80.5-81^{\circ}$  verwandelt. Abgesaugt und mit etwas Ligroïn gewaschen, ist das Phenylhydroxylamin chemisch rein. Die Ausbeute beträgt 57 pCt. der Theorie <sup>1)</sup>. Wünscht man das Präparat in schönere Form zu bringen,

Bechafftheit des Zinkstaubs ist von grosser Bedeutung. Ich machte die merkwürdige Erfahrung, dass eine andere Sorte Zinkstaub von fast gleichem Metallgehalt (67.3 pCt.), genau nach obiger Vorschrift angewandt, keine Spur Phenylhydroxylamin (sondern nur Anilin) lieferte. Diese enormen Unterschiede (0 und 57 pCt. der theoretischen Ausbeute) beruhen vielleicht darauf, dass die eine Sorte Zinkstaub grösstentheils molecularen und daher unwirksamen Wasserstoff entwickelt. Derartige Erfahrungen hat bekanntlich Baeyer auch bezüglich der Wirkung des Natriumamalgams gemacht. Jedenfalls geht daraus hervor, dass man die Vorschrift zur Darstellung des Phenylhydroxylamins für jede Sorte Zinkstaub auszuprobiren hat.

<sup>1)</sup> Thatsächlich noch ein wenig mehr, da bei obiger Angabe die (freilich sehr geringen) Mengen, welche im Ligroïn verbleiben, unberücksichtigt sind. Bei genügendem Probiren wird man die Ausbeute voraussichtlich noch erhöhen können; ich habe aber vorläufig keine weiteren Versuche angestellt, da obige Methode gestattet, das Phenylhydroxylamin pfundweis ohne grosse Mühe und Kosten herzustellen.

Dass Nitrobenzol auch durch andere Reductionsmittel (Zink und Schwefelsäure, Eisen und Salzsäure) zu Phenylhydroxylamin reducirbar ist, wurde schon in der vorigen Mittheilung erwähnt.

so löst man es in wenig Benzol oder Chloroform auf und scheidet es durch Zusatz von Petroläther wieder ab; es erscheint dann in prachtvoll seidglänzenden, langen verfilzten Nadeln.

Neben dem Phenylhydroxylamin bilden sich bei der Reduction des Nitrobenzols folgende, vollständig im Ligroin verbleibende Substanzen: Nitrosobenzol (so wenig, dass es nur durch den Geruch wahrnehmbar ist), Anilin<sup>1)</sup>, Azoxybenzol und Azobenzol. Letztere beiden werden durch fractionirte Dampfdestillation getrennt. Das Azoxybenzol (Schm. 36°) ergab bei der Analyse:

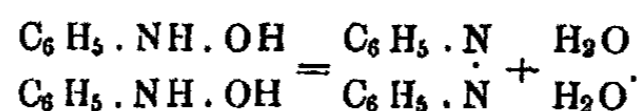
Analyse: Ber. Procente: N 14.14, C 72.73, H 5.05.  
Gef. » » 14.21, » 72.81, H 5.41.

Phenylhydroxylamin ist in den üblichen organischen Solventien leicht, nur in Ligroin sehr schwer löslich. Wasser nimmt es — namentlich beim Schütteln — schnell und reichlich auf und setzt es auf Zusatz von Kochsalz in seidglänzenden Nadeln wieder ab; bei Luftzutritt oder beim Erwärmen tritt schnelle Veränderung ein (siehe unten). Das reine Präparat hält sich in sorgfältig getrockneten Gläsern wochenlang in tadelloser Weisse. Es reizt stark zum Niesen.

Seiner reducirenden Eigenschaften ist bereits in der vorigen Mittheilung gedacht worden; ammoniakalisches Silbernitrat und Fehling'sche Lösung werden schon in der Kälte reducirt. Aber auch der Luftsauerstoff bewirkt bei Gegenwart von Wasser eine verhältnissmässig schnelle Oxydation: lässt man die wässrige Lösung des Phenylhydroxylamins stehen, so ist sie schon nach etwa 30 Minuten von einem Netzwerk glänzender Nadelchen erfüllt, welche bei 35.5—36° schmelzen und reines Azoxybenzol darstellen. Leitet man Luft durch die Lösung, so wird die Oxydation natürlich erheblich beschleunigt; nach 5—6 Stunden hatten sich unter diesen Umständen aus 0.5 g Phenylhydroxylamin 0.3 g Azoxybenzol abgeschieden.

Eine gegen Luftzutritt geschützte Phenylhydroxylaminlösung ist dagegen noch nach Stunden nahezu vollständig klar; die äusserst geringe Ausscheidung von Azoxybenzolkriställchen ist auf unvollständigen Abschluss des Sauerstoffs zurückzuführen.

Auch Temperaturerhöhung wirkt schnell verändernd auf Phenylhydroxylamin ein. Auf kochendem Wasserbad erhitzt, zersetzt es sich vollständig — von einer winzigen Menge abgesehen, welche zu Beginn in feinen seidglänzenden Nadeln absublimirt. Ein Theil spaltet sich in Wasser und Azobenzol:



<sup>1)</sup> Anilin ist übrigens bei Anwesenheit von Phenylhydroxylamin nicht mit Chlorkalk nachweisbar. Man muss das Phenylhydroxylamin erst durch Fehling'sche Lösung zerstören.

Gleichzeitig entstehen Anilin, Azoxybenzol, etwas *p*-Amidophenol und, wie es scheint, in geringer Menge auch noch andere Substanzen.

Kochendes Wasser zersetzt Phenylhydroxylamin ebenfalls sehr rasch und in ziemlich complicirter Weise: es entsteht Nitrosobenzol, Azobenzol, Azoxybenzol, Anilin, Isonitril und eine mit Dampf flüchtige Substanz von nitrophenolartigem Charakter, vielleicht auch noch andere Substanzen; auch diese Reaction muss noch gründlicher und mit grösseren Materialmengen studirt werden. Immerhin braucht die Reaction zu ihrer Beendigung längere Zeit, denn es war noch nach mehrstündigem Kochen unverändertes Ausgangsmaterial nachzuweisen. Ein Theil des Phenylhydroxylamins verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdampf.

Eigenthümlich ist die Wirkung der Alkalien: versetzt man eine wässrige Lösung mit einem Tropfen selbst sehr verdünnter Natronlauge, so entsteht fast momentan eine gelblich-weiße Emulsion von Nitrobenzoltröpfchen<sup>1)</sup>; aber diese — nach hinreichendem Alkalizusatz sehr bald als dicke Oelschicht am Boden abgeschieden — verschwinden allmählich wieder und sind nach etwa achttägigem Stehen in einen Krystallbrei von Azoxybenzol verwandelt. Worauf diese (bisher nur oberflächlich studirten) Erscheinungen beruhen, muss noch ermittelt werden. Bemerkenswerth ist, dass die alkalische Flüssigkeit allmählich deutlichen Isonitrilgeruch und stark rothbraune Färbung annimmt.

Phenylhydroxylamin hat ausgesprochen basische Eigenschaften; man kann es seiner Lösung in (überschüssiger) Schwefelsäure nicht mit Aether entziehen; auch erweisen sich seine wässrigen Lösungen etwas luftbeständiger, wenn sie angesäuert sind.

Das Chlorhydrat,  $C_6H_5NH.OH, HCl$ , fällt in weissen, im Exsiccator sich auch nach langer Zeit nur äusserst wenig (gräulich) färbenden, in Wasser spielend löslichen Krystallflocken aus, wenn man getrocknetes Salzsäuregas durch die gekühlte Aetherlösung der Base leitet.

Die Analyse ergab ein Manko von etwa  $1\frac{1}{2}$  pCt. — vermuthlich weil das Salz dissociirt:

Analyse: Ber. Procente: Cl 24.39.  
Gef. » » 22.94, 22.79.

Phenylhydroxylamin besitzt neben den sauren wahrscheinlich zugleich alkalische Eigenschaften, wenn dieselben auch unter gewöhnlichen Umständen (wegen der zersetzenden Wirkung des Alkalis) nicht zur Erscheinung kommen. Immerhin sind sie andeutungsweise

<sup>1)</sup> Auch bei Zusatz von Soda oder Ammoniak trübt sich die Phenylhydroxylaminlösung augenblicklich.



vorhanden<sup>1)</sup>; so scheidet sich z. B. bei Zusatz Fehling'scher Lösung im allerersten Moment kein Kupferoxydulhydrat ab, sondern ein schmutzig dunkelbrauner Niederschlag, welcher vermuthlich ein Kupfersalz des Phenylhydroxylamins darstellt. Es soll später versucht werden, die Alkalisalze bei Abwesenheit von Wasser darzustellen.

*Umlagerung des Phenylhydroxylamins in p-Amidophenol.*

Mineralsäuren führen die in der Ueberschrift bezeichnete Reaction unter den verschiedensten Bedingungen herbei, zerlegen aber in der Regel gleichzeitig auch einen Theil der Base in Azobenzol und Wasser. Je nach der Concentration der Säure und je nach der Reactionstemperatur verlaufen nebenher noch andere Processes, sodass jene beiden unter Umständen ganz in den Hintergrund treten können. Aus einer Lösung von Phenylhydroxylamin in sehr verdünnter (fünfprocentiger) Schwefelsäure scheidet sich schon nach halbstündigem Stehen in der Kälte Azoxybenzol aus — ein Beweis, dass die Wirkung einer so schwachen Säurelösung zum Theil mit derjenigen lufthaltigen Wassers (s. oben) zusammenfällt: zugleich aber tritt die spezifische Säurewirkung ein, denn es entsteht auch *p*-Amidophenol.

Anders verläuft die Reaction, wenn die Schwefelsäure in stärkerer Concentration und in der Hitze zur Wirkung kommt; dann bildet sich neben dem Umlagerungsproduct in reichlicher Menge ein tief grünblauer, bisher nicht untersuchter Farbstoff, der vielleicht zur Indulinklasse gehört.

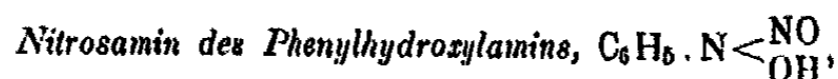
Die Ueberführung des Phenylhydroxylamins in *p*-Amidophenol kann zweckmässig auf folgende Weise bewerkstelligt werden: man trägt 0.5 g der Base portionenweise und unter Kühlung in ein Gemisch von 5 ccm concentrirter Schwefelsäure und 15 g Eis ein und kocht, nachdem noch 100 g Wasser hinzugefügt sind, so lange, bis eine Probe mit Bichromat erwärmt reinen Benzochinongeruch zeigt (frei von Nitrosobenzol); das ist schon nach wenigen Augenblicken der Fall.

Die Entstehung geringer, aber durch den Geruch deutlich wahrnehmbarer Mengen von Azobenzol ist auch in diesem Fall nicht ganz zu vermeiden. Die erkaltete Flüssigkeit wird ausgeäthert, unter Kühlung mit Natronlauge abgestumpft, zum Schluss durch Soda alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert. Die weinroth gefärbte, mit Chlorcalcium getrocknete Aetherschicht setzt das gelöste *p*-Amidophenol beim Durchleiten von Salzsäuregas als Chlorhydrat in Form eines krystallinischen

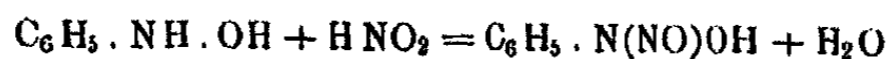
<sup>1)</sup> Trägt man Phenylhydroxylamin in concentrirte Natronlauge (30 procentige) ein, so löst es sich im ersten Moment klar auf; nach wenigen Secunden beginnt schon die Abscheidung von Nitrobenzol.

Niederschlags ab. Durch Zersetzen mit Soda und Umkrystallisiren aus Wasser erhält man das freie *p*-Amidophenol in den charakteristischen, weissen, leicht grau werdenden Blättchen, welche durch Schmelzpunkt, Chlorkalkreaction, Ueberführung in Benzochinon so sicher identificirt wurden, dass Analysen unnöthig waren.

Das



bildet sich nahezu quantitativ (85–90 pCt. der Theorie) in der durch die Gleichung



ausgedrückten Menge, wenn man folgendermaassen verfährt:

5 g Phenylhydroxylamin werden in der äquivalenten Menge (45.9 ccm) eiskalter Normalsalzsäure gelöst und unter starker Kühlung ziemlich schnell mit einer wässrigen Lösung von 3.15 g Natriumnitrit versetzt. Das Nitrosamin scheidet sich sofort als Brei schneeweisser, seidenglänzender Nadeln aus, welche mit Eiswasser ausgewaschen und auf porösem Porzellan getrocknet chemisch rein sind. Ihr Gewicht beträgt 5 g, während sich 6.3 g berechnen; den geringen Rest aus dem Filtrat zu sammeln, verlohnt nicht<sup>1)</sup>. Derselbe wurde nur bei Ausbeutebestimmungen berücksichtigt.

Das Nitrosamin — in den gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich — krystallisirt besonders schön aus erkaltendem, leicht flüchtigem Ligroin; man erhält es in 4–5 cm langen, flachen, stark glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 58.5–59°.

Analyse: Ber. Procente: N 20.29.  
Gef. » » 20.46.

Es zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Während es sich des öfteren viele Tage lang unverändert im Exsiccator aufbewahren liess, trat mehrere Male eine schnell verlaufende Selbstersetzung ein, welche in einem Falle mit explosionsartiger Heftigkeit verlaufen sein musste, denn die Zersetzungsproducte fanden sich in Form schwarzer, theeriger Massen im Exsiccator um-

<sup>1)</sup> Unter Umständen treten auch — freilich stets nur in äusserst geringer Menge und daher Menge und Reinheit des Nitrosamins kaum beeinträchtigend — Nebenproducte auf: Nitrosobenzol und eine im Filtrat deutlich nachweisbare und leicht isomerisierbare Diazoverbindung, welche auch in Form schön krystallisirender Derivate bereits isolirt worden ist. Wahrscheinlich ist dieselbe identisch mit dem Product, welches Säuren aus dem Nitrosamin erzeugen. Die nähere Untersuchung ist im Gange.

hergespritzt<sup>1)</sup>. Meist aber fand die Zersetzung, wenn sie überhaupt eintrat, zwar schnell, aber ruhig statt; das anfangs schneeweisse und geruchlose Präparat zeigte dann ein braunschwarzes, theeriges Aussehen und roch intensiv nach Orthonitrophenol (wie zersetzte Diazolösungen). Von welchen äusseren Umständen die spontane Zersetzung des Nitrosamins, welche durch Sonnenlicht jedenfalls sehr begünstigt wird, abhängig ist, muss noch ermittelt werden; es scheint, dass sie — einmal begonnen — rasch fortschreitet.

Nitrosophenylhydroxylamin ist eine äusserst reactionsfähige Substanz. Schon kochendes Wasser zersetzt dasselbe momentan unter Bildung reichlicher Mengen von Nitrosobenzol, das man ohne Mühe in reinem Zustand isoliren kann. Auch Mineralsäuren wirken schnell verändernd ein; bisher konnte nur (an kleinen Substanzmengen) festgestellt werden, dass in der Hitze Nitrosobenzol, in der Kälte dieses zwar auch, aber gleichzeitig eine Diazoverbindung entsteht, welche vermuthlich das Product einer zwischen zwei Molekülen stattfindenden Diazotirung ist. Dieselbe Verbindung kann durch Einwirkung von Essigsäure erhalten werden.

Das Nitrosamin ist eine sehr starke Säure; seine Alkalisalze reagiren neutral; die Lösung derselben scheidet beim Durchleiten von Kohlensäure nichts ab. Kali- oder Natronlösungen des Nitrosamins können gekocht werden, ohne dass sich dieselben merkbar verändern; Säuren fällen alsdann wieder die ursprüngliche Substanz aus. Auch Soda und Ammoniak lösen das Nitrosamin momentan auf.

Meine Vermuthung, dass bei der Zerlegung des Diazobenzolperbromids durch Alkalien Nitrosophenylhydroxylamin entsteht und Veranlassung zur Bildung von Nitrosobenzol ist (diese Ber. 27, 1274), wird durch meine jetzigen Beobachtungen bestätigt; dasselbe scheint aber nicht aus, sondern neben der Diazobenzolsäure zu entstehen.

Fehling'sche Lösung wird durch das Nitrosamin auch beim Kochen nicht reducirt, ammoniakalische Silberlösung in der Kälte gar nicht, beim Erhitzen ziemlich schwach.

Das Kaliumsalz,  $C_6H_5 \cdot N(NO)OK$ , in Wasser sehr leicht, in Aethyl- und Methylalkohol und ebenso in concentrirten wässrigen Alkalien sehr schwer löslich, fällt beim Eintragen des Nitrosamins in methylalkoholisches Kali in perlmutterglänzenden, weissen Blättchen vom Aussehen des Naphtalins nieder. Da es beim Erhitzen explodirt,

<sup>1)</sup> Der Exsiccator hatte im directen Sonnenlicht gestanden. Als dann eine neue Substanzprobe absichtlich den Sonnenstrahlen exponirt wurde, zersetzte sie sich zwar ziemlich rasch, aber nicht in explosiver Weise. Als man die Substanz in einem mit Kohlensäure gefüllten Gläschen aufbewahrte, verwandelte sie sich über Nacht vollkommen in eine schwarze theerige Masse.

muss es zum Zweck der Analyse sehr vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure abgeraucht werden.

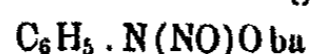
Analyse: Ber. Procente: K 22.16.  
Gef. » » 22.38.

Ähnliche Eigenschaften zeigt das Natriumsalz.

Analyse: Ber. Procente: Na 14.37.  
Gef. » » 14.03.

Mässig verdünnte Lösungen dieser Salze zeigen folgendes Verhalten:

Chlorbaryum bringt einen glänzend krystallinischen, in kochendem Wasser leicht löslichen und beim Erkalten reichlich in Form von Nadelchen auskrystallisirenden Niederschlag von der Formel



hervor.

Analyse: Ber. Procente: ba 33.33.  
Gef. » » 33.53.

Silbernitrat fällt voluminöse, weisse Flocken, welche sich beim Kochen schwärzen und dann intensiven Nitrosobenzolgeruch entwickeln. Am Licht dunkeln sie nur sehr langsam.

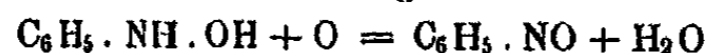
Analyse: Ber. Procente: Ag 44.08.  
Gef. » » 43.95.

Kupferacetat erzeugt einen hellbläulichen, in der Lösung fast weiss erscheinenden, beim Kochen grau werdenden Niederschlag; Mercurichlorid einen gelblich-weißen, Bleiacetat einen rein weissen. Letztere beiden lösen sich beim Kochen grösstentheils auf.

Zink- und Calciumlösungen bringen keine Fällung hervor.

*Die Oxydation des Phenylhydroxylamins zu Nitrosobenzol*

ergiebt 90 pCt. der von der Gleichung:



geforderten Menge, wenn man folgendermaassen verfährt:

4 g Phenylhydroxylamin werden in 6 procentiger, eiskalter Schwefelsäure, deren Menge dem Oxydationsmittel äquivalent gewählt ist, aufgelöst und sofort mit 4.69 g in 300 g Wasser gelösten Kaliumbichromats unter Kühlung versetzt. Das Nitrosobenzol scheidet sich momentan in gelblichen, zu Boden sinkenden Krystallflocken ab, welche — abgesehen von der belanglosen, oberflächlichen Färbung — chemisch rein sind. Gleichwohl empfehle ich — schon des prächtigen Anblicks wegen — durch die Oxydationsflüssigkeit sofort einen Dampfstrom zu senden; derselbe führt das gesammte Nitrosobenzol in 4 bis 5 Minuten mit fort. Schon beim Anwärmen nehmen Wandung und Hals des Kolbens einen tiefgrünen Farbenton an und bald darauf setzt sich das erste Nitrosobenzolsublimat in weissen glänzenden Plättchen in dem in den Kühler einmündenden Knierohr an; wenige Augenblicke

später fließen prachtvoll smaragdgrüne Oeltropfen hinab, in den unteren Partien des Kühlers so vollständig zu schneeweissen Krystallkrusten erstarrend, dass das Destillat eine mit nur wenigen Kryställchen durchsetzte, schwachgrüne Flüssigkeit darstellt. Man schiebt das Nitrosobenzol mittels eines am Glasstab befestigten Wattepfropfs heraus, streicht es auf poröses Porzellan, wäscht es auf diesem mit etwas Ligroin (Siedep. 40—70°) und bewahrt es in einer Kohlen-säureatmosphäre auf.

Das einzige Product, welches — in Folge der Säurewirkung (s. oben) — neben Nitrosobenzol auftritt, ist Azobenzol; aber auch dieses in so geringer Menge, dass es nur durch den Geruch wahrnehmbar war. Möglicherweise entstehen zugleich Spuren von *p*-Amidophenol.

Auch andere Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Sublimat, Kupferchlorid, Fehling'sche Lösung, Silbernitrat, Salpetersäure, salpetrige Säure, Chlorkalk etc.) führen Phenylhydroxylamin in Nitrosobenzol über.

Mit der weiteren Untersuchung des  $\beta$ -Phenylhydroxylamins bin ich beschäftigt. So wurde bereits — durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Benzaldehyd oder durch Stehenlassen der alkoholischen Lösungen — eine in prachtvollen, glasglänzenden, stark lichtbrechenden Prismen krystallisierende Benzylidenverbindung (Schmp. 108.5 bis 109°) erhalten, welche Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen reducirt.

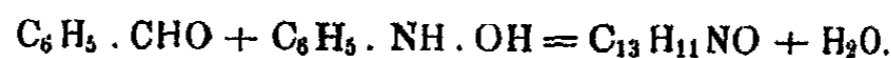
Die Analyse und Moleculargewichtsbestimmung führte zur Formel  $C_{13}H_{11}NO$ :

Analyse: Ber. Proc.: C 79.19, H 5.58, N 7.11.  
Gef. 79.08, 79.31, 5.94, 5.79, 7.16, 7.30.

Moleculargewicht (in siedend. Chloroform):

Analyse: Ber. Proc.: 197.  
Gef. » 200, 198, 200.

und daher zur Bildungsgleichung:



Vermuthlich liegt hier ein Structuranalogon des Azoxybenzols von der Formel  $C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot C_6H_5$  vor; damit stimmt die That-

O

sache, dass die Substanz durch Mineralsäuren in Benzaldehyd und *p*-Amidophenol zerlegt wird, welches letzteres offenbar als Umlagerungsproduct primär entstandenen Phenylhydroxylamins auftritt. In der That beobachtet man Benzaldehyd und Phenylhydroxylamin als Spaltungsproducte, wenn man die Benzaldehydverbindung in der Kälte mit alkoholisch-wässriger Schwefelsäure kurze Zeit in Berührung lässt.

Eine genauere Untersuchung (Ueberführung in Benzylidenanilin oder dergl.) wird wohl die sichere Entscheidung bringen.

Bei dieser Arbeit liess mir Hr. Dr. Berlé seine werthvolle, ebenso verständnissvolle wie geschickte Hülfe mit unermüdlicher Hingebung angedeihen; ich spreche ihm dafür auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus.

Zürich, Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

#### 294. M. Jaffé: Ueber das Benzidinsenföl.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Aus der Klasse der Disenföle wurden zuerst durch Billeter<sup>1)</sup> verschiedene Körper näher untersucht. Er erhielt solche zunächst durch Einwirkung von Salzsäure auf Harnstoffe vom Typus  $C_6H_5X \begin{matrix} \text{NH CS NH X} \\ \text{NH CS NH X} \end{matrix}$ , welche durch Addition zweier Moleküle eines einfachen Senföls an Diamine entstehen (wie schon vor ihm Lussy<sup>2)</sup>); später durch Anwendung der Rathke'schen Reaction, d. h. durch Einwirkung von Thiophosgen auf Diamine.

Die Ausbeute war sehr gering; am schlechtesten bei den *o*-Diaminen.

Das vom Benzidin derivirende Disenföl wurde schon früh, aber bisher ohne Resultat darzustellen versucht, zuerst von Strakosch<sup>3)</sup> aus Diphenylsulfoharnstoff mittels Salzsäure und Phosphorsäureanhydrid.

Später hoffte auch Fues<sup>4)</sup> dasselbe zu erhalten durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Benzidin, indem er die Bedingungen der Reaction auf das Mannigfachste variierte; jedoch ohne Erfolg.

Durch Einwirkung von Thiophosgen auf Benzidin erhielt ich das erwartete Senföl beim Erhitzen unter Druck.<sup>5)</sup>

Am besten digerirt man trockenes Benzidin (13 g) mit einem geringen Ueberschuss von reinem Thiophosgen (8 g) bei 180° durch zwei Stunden. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt die Hälfte der theoretischen.

Das aus Benzol umkrystallisirte Benzidindisensenföl besteht aus stark lichtbrechenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 203°; es ist

<sup>1)</sup> Billeter, diese Berichte 21, 102.    <sup>2)</sup> Lussy, diese Berichte 8, 669.

<sup>3)</sup> Strakosch, diese Berichte 5, 240.

<sup>4)</sup> Fues, Inaugural-Dissertation. Berlin 1885.

<sup>5)</sup> Jaffé, Ueber die Einwirkung von Thiophosgen auf Benzidin und Aethyldiamin. Inaugural-Dissertation. Basel 1894.

in Benzol nur in der Wärme leicht, in Aether schwer löslich. Alkohol nimmt es gar nicht auf.

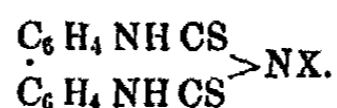
Analyse: Ber. für  $\text{SCN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NCS}$ .

Procente: C 62.7, H 3.25, N 10.41, S 23.9.

Gef. » » 62.7, » 3.62, » 10.4, » 23.8.

Bei der Einwirkung primärer Amine auf Benzidinsenföl entstehen, wie vorauszusehen, Gemenge aus Harnstoffen mit einem und mit zwei Molekülen der angewandten Base<sup>1)</sup>. Die zweite Art Harnstoffe überwiegt bei Weitem, auch dann, wenn die gerade zur Bildung des einfachen Additionsproductes genügenden Mengenverhältnisse eingehalten werden.

Die mit einem Molekül Amin entstehenden Derivate enthalten keine freie Senfölggruppe NCS. Man muss daher die Formel derartiger Harnstoffe folgendermaassen annehmen:

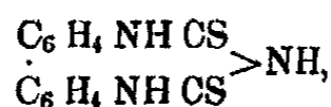


Die mit Ammoniak und primären Aminen erhaltenen Harnstoffe des Benzidinsenföls (einschliesslich der Derivate der Amido-benzoësäuren) sind fast durchweg amorphe, sehr schwer lösliche Pulver, die bei 300° noch nicht schmelzen.

Dagegen sind die mit secundären Aminen entstehenden Harnstoffe gut krystallisirbare Körper mit niedrigerem Schmelzpunkt.

Beide Gruppen zeigen in auffälliger Weise die Erscheinung, ihren Zustand in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse leicht zu verändern, wie dies bei den einzelnen Verbindungen näher angegeben ist. Dieses Verhalten beruht vielleicht auf Polymerisation. Eine Entscheidung darüber ist schwer zu treffen, weil die Unlöslichkeit der Körper die Bestimmung der Moleculargrösse meistens verhinderte.

Benzidinsenföl in Benzol gelöst verbindet sich beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak nur zum geringen Theil mit einem Molekül desselben. Der entstehende Körper ist



da die Formel  $\text{NH}_2\text{CSNH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NCS}$ , wie schon im allgemeinen Theil erörtert, ausgeschlossen ist. Löslich in sehr viel heissem Benzol, beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schüppchen ausfallend, bei 300° noch ungeschmolzen.

<sup>1)</sup> Mit secundären Aminen entstehen nur die doppelten Additionsproducte wie aus der Formel der einfachen Additionsproducte der primären Amine leicht erklärlich ist.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}N_3S_2$ .

Procente: N 14.7.

Gef. » » 14.5, 14.98.

Mittel: N 14.75.

Zum grössten Theil entsteht der doppelte Harnstoff. Rein ist derselbe leicht zu erhalten durch Erhitzen von Benzidinsenföl im Rohr auf  $120^{\circ}$  mit überschüssigem alkohol. Ammoniak. Der Körper löste sich nur in heissem Nitrobenzol.

Analyse: Ber. für  $NH_2CSNH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NHCSNH_2$ .

Procente: N 18.5.

Gef. » » 18.3.

Diphenylendiisopropylthioharnstoff aus Benzidinsenföl und Isopropylamin in Benzollösung durch Erhitzen auf dem Wasserbade erhältlich. Amorphes weisses Pulver; nur in viel heissem Eisessig löslich; bei  $300^{\circ}$  noch nicht schmelzbar.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{26}N_4S_2$ .

Procente: N 14.5.

Gef. » » 14.25.

Eine krystallinische Modification desselben Körpers bildete sich bei längerem Stehen der ursprünglichen filtrirten Benzollösung. Nadeln vom Schmp.  $170^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{26}N_4S_2$ .

Procente: S 17.4.

Gef. » » 17.14.

Diphenylendiamyldithioharnstoff, aus Amylamin in Benzollösung gewonnen; unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol. Umkrystallisirbar aus Amylalkohol. Weisses kreideartiges Pulver. Bei  $300^{\circ}$  noch nicht schmelzbar.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{34}N_4S_2$ .

Procente: S 14.5.

Gef. » » 14.4.

Aus der abfiltrirten Benzollösung krystallisirten beim Stehen geringe Mengen des

Diphenylemonomyldithioharnstoffs,

Schmp.  $148^{\circ}$  (unscharf).

Analyse: Ber. für  $\begin{matrix} C_6H_4NHCS \\ C_6H_4NHCS \end{matrix} > N(C_6H_{11})$ .

Procente: S 18.

Gef. » » 18.

Diphenylendi-*o*-tolylidithioharnstoff, aus *o*-Toluidin und Benzidinsenföl in Benzollösung. In grösseren Mengen Benzol löslich und aus der Lösung nur mittels Ligroin gallertartig fällbar. Wird durch öfteres Erhitzen seiner Lösung ganz unlöslich. Unschmelzbar bei  $300^{\circ}$ .



Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{26}N_4S_2$ .

Procente: S 13.4.

Gef. » » 13.3.

Ganz ähnlich verhält sich der

**Diphenylendiphenyldithioharnstoff.**

Derselbe ist bereits von Schiff<sup>1)</sup> aus Phenylsenföl und Benzidin gewonnen worden und als ein so gut wie unlöslicher Körper beschrieben. Er existirt jedoch auch, wie erwähnt, in einer colloidalen, in Benzol löslichen Modification.

Mit Phenylhydrazin entsteht in grösster Menge das einfache Thiosemicarbazid. Aus Benzol umkrystallisirbar. Dünne schimmernde Blättchen. Schmp. 220—230° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4 \cdot NHCS \cdot NC_6H_5$ <sup>2)</sup>  
 $C_6H_4 \cdot NHCS \cdot NH$

Procente: N 14.85.

Gef. » » 15.

Das doppelte Semicarbazid wurde ebenfalls erhalten, durch Zugabe der Lösung des Senföls in Benzol unter Erwärmen zur Lösung des Phenylhydrazins. Ein fast unlösliches, unschmelzbares, kreideartiges Pulver.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{24}N_6S_2$ .

Procente: S 13.1, N 17.2.

Gef. » » 12.7, » 17.2.

**Diphenylentetraisobutyldithioharnstoff (unsymm.),**



aus Senföl und Diisobutylamin beim Erwärmen in Benzollösung. Weisse Nüdelchen aus Alkohol. Schmp. 185°.

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{46}N_4S_2$ .

Procente: S 12.1.

Gef. » » 11.8.

**Diphenylentetraamylidithioharnstoff.**

Weisse Nadeln, in Benzol und Alkohol leicht löslich. Schmp. 162°.

Analyse: Ber. für  $C_{34}H_{54}N_4S_2$ .

Procente: S 11.

Gef. » » 11.1.

Derselbe Harnstoff wurde auch in einer glatt bei 123° schmelzenden Modification erhalten.

<sup>1)</sup> Schiff, diese Berichte 11. 833.

<sup>2)</sup> Dass Phenylhydrazin so leicht das einfache Additionsproduct bildet, ganz im Gegensatz zu den anderen secundären Aminen, erklärt sich aus der Anwesenheit einer freien  $NH_2$ -Gruppe, welche, wie aus der obigen Formel ersichtlich, auf die zweite Senfölgruppe einwirkt.

Diphenylendimethyldiphenyldithioharnstoff,  
aus Senföl und Methylanilin. Aus Benzol nur durch Ligroin in  
Krystallnadeln erhältlich.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{26}N_4S_2$ .

Procente: S 13.3.

Gef. » » 13.4.

Diphenylendipiperidyldithioharnstoff.

Feine, weisse Nadeln aus Alkohol. Schmp. 214—215°.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{30}N_4S_2$ .

Procente: N 11.78.

Gef. » » 12.79.

Auch dieser Harnstoff wird bei längerem Erhitzen in Benzol-  
lösung unlöslich und unschmelzbar.

Berlin, Dr. Kuhn's chemisches Laboratorium.

Berichtigungen:

Jahrgang 27, Heft 9, S. 1302, Z. 12 v. u. und S. 1303, Z. 8 v. o. liess:  
»156°« statt »186°«.

Jahrgang 27, Heft 9, S. 1303, Z. 10—11 v. o. sind die Analysenzahlen fol-  
gendermaassen umzustellen:

C 80.70,	H 6.4,	N 8.18,
» 80.88,	» 6.73,	» 8.09.



## Inhaltsangabe zu No. 12.

	Seite		Seite
Sitzung vom 25. Juni 1894 . . .	1563	314. Ciamician, G. u. Silber, P., Ueber das Maclurin und Phloretin . . . . .	1627
Mittheilungen:		315. Krüger, M., Ueber die Be- stimmung des Stickstoffs in Nitraten, Nitro- und Nitroso- verbindungen auf nassem Weg . . . . .	1633
295. Pawlewski, Br., Zur Re- duction des Paradinitrodiazo- amidobenzols . . . . .	1565	316. Lepsius, B., Zur Esterbildung aromatischer Säuren . . . . .	1636
296. Hill, H. B. und Sawyer, H. E., Dehydroschleimsäure aus $\beta$ -Methylbrenzschleimsäure . . . . .	1569	317. Wagner, G., Zur Oxydation cyclischer Verbindungen . . . . .	1636
297. Carlson, M., Säuren aus dem Dicyanhydrin des Benzoyl- acetons . . . . .	1571	318. Werner, A., Ueber Dinitro- phenyläther von Oximen . . . . .	1654
298. Massot, Wilh., Condensation von Methyl-Aethyl-Keton mit Malonsäure . . . . .	1574	319. Ruhemann, S., Ueber die Isopyrazolone . . . . .	1658
299. Kitzing, J., Neue Darstel- lungsweise der $\alpha_1, \alpha_2$ -Dimeth- yladipinsäuren . . . . .	1578	320. Jaffé, M. und Kühn, B., Einwirkung von Thiophosgen auf Aethylendiamin . . . . .	1663
300. Meyer, Victor und Sudbo- rough, J. J., Das Gesetz der Esterbildung aromatischer Säuren . . . . .	1580	321. Lomnitz, E., Ueber das Tri- methyl-trimethyltrisulfon . . . . .	1667
301. Hartmann, Chr. und Meyer, V., Ueber die Jodonumbasen . . . . .	1592	322. Pechmann, H. v., Studien über gemischte Formazyl- verbindungen . . . . .	1679
302. —, Ueber die Darstel- lung der Jodbenzoesäure . . . . .	1600	323. — und Runge, P., Ueber Spaltungsproducte der Form- azylverbindungen . . . . .	1693
303. Meyer, V., Notizen über Aethylnitrosäure und Nitro- methan . . . . .	1600	324. —, Ueber Eigenschaften und Spaltung isomerer Amidine . . . . .	1699
304. Gützig, Chr., Ueber die Bil- dung von Chlorhydrinestern im Allgemeinen und einen neuen Dichlorhydrinester der Anissäure . . . . .	1602	325. Hantzsch, A., Ueber Stereo- isomerie bei Diazverbindun- gen und die Natur der »Iso- diazokörper« . . . . .	1702
305. Vorländer, D., Anilin und Isodibrombernsteinsäureester . . . . .	1604	326. —, Ueber stereoisomere Salze der Benzoldiazosulfonsäure . . . . .	1726
306. Baur, Albert, Ueber die Nebenproducte, welche bei der Darstellung des Butyl- toluols auftreten . . . . .	1606	327. —, Zur Constitution der Di- azobenzolsäure . . . . .	1729
307. —, Ueber die Nitroproducte des Butylbenzols . . . . .	1610	328. Maull, C., Ueber ein neues Schüttelwerk . . . . .	1732
308. —, Ueber das Aethylbutyl- benzol . . . . .	1611	329. Auwers, K. und Beger, C., Anwendung der Friedel- Crafts'schen Reaction auf Thiophenoläther . . . . .	1733
309. —, Ueber die Phenole des Butyltoluols u. dessen Aether . . . . .	1614	330. — und Bredt, Titus V., Ueber Dithienyle . . . . .	1741
310. —, Beiträge zur Kenntnis des bromirten Butyltoluols . . . . .	1619	331. Kraft, F. und Stern, A., Ueber das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser. I. . . . .	1747
311. —, Ueber das Butylnaphtalin . . . . .	1623	332. — —, Ueber das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser. II. . . . .	1755
312. —, Berichtigung . . . . .	1624		
313. Schmidt, F. W., Ueber die quantitative Bestimmung des Nickels vermittelt ammoni- akalischem Quecksilbercyanid . . . . .	1624		

Seite		Seite	
333.	<b>Kraft, F. und Lyons, R. E.</b> , Ueber Diphenylselenid und einige Derivate desselben . . . 1761	337.	<b>Engler, C. u. Kronstein, A.</b> , Ueber Conhydrin und Pseudoconhydrin . . . 1779
334.	— —, Ueber Diphenyltellurid und ein Verfahren zur Darstellung von Sulfiden, Seleniden und Telluriden . . . 1768	338.	—, Zur Kenntniss der Ester und Amide der Pyridincarbon-säuren . . . 1784
335.	<b>Freund, M.</b> , Ueber Dithio-urazol und Derivate desselben 1774	339.	<b>Willgerodt, C.</b> , Ueber Jo-doso- und Jodverbindungen des <i>p</i> -Dijodbenzols . . . 1790
336.	<b>Engler, C. und Bauer, F. W.</b> , Die Reductionsproducte des $\alpha$ -Methylpyridylketons		

**Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.**

Auwers, K. 1738. 1741.	Hill, H. B. 1669.	Pawlewski, Br. 1665.
Bauer, F. W. 1775.	Jaffé, M. 1668.	Pechmann, H. v. 1679.
Baur, A. 1606. 1610. 1611.	Kitzing, J. 1578.	1698. 1699.
1614. 1619. 1623. 1624.	Kraft, F. 1747. 1755.	Ruhemann, S. 1658.
Beger, C. 1733.	1761. 1768.	Runge, P. 1698.
Bredt, T. V. 1741.	Kronstein, A. 1779.	Sawyer, H. E. 1569.
Carlson, M. 1571.	Krüger, M. 1688.	Schmidt, F. W. 1624.
Cianician, G. 1627.	Kühn, B. 1663.	Silber, P. 1627.
Engler, C. 1775. 1779.	Lepsius, B. 1635.	Stern, A. 1747. 1755.
1784.	Lomnitz, E. 1667.	Sudborough, J. J. 1580.
Freund, M. 1774.	Lyons, R. E. 1761. 1768.	Vorländer, D. 1604.
Göttig, Chr. 1602.	Massot, Wilh. 1574.	Wagner, G. 1636.
Hantzsch, A. 1702. 1726.	Mauil, C. 1782.	Werner, A. 1654.
1729.	Meyer, V. 1580. 1592.	Willgerodt, C. 1790.
Hartmann, Ch. 1592. 1600.	1600. 1777.	

**Referate.**

Seite		Seite	
<b>Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.</b>			
Fabinyi, R., Ueber eigenthümliche Isomerie-Erscheinungen . . . 453	Bakker, G., Zur Theorie der Flüssigkeiten und Gase . . . 456	Auwers, K., Ueber kryoskopische Moleculargewichtsbestimmungen in Benzol . . . 466	Binz, A., Ueber das optische Drehungsvermögen homologer und isomerer Terpenderivate . . . 456
Retgers, J. W., Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus. VIII. 454	Jones, H. C., Ueber die Bestimmung des Gefrierpunktes von verdünnten Lösungen einiger Säuren, Alkalien, Salze und organischer Verbindungen . . . 455	Laar, J. J. van, Ueber die Dissoziationsconstante des Wassers und der Cyanwasserstoffsäure . . . 457	Cain, J. C., Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Aethylalkohol . . . 457
Fock, A., Zur Kenntniss der Löslichkeit von Mischkrystallen . . . 455	Nickel, E., Ueber graphochemisches Rechnen. VI. . . . . 455	Nasini, Mittheilungen des physikalisch-chemischen Instituts zu Padua. II. . . . . 458	

	Seite		Seite
Nasini, IX. Ueber die Molecularrefraction für Strahlen von unendlich grosser Wellenlänge . . . . .	458	Vogel, E., Die Atomgewichtsbestimmungen von Stas . . . . .	462
Carrara, G., X. Ueber einige isomere Thetine . . . . .	458	Phillips, F. C., Untersuchungen über die Oxydationserscheinungen und die chemischen Eigenschaften der Gase . . . . .	462
Ghira, A., XI. Ueber die Atomrefraction des Bors . . . . .	458	Bach, A., Ueber die Entstehung des in der Luft und in atmosphärischen Niederschlägen vorkommenden Wasserstoffperoxyds . . . . .	463
Carrara, G., XII. Einfluss der Halogene auf den optischen Werth der doppelten Kohlenstoffbindung	458	<b>Organische Chemie.</b>	
Ghirz, A., XIII. Ueber das Molecularvolumen einiger Borverbindungen . . . . .	458	Forcrand, de, Ueber den chemischen Charakter und die Constitution der Acetessigsäureäthylester . . . . .	463
Carrara, G., XIV. Ueber das polymere Thiophosgen . . . . .	458	Oechsner de Coninck, Vergleichende Untersuchung der isomeren Nitrobenzoesäuren . . . . .	463
Zecchini, F., XV. Ueber einen bemerkenswerthen Fall von anormaler Vermehrung im Brechungsvermögen der phenylirten Basen . . . . .	458	Berthelot, Untersuchungen über Trimethylen und Propylen und eine neue Klasse von Kohlenwasserstoffen; dynamische Isomerie	464
Kohlrausch, F., Ueber Lösungen von Natrium-Silicaten; insbesondere auch über einen Einfluss der Zeit auf deren Constitution . . . . .	458	Barbier, Ph. u. Bouveault, L., Ueber das Geraniol aus Andropogon Schoenanthus . . . . .	464
Lewes, V. B., Die Einwirkung von Hitze auf Aethylen . . . . .	458	Perkin, W. H. jun. u. Révay, G., Synthese des Indens, des Hydrindens und einiger Derivate . . . . .	465
Ferratini, A. und Garelli, F., Ueber den Einfluss der chemischen Constitution organischer Stoffe auf ihre Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden, mitgetheilt von G. Ciamician . . . . .	459	Plimpton, R. T. und Travers, M. W., Ueber Metallderivate des Acetylen. I. Quecksilberacetylid	466
Kahlbaum, G. W. A., Studien über Dampfspannungsmessungen . . . . .	459	Kipping, St., Die Bildung des Kohlenwasserstoffs Truxen aus Phenylpropionsäure und aus Hydrindon . . . . .	466
Bodenstein, M., Ueber die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze . . . . .	459	Hooker, S. und Carnell, W., Umwandlung von ortho- in para- und von para- in ortho-Chinonderivate. I. Die Condensation von Aldehyden mit $\beta$ -Hydroxy- $\alpha$ -naphthochinon . . . . .	467
Marchis, L., Ueber die Dampfdrucke von Lösungen . . . . .	460	— u. Walsh, J. G., Umwandlung der ortho- in para- und der para- in ortho-Chinonderivate. II. Dinaphtyldichinon . . . . .	467
Lea, C., Eine neue Methode zur Bestimmung der relativen Affinitäten gewisser Säuren . . . . .	460	Tilden, W. u. Forster, M., Ueber die Einwirkung des Nitrosylchlorids auf ungesättigte Verbindungen . . . . .	467
Bakker, G., Thermodynamische Betrachtungen über Moleculardruck . . . . .	460	Konowalow, M., Ueber die nitrirnde Einwirkung der Salpetersäure auf den Charakter gesättigter Verbindungen besitzende Kohlenwasserstoffe . . . . .	468
Braun, F., Ueber die continuirliche Elektricitätsleitung durch Gase . . . . .	460	Le Bel, A., Studien über die Spaltung nicht gesättigter Körper . . . . .	469
Blanc, M. Le, Primäre oder secundäre elektrolytische Wasserzersetzung . . . . .	460		
Villard, P., Ueber die physikalischen Eigenschaften des Stickoxyduls . . . . .	461		
Vignon, L., Ueber die Haltbarkeit verdünnter Sublimatlösungen	462		
Read, A. A., Ueber das Verhalten der beständigeren Oxyde bei hohen Temperaturen . . . . .	462		
Bailey, G. H., Die Beständigkeit der Oxyde in ihrer Beziehung zum periodischen Gesetz . . . . .	462		

Seite		Seite	
	<b>Physiologische Chemie.</b>		
Lepercq, G., Darstellung des Nitrosopropionsäureäthylesters . . .	470	Girard, A., Untersuchungen über die Steigerung der Ernten durch Einführung grosser Mengen von Schwefelkohlenstoff in den Boden . . .	472
—, Reaction des brompropionsauren Methylesters mit Natriumnitrit . . .	470	Richet, Ch., Ueber die Bildung des Harnstoffs in der Leber nach dem Tode . . .	472
Bouveault, L. u. Rousset, L., Darstellung des Valeriansäurealdehyds . . .	470	Béchamp, A., Gibt es eine Eiweissverdauung ohne Eiweissfermente? . . .	472
Hanriot, M. u. Richet, Ch., Ueber die Chloralose . . .	471		
Rousset, L., Ueber Paradimethylamidobenzylalkohol . . .	471	<b>Analytische Chemie.</b>	
—, Ueber <i>p</i> -Amidoacetophenon und denselben Amidophenyläthylalkohol . . .	471	Villiers, A. und Fayolle, M., Zum Nachweis der Salzsäure . . .	473
Linebarger, C. E., Die Benzoylhalogenamide . . .	472	Varenne, E., Neuer Apparat zur fractionirten Destillation . . .	473

### Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Auwers, K. 456.	Garelli, F. 459.	Oechsner de Coninck. 463.
Bach, A. 463.	Ghira, A. 458.	Perkin, W. H. jun. 465.
Bailey, G. H. 462.	Girard, A. 472.	Phillips, F. C. 462.
Bakker, G. 456. 460.	Hanriot, M. 471.	Plimpton, R. T. 466.
Barbier, Ph. 464.	Hooker, S. 467.	Read, A. A. 462.
Béchamp, A. 472.	Jones, H. C. 455.	Retgers, J. W. 454.
Berthelot, 464.	Kahlbaum, G. W. A. 459.	Révay, G. 465.
Binz, A. 456.	Kohlrausch, F. 458.	Richet, Ch. 471. 472.
Bodenstein, M. 459.	Konowalow, M. 468.	Rousset, L. 470. 471.
Bouveault, L. 464. 470.	Kipping, St. 466.	Tilden, W. 467.
Braun, F. 460.	Laar, J. J. van 457.	Travers, M. W. 466.
Cain, J. C. 457.	Lea, C. 460.	Varenne, E. 478.
Carnell, W. 467.	Le Bel, A. 469.	Vignon, L. 462.
Carrara, G. 458.	Le Blanc, M. 460.	Villard, P. 461.
Fabinyi, R. 453.	Lepercq, G., 470.	Villiers, A. 473.
Fayelle, M. 473.	Lewes, V. B. 458.	Vogel, E. 462.
Ferratini, A. 459.	Linebarger, C. E. 472.	Walsh, J. G. 467.
Fock, A. 455.	Marchis, L. 460.	Zecchini, F. 458.
Forcrand, de. 468.	Nasini, 458.	
Forster, M. 467.	Nickel, E. 455.	

### Bericht über Patente.

Seite		Seite	
Novák J., in Brünn. Verfahren, Sulfocelluloseauge zum Einlaupfen in Vacuum- oder Mehrkörperapparaten geeignet zu machen. (D. P. 74030/1893) . . .	474	fahren zur Darstellung desselben. (D. P. 74087/1892) . . .	474
Fanta, F., in London. Manganatmasse zur Sauerstoffgewinnung aus atmosphärischer Luft und Ver-		Kreienzen, A. F. W., in Ottensen. Elektrischer Schmelztiegel. (D. P. 73582/1893) . . .	474
		Saniter, E. H., in Wigan (Lancaster, England). Verfahren zur Reinigung des Eisens und Stahls von Schwefel. (D. P. 73782/1892) . . .	475

	Seite		Seite
Fleitmann, R., in Schwerte. Darstellung von walz- und schmiedbarem Flussnickel und dessen Legierungen. (D. P. 78428/1892)	475	Waller, E., in New-York. Verfahren zur Darstellung von Bleiweiss. (D. P. 74182/1898)	476
Vortmann, G., in Wien u. Spitzer, in Budapest. Verfahren zur Gewinnung von Zinn. (D. P. 78826/1898)	476	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brünig, in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Nitrooxyanthrachinon. (D. P. 78860/1898)	480
Thofehrn, H., in Paris. Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen von Metall. (D. P. 78568/1898)	476	Badische Anilin- und Sodafabrik, in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Ueberführung dialkylierter Rhodamine in höheralkylierte Farbstoffe. (D. P. 78850/1892)	480
Jacobson, J., in Boston, (Massachusetts, V. St. A.) Verfahren zur Herstellung von Metallspiegeln. (D. P. 78825/1898)	476	Kalle & Co., in Biebrich a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Diazofarbstoffen mit der $\alpha_1 \alpha_2$ -Diazonaphthalin- $\beta_4$ -sulfosäuregruppe in Mittelstellung. (D. P. 78901/1891)	480
Grüne, W., sen., in Berlin. Verfahren zum Decoriren von Aluminium. (D. P. 78588/1898)	476	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Alizarincyanin-Reihe. (D. P. 78942/1892)	480
Deutsche Solvay-Werke in Bornburg. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak, Chlor und Salzsäure aus Chlorammonium. (D. P. 78716/1898)	476	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brünig, in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Dinitrodioxydiphenylmethan und Dinitrodithoxydiphenylmethan. (D. P. 78946/1898)	481
Drescher, H., in Dresden. Herstellung hohler Obelisken und Pyramiden aus farbigen Glasflüssen durch Giessen in Formen. (D. P. 78558/1898)	477	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brünig, in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Dinitrodioxydiphenylmethan und von Dinitrodithoxydiphenylmethan. (D. P. 78951/1898)	481
Havaux, L., in St. Ghislain (Belgien). Apparat zum Schneiden von Glasröhren oder Hohlgläsern auf elektrischem Wege. (D. P. 78527/1898)	477	Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, in Paris. Verfahren zur Darstellung einer bei der Oxydation Anthrachinon- $\beta$ -sulfosäure liefernden Anthracendisulfosäure. (D. P. 78961/1898)	481
Stroschein, J. E., in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer Lösung von citronensaurem und schwefelsaurem Natron aus Citronensaft. (D. P. 78898/1898)	478	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brünig, in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe. (D. P. 74014/1898)	482
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brünig, in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Jodderivaten des Succinimids und substituierter Succinimide. (D. P. 74017/1898)	478	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden secundären Diazofarbstoffen. (D. P. 74059/1891)	482
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brünig, in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von coffeinsulfosauren Salzen. (D. P. 74045/1898)	479	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden secundären Diazofarbstoffen. (D. P. 74060/1892)	482
George, A., in Berlin. Künstlicher Brennstoff. (D. P. 74194/1898)	479		
Schicht, G., in Aussig a/Elbe. Herstellung von festen Kali- und Kalinatronseifen. (D. P. 78602/1892)	479		
Axt, Ch., in Trier. Vorrichtung zum Bemustern von Kerzen. (D. P. 78616/1898)	479		



### Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Axt, Ch. 479.	Lucius & Brüning 478.	Schicht, G. 479.
Badische Anilin- u. Soda- fabrik 480.	479.480.481.482.	Société anonyme des ma- tières colorantes et pro- duits chimiques de St.
Deutsche Solvay-Werke 476.	Fleitmann, R. 475.	Denis 481.
Dr. scher, H. 477.	George, A. 479.	Spitzer 476.
Fanta, F. 474	Grüne W. sen., 476.	Stroschein, J.E. 478.
Farbenfabriken vorm. Fr.	Havaux, L. 477.	Thofehn, H. 476.
Bayer & Co. 480.	Jacobson, J. 476.	Vortmann, G. 476.
482.	Kalle & Co. 480.	Waller, E. 479.
Farbwerke vorm. Meister.	Kreusen, A. F. W. 474.	
	Novák, J. 474.	
	Saniter, E. H. 475.	

## Sitzung vom 25. Juni 1894.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung mit der Trauermeldung, dass das langjährige Mitglied der Gesellschaft

### DR. HERMANN GRÜNEBERG

am 7. Juni zu Köln im Alter von 67 Jahren verschieden ist. In ihm verliert die chemische Industrie Deutschlands einen hervorragenden Vertreter. Ursprünglich Apotheker, ging er bald nach Beendigung der Studien zur technischen Chemie über und wählte die Industrie der Kalisalze und der Kunstdünger zum besonderen Gegenstand seiner rastlosen, schöpferischen Thätigkeit. Unter seiner Führung haben die Werkstätten der Firma Vorster & Grüneberg in Kalk bei Köln und in Stassfurt einen weit über die Grenzen unseres Vaterlandes reichenden Ruf erlangt. Auch als Schriftsteller ist Grüneberg namentlich in landwirthschaftlichen Kreisen, welche er von den Vortheilen der Kunstdüngung zu überzeugen suchte, bekannt geworden.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Verstorbenen zu ehren.

Der Redacteur theilt auf Ersuchen des Hrn. S. P. Langley, Secretär der Smithsonian Institution, mit, dass der Termin zur Einreichung von Bearbeitungen der von dem genannten Institut zum Zweck der Erlangung weiterer Aufklärung über das Wesen und die Eigenschaften der atmosphärischen Luft ausgeschriebenen Preisaufgabe (Hodgkins Fund Prize) bis zum 31. December 1894 verlängert worden ist.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Neubert, Arthur, }  
Uhlmann, Karl, } Dresden;  
Uhlmann, Paul, }  
Rouffaer, H. A., Vreewyk bei Leiden;  
Neurath, Friedr., Heidelberg;  
Mackenzie, Dr. J. E., Edinburgh;

Kaehlbrandt, Friedr., } Strassburg i. E.;  
 Rufenacht, Ernst, }  
 Stock, Dr. Aug., }  
 Jordis, Dr. E., } Erlangen;  
 Fuchs, Gotthold, }  
 Lachowicz, Prof. Dr. Br., Lemberg;  
 Hoff, E., Zürich.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Büsdorf, Hans, Lindwurmstr. 29, } München (durch W.  
 Scheitlein, Emil, } Königs und  
 Ehret, Hermann, } Arcisstr. 1, } J. Thiele);  
 Lehmann, Dr. Max, Landw. Versuchs- }  
 station Pomritz, Ob.-Lausitz, } durch S. Gabriel  
 Aluhary, Jaques, Klopstockstr. 26, } und Th. Posner;  
 Berlin NW.  
 Buisson, Otto, }  
 Buss, Friedr., }  
 Flebbe, Julius, } Chem. Laborat. d. Techn. Hoch-  
 Görtz, Dr. Alphons, } schule, Darmstadt (durch W. Stae-  
 Schönherr, Hans, } del und A. Kolb);  
 Schorlemmer, Karl, }  
 Grützner, Dr. Bruno, }  
 Höhnel, Max, } pharm. Inst., Breslau (durch Th.  
 Kassner, Oscar, } Poleck und B. Fischer);  
 Braun, Richard, }  
 Klimont, Dr. J., Donaudampfschiffahrts-Gesellschaft, Ra-  
 detzkygasse, Wien III (durch J. Herzig und R. Weg-  
 scheider);  
 Elich, Dr. E., Sebastianstr. 14, Berlin (durch Joh. Pinnow  
 und G. Pistor).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

735. Sadtler, Samuel P. Handbuch der organisch-technischen Chemie.  
 Deutsche Ausgabe, bearbeitet von Julius Ephraim. I. Abthlg.  
 Leipzig 1894.

Der Vorsitzende:  
 E. Fischer.

Der Schriftführer:  
 A. Pinner.

295. Br. Pawlewski: Zur Reduction des Paradinitrodiazoamidobenzols.

(Eingegangen am 12. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die letzte Mittheilung des Hrn. Eug. Bamberger<sup>1)</sup>, dass er sich mit Reduction nitrirter Körper beschäftigen wird, veranlasst mich, meine in dieser Richtung gemachten Beobachtungen, deren Inhalt schon früher veröffentlicht wurde<sup>2)</sup>, hier kurz mitzutheilen.

Meldola und Streatfield<sup>3)</sup> haben bei der Reduction des Paradinitrodiazoamidobenzols das Hervortreten einer prächtigen Magenta-rothfärbung, die Bildung eines rothen, nicht näher untersuchten Körpers bemerkt, und erhielten als einziges Reductionsproduct nur das Paraphenylendiamin. Bei der gleichen Reduction gelang es mir, drei verschiedene Körper von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{11}N_3O_2$ ,  $C_{12}H_9N_3O$  und  $C_{18}H_{16}N_3$  zu isoliren, welche je nach den Bedingungen der Reaction entstehen. Dieselben sind als Repräsentanten der drei hypothetischen, bis jetzt unbekanntenen Körperklassen aufzufassen.

Im Folgenden will ich die zwei erstgenannten Körper besprechen.

Das Paradinitrodiazoamidobenzol erhält man am besten und am leichtesten auf folgende Weise. Man löst Paranitranilin in Aethylacetat, erwärmt nur sehr schwach und fügt zu der Lösung einen Ueberschuss von Amylnitrit zu; beim Schütteln der Masse scheidet sich sogleich ein gelber Niederschlag aus; man sammelt ihn auf dem Filter, wäscht mit Aethylacetat, Methylalkohol und trocknet aus. Dieser Niederschlag erweist sich als chemisch reines Paradinitrodiazoamidobenzol. Die Ausbeute beträgt 65—70 pCt. der theoretischen Menge. Aus dem Filtrate kann man weitere Mengen dieses Körpers isoliren, sie sind aber mehr intensiv roth und bedürfen einer Krystallisation aus Aceton, Methylalkohol oder Aethylacetat. Die hier ausgeschiedene Verbindung bildet hübsche, rubinrothe Krystalle. Arbeitet man im Kleinen, so erhält man fast theoretische Ausbeute. Dieses Verfahren ist jedem anderen vorzuziehen, indem es ein reines Product und eine ausgezeichnete Ausbeute liefert.

Nach Meldola und Streatfield schmilzt das Paradinitrodiazoamidobenzol bei  $223^{\circ}$ , welche Angabe ich als unrichtig betrachte, da mein Körper bei verschiedenen angestellten Versuchen, gelb oder rubinroth, krystallisirt oder unkrystallisirt, immer bei der constanten Temperatur von  $231^{\circ}$  schmolz. Am leichtesten löst sich dieser Körper

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1347.    <sup>2)</sup> Kosmos. Lwów 1894, 57.

<sup>3)</sup> Journ. of chem. Soc. 1886, 626.

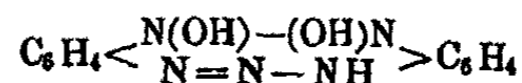
in siedendem Epichlorhydrin und scheidet sich nach dem Erkalten als citronengelbe, und nicht rubinrothe, Flocken aus, die den Schmelzpunkt von 231° zeigen. Für die Richtigkeit meiner Angabe scheinen auch die Differenzen zwischen Schmelztemperaturen der Diazoamidverbindungen und der entsprechenden Nitraniline zu sprechen:

<i>m</i> -Dinitrodiazoamidobenzol, Schmp. 194°	
<i>m</i> -Nitranilin . . . . .	110°
	Differenz . . . 84°
<i>p</i> -Dinitrodiazoamidobenzol, Schmp. 231°	
<i>p</i> -Nitranilin . . . . .	147°
	Differenz . . . 84°

Paradinitrodiazoamidobenzol reducirte ich unter verschiedenen Bedingungen:

1. Nimmt man 2 g der Verbindung, übergiesst sie mit 100 ccm absolutem Alkohol, setzt dazu 4–6 g Kalihydrat, gelöst in 200 ccm von 45 pCt. Alkohol, so beobachtet man sogleich die Entstehung einer prächtigen Magentarothfärbung. Die Masse erwärmt man 2–4 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Die ganze Masse wurde dann mit kaltem Wasser versetzt und auf dem Filter gesammelt, der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser läuft dabei fortwährend roth gefärbt ab. Man erhält nach dem Austrocknen ca. 50 pCt. eines braunen, amorphen Körpers, der bei 224–226° unter Zersetzung schmilzt. Seine Analyse ergibt folgende Zahlen:

Ber. Proc.: C 54.89, 55.06, 55.42, H 4.70, 4.06, 4.56, N 27.05, 27.64, 27.54 was beinahe der Formel  $C_{12}H_{11}N_5O_2$ , die C 56.03, H 4.28, N 27.23 pCt. erfordert, entspricht. Dem Körper würde demnach folgende Constitutionsformel



zukommen, man könnte ihn also als Paradiazoamido-diazo-dihydroxybenzol betrachten. Er ist schwer löslich, seine Lösungen in Methylalkohol, Aceton, Aethylacetat sind gelb. Die gelben Lösungen geben nach dem Zusatze von Kali- oder Natronlauge magentaroth oder kirschrothe Färbungen, die nach dem Ansäuern verschwinden.

2. Durch Anwendung des Klinger'schen<sup>1)</sup> Reductionsverfahrens erhält man denselben Körper. Man erhält dabei ein tief schwarzes Pulver, das sich in Aceton mit rother Farbe löst. Der durch das Abdampfen der abfiltrirten rothen Lösung erhaltene Rückstand wurde in Aethylacetat gelöst und mit Alkohol ausgefällt. Der ausgeschiedene

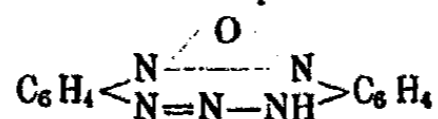
<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 865.

Körper stellt ein ziegelrothes Pulver von dem Schmelzpunkte 225 bis 227° dar, das bei der Analyse die Zahlen, die der Formel  $C_{12}H_{11}N_5O_2$  entsprechen, ergibt. Dieses ziegelrothe Pulver giebt auch gelbe Lösungen in Methylalkohol, Aethylacetat, Aceton; es ist wahrscheinlich reiner als der braun gefärbte Körper.

3. 6 g  $NO_2C_6H_4N:N.NH.C_6H_4NO_2$  wurden mit 150 ccm Alkohol von 95 pCt. begossen und mit 20 g festem Kali, gelöst in 150 ccm Alkohol von 95 pCt. gemischt. Schon in der Kälte erhält man sehr prächtige Magentarothfärbung. Die ganze Masse wurde in Kochkolben auf dem Drahtnetz mit aufsteigendem Kühler nur eine Stunde bis zum Sieden erhitzt. Die rothe Färbung geht dabei in eine dunkelviolette über. Nach dem Erkalten der Masse sammelte ich den unlöslichen Niederschlag auf dem Filter und wusch ihn mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der rothvioletten Färbung. Das erhaltene Hauptproduct stellt einen amorphen, rothbraunen Niederschlag dar, den ich noch mit Alkohol wusch und trocknete. Man erhält auf diese Weise eine Ausbeute von 15—20 pCt. der angewandten Substanz. Er ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich, nur in erheblicher Menge löst er sich in Aethylacetat, Aceton und Methylalkohol. Die Lösungen sind roth. Beim Reiben in einem Achatmörser wird der Körper elektrisch; ohne zu schmelzen zersetzt er sich bei der Temperatur 255—260° in ölige Tropfen und einen kohligen Rückstand; bei stärkerem Erhitzen auf dem Platinblech verpufft er. Der Körper ist schwer verbrennlich. Die Analyse ergab:

Ber. Procente: C 59.87, 59.80, H 4.24, 4.23, N 29.49, 29.80,

was ziemlich gut mit der Formel  $C_{12}H_9N_5O$  stimmt. Aller Wahrscheinlichkeit nach kommt dem Körper die Constitution



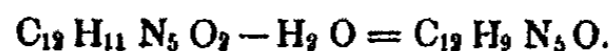
zu und man kann ihn als Paradiazoamidoazoxybenzol, als ersten Repräsentanten der unbekannteren ganzen Körperklasse betrachten.

4. Denselben Körper kann man auch auf andere Weise erhalten; man übergießt 5 g der Diazoamidoverbindung mit einem Ueberschuss von Methylalkohol, giebt dazu 10 g festes Kali und erwärmt auf dem Wasserbade nur eine Stunde lang, sammelt den Niederschlag auf dem Filter, wäscht mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Rothfärbung des Filtrates und trocknet das Product, das eine innige Mischung eines schwarzen Pulvers mit einem grüngelben Körper darstellt. Diese Substanz wurde einige Male mit 95 procentigem Alkohol ausgekocht und auf dem Filter gesammelt; das alkoholische Filtrat ist dunkelroth; man erhält auf diese Weise ca. 3 g unreinen grüngelben Körper. Derselbe wurde mit Aethylacetat ausgekocht und auf dem Filter gesammelt. Aus dem Filtrate erhält man

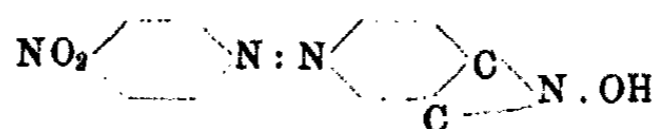
durch Ausfällen mit Alkohol und nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation Par diazoamidoazoxybenzol,  $C_{12}H_9N_5O$ , in Form eines kupferrothen, amorphen Pulvers, das hier reiner ist, als der sub 3) erhaltene Körper. Die Ausbeute beträgt nur ca. 10 pCt. der angewandten Substanz.

5. Wirkt man auf den Körper  $C_{12}H_{11}N_5O_2$  mit stärkerem alkoholischem Kali einige Stunden lang ein, so erhält man nach dem Auswaschen einen rothbraunen Körper, der sich mit rother Farbe löst und dessen Zusammensetzung sich der Formel  $C_{12}H_9N_5O$  nähert.

Die Umwandlung des einen in den anderen Körper beruht nur auf der Wasserentziehung



Ich mache hier darauf aufmerksam, dass Janovsky<sup>1)</sup> bei der Reduction des Paradinitroazobenzols einen Körper erhielt, dem er die Constitution



zuschreibt und den er als Nitroazobenzolnitrolsäure bezeichnet. Janovsky nimmt auch die Existenz eines zweiten analogen Körpers von der Zusammensetzung einer Azodinitrolsäure an, den er jedoch in reinem Zustande nicht isolirte und nicht näher untersucht hat. Die N-Bindungen mit den 2 C-Atomen in Janovsky's Nitrolsäuren kommen mir unwahrscheinlich vor. Für die Richtigkeit meiner Constitutionsformel des Körpers  $C_{12}H_{11}N_5O_2$  spricht sowohl die Existenz eines zweiten Körpers  $C_{12}H_9N_5O$  als auch seine directe Ueberführbarkeit in den Körper  $C_{12}H_9N_5O$  durch blosse Wasserentziehung. Es ist möglich, dass die genannten Nitrolsäuren die entsprechenden Hydroxylamine (Bamberger's Reductionsproducte) darstellen, während meinen Reductionsproducten eine ganz andere Constitution zukommt.

Meine Untersuchungen über noch einen anderen, ganz unerwarteten Reductionsverlauf beim Para- und Meta-Dinitrodiazoamidobenzol hoffe ich nächstens mittheilen zu können.

Lemberg. Chem.-techn. Laboratorium der k. k. Technischen Hochschule.

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie 1885, 160 und 455.

296. H. B. Hill und H. E. Sawyer: Dehydroschleimsäure aus  $\delta$ -Methylbrenzschleimsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 18. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Obwohl die  $\delta$ -Stellung der Methylgruppe der Methylbrenzschleimsäure und somit auch ihre nähere Beziehung zur Dehydroschleimsäure schon hinlänglich festgestellt worden ist, so schien es uns doch wünschenswerth, die directe Umwandlung jener Säure in diese zu bewirken. Da die Methylbrenzschleimsäure, sowie auch die von W. L. Jennings<sup>1)</sup> und dem Einen von uns dargestellten  $\omega$ -Oxymethylbrenzschleimsäure durch die üblichen Oxydationsmittel unter Sprengung des Furfuranringes angegriffen wurde, so stellten wir zunächst die entsprechende Aldehydsäure dar, welche sich jedenfalls auf glatte Weise oxydiren lassen musste. Die zur Bildung dieser Aldehydsäure erforderliche  $\omega$ -Dibrommethylbrenzschleimsäure versuchten wir durch Einwirkung von Brom auf die  $\omega$ -Brommethylbrenzschleimsäure bei höherer Temperatur darzustellen und erhielten, wenn auch nur in kleiner Menge, eine in dünnen Täfelchen krystallisirende, bei 153° schmelzende Säure, die annähernd den richtigen Bromgehalt zeigte.

Analyse: Ber. für  $C_5H_4Br_2O_3$ .

Procente: Br 56.33.

Gef. » » 55.20.

Beim Kochen dieser Säure mit Wasser erhielten wir zwar einen das Verhalten einer Aldehydsäure zeigenden Körper, die Ausbeute an der gebromten Säure war jedoch so gering, dass wir nach einer ergiebigeren Darstellungsmethode suchen mussten. Wird das Methylbrenzschleimsäurechlorid mit etwas mehr als 2 Molekülen Brom bei 140–150° in hellem Sonnenlicht behandelt, so wird das Brom rasch unter Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen und nach beendeter Einwirkung erstarrt das dunkelgefärbte Reactionsproduct zum grössten Theil. Die gut abgepresste aus siedendem Ligroin umkrystallisirte Substanz gab bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel  $C_5H_3Br_2O_3$  stimmten. Das Chlor der ursprünglichen Verbindung ist also durch die Einwirkung des freiwerdenden Bromwasserstoffs durch Brom ersetzt worden.

Analyse: Ber. für  $C_5H_3Br_2O_3$ .

Procente: C 20.75, H 0.86, Br 69.16.

Gef. » » 21.05, » 1.13, » 68.82, 69.14.

Das  $\omega$ -Dibrommethylbrenzschleimsäurebromid bildet kleine, flache Prismen, die bei 102° schmelzen. In Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff oder heissem Ligroin ist es leicht löslich, schwerer in

<sup>1)</sup> Proc. Am. Acad. 27, 209; diese Berichte 26, Ref. 787.



kaltem Ligroin. Von heissem Wasser wird es leicht angegriffen und in die  $\delta$ -Aldehydobrenzschleimsäure übergeführt. Die wässrige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug mit Thierkohle entfärbt und die beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Substanz aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Die in schönen langen Nadeln krystallisirende Säure enthält ein Molekül Krystallwasser, welches sie langsam an der Luft, rascher über Schwefelsäure verliert.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4O_4 \cdot H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  11.39.

Gef. » » 11.00.

Ber. für  $C_6H_4O_4$ .

Procente: C 51.43, H 2.85.

Gef. » » 51.63, 51.23, » 2.97, 2.97.

Die wasserfreie Säure bildet farblose Blättchen, die bei  $205^\circ$  unter Verkohlen schmelzen. Wird sie vorsichtig erwärmt, so sublimirt sie wenigstens zum Theil unverändert, bei raschem Erhitzen dagegen wird sie unter Furfurolbildung zersetzt (Anilinacetatpapier). In Alkohol, Aether oder Wasser ist sie leicht löslich, ziemlich schwer in Chloroform. Wir haben bis jetzt keine gut krystallisirenden Salze erhalten können. In alkalischer Lösung wird sie schon an der Luft langsam oxydirt und beim Erwärmen mit Silberoxyd wird sie ziemlich glatt in die Dehydroschleimsäure übergeführt. Die beim Ansäuern der eingeeengten Lösung niederfallende Säure war in Wasser schwer, noch schwerer in Alkohol oder Aether löslich, und beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung mit Eisenchlorid schied sich die für die Dehydroschleimsäure charakteristische durchsichtige Gallerte aus. Bei vorsichtigem Erwärmen sublimirte die Säure unzersetzt, bei raschem Erhitzen dagegen lieferte sie ein bei  $128^\circ$  schmelzendes Sublimat.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4O_5$ .

Procente: C 46.15, H 2.56.

Gef. » » 45.80, » 2.81.

In Uebereinstimmung mit den Angaben von Heinzelmann<sup>1)</sup> und Seelig<sup>2)</sup> fanden wir in dem gut krystallisirenden, bei langsamer Abkühlung der gesättigten Lösung gewonnenen Barytsalz  $2\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $C_6H_2O_5Ba \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ .

Procente: Ba 40.79,  $H_2O$  13.39.

Gef. » » 40.68, » 13.37.

Ber. für  $BaC_6H_2O_5$ .

Procente: Ba 47.08.

Gef. » » 46.98.

Harvard University, Cambridge, Mass. U. S. A.

<sup>1)</sup> Ann d. Chem. 193, 188.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 12, 1084.

297. M. Carlson: Säuren aus dem Dicyanhydrin des Benzoylacetons.

(II. Mittheilung.)

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Leipzig; mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte 25, 2728) hatte ich zwei isomere Lactonsäuren beschrieben, welche aus dem Dicyanhydrin des Benzoylacetons bei der Verseifung mit wässriger Salzsäure entstehen. Durch überschüssiges Alkali wurden beide in die gleiche Phenyl-Methyl-Dioxyglutarsäure verwandelt, welche beim Erhitzen wieder die beiden Lactonsäuren nebeneinander lieferte. Die Ausbeute an diesen krystallinischen Verbindungen war stets eine sehr geringe, ihre Reindarstellung ist überdies durch die harzartige Beschaffenheit des Rohproductes bedeutend erschwert. Das rückständige Harz erwies sich als stickstoffhaltig, löste sich beim Kochen mit Kalilauge unter Ammoniakentwicklung grösstentheils auf und fiel dann beim Ansäuern der dunklen Salzlösung wieder als stickstoffhaltiges Salz aus. Beim Kochen mit Thierkohle wurde das Salz vollständig von letzterer aufgenommen und konnte weder durch Wasser noch durch Alkohol derselben entzogen werden.

Bei mannigfaltigen Versuchen, grössere Quantitäten der fassbaren Producte zu erzielen, habe ich aus dem Dicyanhydrin des Benzoylacetons zwei einbasische Säuren von der Formel  $C_{11}H_{13}O_3$  erhalten, und zwar die eine beim Zersetzen mit höchst concentrirter rauchender Salzsäure, die zweite beim Verseifen mit Kalilauge.

1. Das rohe Product der Einwirkung nascirender Blausäure auf Benzoylacetone wurde unter äusserer Kühlung in Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht gelöst und dann mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dabei trat der Geruch nach Blausäure wieder auf, während sich federförmige Aggregate von Salmiakkrystallen abschieden. Nach mehrtägigem Stehen wurde am Rückflusskühler gekocht, bis alles Chlorwasserstoffgas entwichen und der Geruch nach Blausäure verschwunden war und das mit Wasser versetzte Rohproduct im Wasserstoffstrom destillirt, so lange noch Oeltropfen — die sich als Acetophenon erwiesen — übergingen. Schliesslich wurde die rückständige Flüssigkeit in Porzellanschalen auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampft. Es hinterblieb viel dunkles Harz und ein saurer hauptsächlich aus Salmiak bestehender Krystallbrei. Das Ganze wurde in der Wärme mit Sodalösung bis zu schwach alkalischer Reaction versetzt, die klare gelbliche Lösung vom Harze abgossen und filtrirt. Salzsäurezusatz liess jetzt eine dichte Fällung entstehen, die leicht in

Aether übergang und beim Verdunsten desselben als gefärbtes, in der Kälte krystallinisch erstarrendes Oel zurückblieb. Durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser wurden bald farblose, körnige Krystalle von constantem Schmelzpunkt (124—125°) erhalten, deren Zusammensetzung der Formel  $C_{11}H_{12}O_3$  entsprach.

Analyse: Ber. Procente: C 68.75      H 6.25.  
Gef.    »      » 68.69, 68.53      » 6.32, 6.30.

Die neue Säure enthält daher nur ein Kohlenstoffatom mehr als das Benzoylacetone und kann nur einbasisch sein.

Titration mit Zehntel-Kalilösung und Analyse des Silbersalzes gaben die Bestätigung.

0.1705 g Säure gebrauchten zur Neutralisation 8.90 ccm Zehntel-Kalilösung gegen 8.88 ccm, welche sich nach der Gleichung  $C_{11}H_{12}O_3 + KOH = C_{11}H_{11}KO_3 + H_2O$  berechnen.

Aus der Lösung des neutralen Kaliumsalzes schlägt Silbernitrat das amorphe, in der Wärme sich leicht zersetzende Silbersalz nieder. Es wurde im dunklen Vacuum getrocknet und analysirt.

Analyse:  $C_{11}H_{11}AgO_3$ .  
Ber. Procente: C 44.15    H 3.68    Ag 36.12.  
                  »    » 43.80    » 3.85    » 36.23.

Die Säure ist ungesättigt, denn sie bindet in Chloroformlösung 1 Mol. Brom, namentlich leicht bei schwachem Erwärmen. Aus Petrolhexan krystallisirt das Product in farblosen Prismen, die bei 155° zu erweichen beginnen und bei 163° vollkommen geschmolzen sind und welche bei der Analyse 45.81 pCt. Brom ergaben, während die Formel  $C_{11}H_{12}Br_2O_3$  45.45 pCt. verlangt.

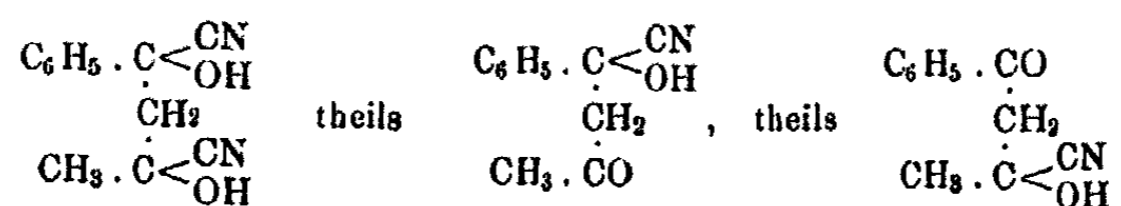
2. Wird das rohe Product der Einwirkung nascenter Blausäure auf Benzoylacetone mit etwas mehr als 2 Mol. Kali in alkoholischer Lösung gekocht, so entweicht unter tiefer Färbung reichlich Ammoniak. Bei nachherigem Destilliren im Wasserdampfstrom geht mit dem Weingeist wieder etwas Acetophenon über. Die von den harzigen Massen abgegossene und filtrirte Kaliumsalzlösung giebt mit Salzsäure eine dichte Fällung und starken Blausäuregeruch, enthält also Cyankalium. Aether nimmt die abgeschiedene Säure leicht auf und hinterlässt sie als leicht erstarrendes Oel. Durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser erhält man lange farblose Nadeln, deren fester Schmelzpunkt bei 101—102° liegt.

In kaltem Wasser ist die Säure wie die vorige sehr schwer, in heissem Wasser viel leichter, in Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform und Petroläther leicht löslich. Ihre Formel ist ebenfalls  $C_{11}H_{12}O_3$ :

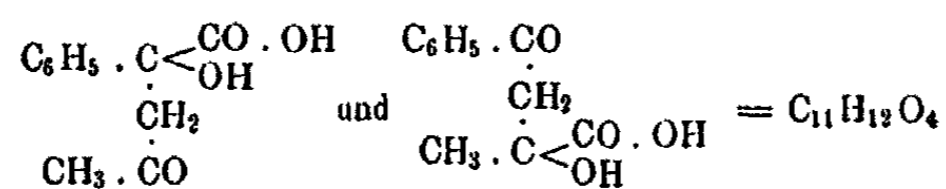
Analyse: Ber. Procente: C 68.75,      H 6.25,  
Gef.    »      » 68.77, 68.62,      » 6.21, 6.26.

0.0792 g Säure wurden durch 4.15 ccm Zehntel-Kalilösung neutralisirt. Die einbasische Säure verlangt dazu 4.12 ccm. In Chloroformlösung verbindet sie sich mit 1 Mol. Brom zu einem krystallinischen Dibromür.

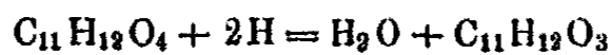
Da das Einwirkungsproduct von nascirender Blausäure auf Benzoyl-aceton nach meiner früheren Mittheilung sicher das Dicyanhydrin enthält, so muss dieses bei der Einwirkung von höchst concentrirter rauchender Salzsäure wie auch von Alkali zunächst die Hälfte der addirten Blausäure abspalten, so dass das so gebildete Monocyanhydrin in die einbasische Säure übergeht. Augenscheinlich wirken dabei Säure und Alkali insofern verschieden, als das eine Reagens die Blausäure aus der Nachbarschaft der Phenylgruppe, das andere aus derjenigen der Methylgruppe entfernt, sodass aus



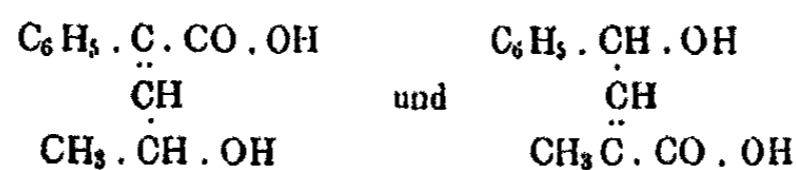
entsteht. Bei der Verseifung der Nitrile, die zunächst die Säuren



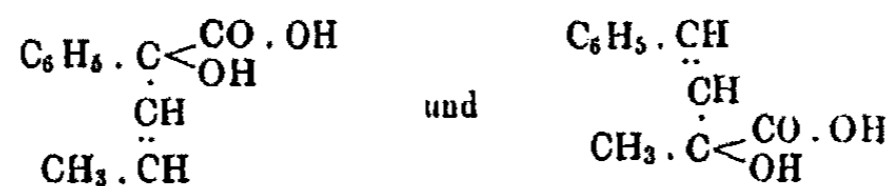
liefern würden, muss nun aber Wasserabspaltung mit gleichzeitiger Wasserstoffanlagerung stattgefunden haben,



unter deren combinirtem Einflusse die ungesättigten Säuren



oder



entstanden sein könnten. Die Versuche zur Aufhellung der Constitution sollen fortgesetzt werden, sobald neues und ausreichendes Material gewonnen ist. Die Ausbeuten sind auch bei diesen Reactionen sehr geringe, ähnlich wie bei denen der früher berichteten Darstellung der isomeren Lactonsäuren der Phenyl-Methyl-Dioxyglutarsäure. Weitaus die Hauptmenge des Dioxyanürs des Benzoyl-

acetous wird in harzartige Condensationsproducte verwandelt. Ob sich die Bildung dieser letzteren vermeiden lässt, ist fraglich, da sowohl concentrirte Salzsäure als auch Alkalien bekanntlich auf Ketone, welche Methen- oder Methylgruppen enthalten, stets stark condensirend einwirken.

**298. Wilh. Massot: Condensation von Methyl-Aethyl-Keton mit Malonsäure.**

[Aus dem I. chem. Univ.-Laborat. Leipzig; mitgeth. von J. Wislicenus.]  
(Eingegangen am 21. Juni.)

Seite 1225 dieser Berichte habe ich über die Condensation von Aceton mit Malonsäure bei Gegenwart von Essigsäure-Anhydrid berichtet. Neben der erwarteten  $\beta$ -Dimethylacrylsäure oder  $\beta$ -Methylcrotonsäure,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ , wurde eine Säure  $\text{C}_8 \text{H}_8 \text{O}_4$  von  $109^\circ$ — $110^\circ$  Schmelzpunkt erhalten, indessen in so geringer Menge, dass dieselbe nur zu einer einzigen Analyse, aber weder zu vollständiger Reindarstellung noch zu weiterer Untersuchung ausreichte.

Nach dem Aceton habe ich auch andere Ketone in die Reaction einzuführen gesucht, indess mit noch geringeren Ausbeuten an sauren Condensationsproducten. Dafür ergab aber das Methyl-Aethyl-Keton die der Verbindung  $\text{C}_8 \text{H}_8 \text{O}_4$  homologe Säure  $\text{C}_9 \text{H}_{10} \text{O}_4$  in etwas grösserer Menge, so dass eine Reihe von Derivaten derselben untersucht und analysirt werden konnte.

Erhitzt man ein Gemisch von 1 Mol. Malonsäure mit 4 Mol. Methyl-Aethyl-Keton und etwas mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so findet anfangs ziemlich lebhaft Kohlen säureentwicklung statt, die am dritten Tage aufhört. Destillirt man hierauf das unveränderte Keton und die entstandene Essigsäure ab, so hinterbleibt eine braun gefärbte Schmiere, welche beim Abtreiben mit Wasserdampf milchig getrübt Destillate liefert, aus denen sich in der Ruhe anfangs ein leichtes gelbliches Oel, später ein Bodensatz von gelben Kryställchen ausscheidet. Die letzteren findet man auch im Rohre des Kühlers in ziemlicher Menge. Da sie im Dampfstrom nur sehr schwer flüchtig sind, muss die Destillation mehrere Tage fortgesetzt werden. Die zähen schmierigen Rückstände habe ich, da sich aus ihnen auf einfachere Weise keine reinen Körper isoliren liessen, vorläufig nicht weiter untersucht.

Sämmtliche krystallinischen Abscheidungen wurden auf dem Filter gesammelt und die abgelaufenen Flüssigkeiten ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge hinterliessen nach dem Abdestilliren krystallinisch er-

starrende Rückstände, welche sich in nichts von den auf dem Filter gesammelten Massen unterschieden und deshalb mit diesen vereinigt wurden. Die ersten wässrigen Destillate wurden gleichfalls ausgeäthert und gaben ein Oel, bei dessen Rectification im luftverdünnten Raume (bei 40 mm Druck) oberhalb 150° krystallinisch erstarrende Fractionen erhalten wurden, die im Wesentlichen ebenfalls aus den erwähnten gelben Krystallen bestanden.

1. Das krystallinische Condensationsproduct ist eine Säure, die nach dem Abpressen und Trocknen aus warmem Petroläther umkrystallisirt werden kann und dabei ohne Aenderung der Färbung bald den sich nicht weiter ändernden Schmelzpunkt 76° bis 77° annimmt. In reinem Zustande ist sie jedoch farblos. Man gewinnt sie so nur durch längeres Kochen ihrer zunächst intensiv gelb gefärbten Natronlösung mit Thierkohle beim Ansäuern der farblos gewordenen, heiss filtrirten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure beim Abkühlen in weissen Nadelchen, welche aus Petroläther in stark lichtbrechenden, kleinen Prismen anschiessen, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 76°—77° liegt.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_9H_{10}O_4$ .

Analyse: Ber. Procente: C 59.38, H 5.46,  
Gef. » » 59.56, 59.25, 59.54, » 5.46, 5.41, 5.83.

Mit Hilfe der Siedepunkterhöhung einer Acetonlösung wurde das Moleculargewicht zu 197.64 und 197.11 gefunden, während es sich zu 182 berechnet. Die Ausbeute an diesem in Wasser fast unlöslichen Körper ist sehr gering und betrug nur 8 g aus 540 g Malonsäure und 1500 g Keton. Er ist eine einbasische Säure, denn bei der Behandlung mit überschüssigem Zehntelnormalalkali und nachherigem Zurücktitriren mit Zehntelnormalsalzsäure wurden zur Neutralisation von 0.2026 g Säure 0.0618 g KOH und von 0.2704 g Säure 0.0828 g KOH, d. h. 30.50 und 30.62 Th. anstatt 30.88 Th. Kaliumhydrat auf 100 Th. Säure gebraucht.

Durch längeres Erwärmen der fein zerriebenen Substanz mit Baryumcarbonat und Wasser bis zum Eintritt neutraler Reaction wurde das Baryumsalz dargestellt, welches sich beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung in kleinkrystallinischen Krusten abschied. Die Analyse ergab die Formel  $(C_8H_9O_4)_2Ba + H_2O$ .

Das lufttrockene Salz verlor bei 100° 3.40 und 3.38 gegen 3.48 pCt. Wasser, während das wasserfreie Salz 27.27—27.31—27.46 statt 27.45 pCt. Baryum ergab.

Erwärmt man die Lösung der Säure in einem Ueberschusse einer verdünnten Sodalösung mit salzsaurem Hydroxylamin 4—5 Stunden lang, so geht sie leicht in ein Monoxim, auch bei starkem Ueberschusse des letzteren Reagenzes nie in Dioxim über. Beim Ansäuern der Salzlösung mit verdünnter Salzsäure fällt ein voluminöser

weisser, in Aether fast unlöslicher Niederschlag, der aus siedendem absolutem Alkohol in mikroskopisch kleinen, bei 195°—196° schmelzenden prismatischen Kryställchen gewonnen wurde. Die Analyse ergab der Monoximformel  $C_9H_{10}(N.OH)O_3$  entsprechende Werthe.

Analyse: Ber. Procente: C 54.82, H 5.58, N 7.11.

Gef. » » 54.59, » 5.90, » 7.31.

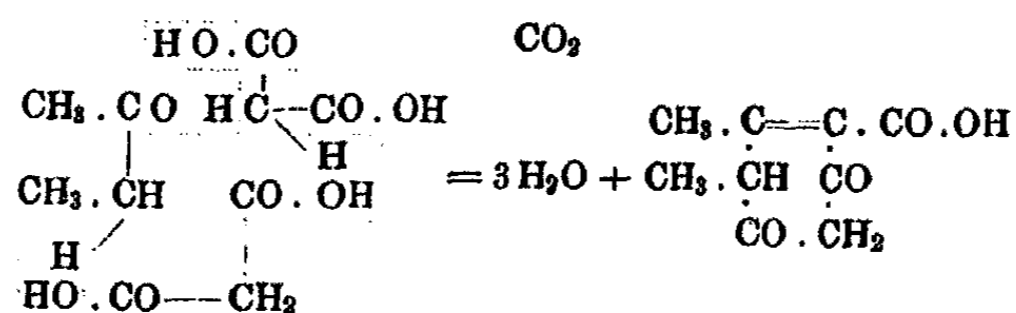
Als eine andere Portion der Säure mit grossem Ueberschuss von Hydroxylaminsalz einen ganzen Tag erhitzt worden war, wurden nach Aussehen und Schmelzpunkt die gleichen Krystalle mit einem Gehalte von 7.47 pCt. Stickstoff gewonnen.

Da auf diesem Wege nur eines der beiden ausser der Carboxylgruppe vorhandenen Sauerstoffatome der einbasischen Säure  $C_9H_9O_3$  . CO . OH als Ketonsauerstoff charakterisirt worden war, so konnte das letzte möglicherweise als Hydroxyl vorhanden sein. Um darauf zu prüfen, wurde die Säure in absolut ätherischer Lösung mit 1 Mol. frisch bereitetem Phenylpseudocyanat theils bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage stehen gelassen, theils im verschlossenen Glasrohr auf 100° erhitzt. In keinem Falle war der Geruch des Pseudocyanates zum Verschwinden zu bringen. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde die Säure unverändert und in unverminderter Menge wieder erhalten. Nur einmal löste sie sich in warmem Petroläther nicht vollkommen, sondern hinterliess eine kleine Menge eines festen Körpers, der aus absolutem Alkohol umkrystallisirt ganz das Aussehen und fast genau auch den Schmelzpunkt (232°—233°) des Diphenylharnstoffs (235°) besass. Derselbe ist jedenfalls durch eine Spur Feuchtigkeit aus dem Pseudocyanat gebildet worden.

Eine alkoholische Hydroxylgruppe enthält die Säure  $C_9H_{10}O_4$  daher nicht, und es ist noch immer möglich, dass sie ein Doppelketon ist. Leider reichte das noch vorhandene Material zu weiteren Versuchen nicht mehr aus, so dass ich die Frage nach der Constitution unentschieden lassen muss.

Da Aceton die Säure  $C_8H_8O_4$ , Methyl-Aethyl-Keton dagegen  $C_9H_{10}O_4$  liefert, so muss angenommen werden, dass bei der Bildung beider Homologen nur je ein Molekül des Ketons mit 2 Mol. Malonsäure in Reaction tritt.

Man könnte sich dabei die Bildung einer cyklisch geschlossenen Verbindung als etwa nach folgendem, allerdings vorläufig rein hypothetischen Schema



und vielleicht auch tautomeren Formen des letzteren Ausdruckes, verlaufend vorstellen. Der Vorgang würde dann in einige Analogie zur Entstehung der Methronsäure<sup>1)</sup> aus Acetessigester und Bernsteinsäure treten. Die Versuche zur Aufstellung der Constitution dieser Säuren werden fortgesetzt.

2. Die flüssigen Condensationsproducte, welche beim Ausäthern der ersten, Oele abscheidenden wässrigen Destillationsantheile gewonnen werden, sind nur zum Theil saurer Natur, denn beim Schütteln mit alkalischen Flüssigkeiten bleibt viel ungelöst. Säuert man nach dem Abfiltriren mit Chlorwasserstoff an, so scheidet sich die Säure wieder ölförmig ab. Auch sie ist kein einfacher Körper, sondern enthält noch gewisse Mengen der festen Verbindung  $C_9H_{10}O_4$  und daneben ohne Zweifel die gesuchte  $\beta$ -Aethylcrotonsäure,  $\begin{matrix} C H_3 \\ C_2 H_5 \end{matrix} > C : CH . CO . OH$ , die sich aber bei den geringen Mengen, welche mir zur Disposition standen, nicht vollständig von einander trennen liessen. Der grösste Theil ging bei der Destillation zwischen  $190^\circ$  und  $206^\circ$  über. Aus dieser Fraction wurde durch Neutralisiren mit Ammoniakflüssigkeit und Fällen mit Silbernitrat ein weisses amorphes Silbersalz ausgeschieden, welches sich nicht umkrystallisiren liess und 49.56 und 49.59 pCt. Silber lieferte. Bei wiederholtem Fractioniren ging die Hauptmenge zwischen  $198^\circ$  und  $200^\circ$  über. Das aus ihr dargestellte Silbersalz gab 46.47 und 46.85 pCt. Metall. Für die Formel  $C_8H_9AgO_2$  berechnet sich 48.86 pCt. Die beim Abdestilliren bis etwas oberhalb  $200^\circ$  zurückbleibenden Antheile erstarrten beim Erkalten krystallinisch und lieferten beim Umkrystallisiren aus Petroläther die bei  $76^\circ$ — $77^\circ$  schmelzenden Prismen der Säure  $C_9H_{10}O_4$ .

Die Ausbeute an flüssiger Säure ist noch geringer als die an fester, denn die Gesamtmenge der von  $190^\circ$  bis  $206^\circ$  siedenden Fraction betrug noch nicht ganz 5 g aus 540 g Malonsäure. Sie wird sich auch nicht wohl wesentlich steigern lassen. Weit aus die Hauptmenge der bei der Einwirkung von Methyl-Aethyl-Keton und Essigsäureanhydrid auf Malonsäure entstehenden Körper bildet eine zähe, dunkle Schmiere von nicht saurer Natur; dieselbe besteht wahrscheinlich aus Condensationsproducten des Ketons allein.

<sup>1)</sup> Fittig, diese Berichte 18, 2526 und 3410.

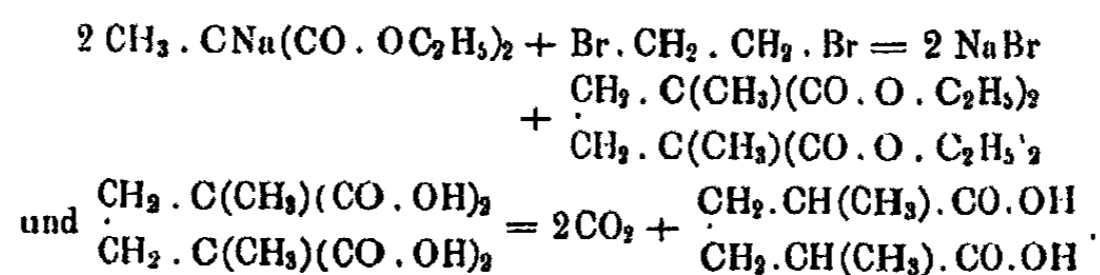


299. J. Kitzing: Neue Darstellungsweise der  $\alpha_1, \alpha_2$ -Dimethyladipinsäuren.

[Aus dem ersten chemischen Universitätslaboratorium Leipzig; mitgeteilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

N. Zelinsky<sup>1)</sup> erhielt bei der Umsetzung zwischen Natrium- $\alpha$ -Cyanpropionsäureester und Aethylendibromür den Dicyandimethyladipinsäurediäthylester als zwischen 300 und 310° siedende, nicht ganz reine Flüssigkeit, welche beim Erwärmen mit Schwefelsäure in zwei, durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser trennbare Modificationen der Dimethyladipinsäure überging. In ganz analoger Reaction ist die Bildung der Dimethyladipinsäuren aus Methylmalonsäure zu erwarten, wenn man die Natriumverbindung ihres Aethylesters mit Aethylendibromür reagiren lässt und die aus dem so zu gewinnenden Tetracarbonsäureester durch Verseifung entstehende vierbasische Säure in der Wärme zersetzt.

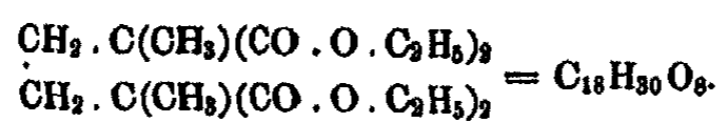


Da ich der Dimethyladipinsäure als Ausgangsmaterial für die Bereitung des genauer zu untersuchenden Dimethylketopentens bedurfte, so schlug ich diesen Weg in der Hoffnung ein, die Säure in grösserer Menge zu erhalten als nach Zelinsky's Methode, welche nur 35 pCt. der theoretischen Ausbeute ergab. Obgleich sich diese Hoffnung nicht gerade glänzend erfüllte, theile ich meine Beobachtungen doch mit, da sie über die bisher unbekannte  $\alpha_1, \alpha_2$ -Dimethyldicarboxyladipinsäure führten.

Lässt man die Einwirkung von Aethylendibromür auf Natriummethylmalonsäureester in äthyl- oder amylalkoholischer oder ätherischer Lösung vor sich gehen, so erhält man den gewünschten Tetracarbonsäureester nur in sehr geringen Mengen. Bessere Ausbeuten erzielt man mit Benzol und namentlich mit Toluol als Verdünnungsmittel, indessen ist stets ein langes Erhitzen des Gemisches bis zum Sieden erforderlich, um beträchtliche Mengen umzusetzen. Die besten Ausbeuten, bis zu 70 pCt. der Theorie, gewann ich bei 50—60 stündigem Kochen. Es war dann anscheinend alles Bromnatrium als Schlamm abgeschieden, der durch Wasserzusatz in Lösung gebracht wurde. Die abgehobene toluolische Flüssigkeit wurde darauf erst unter ge-

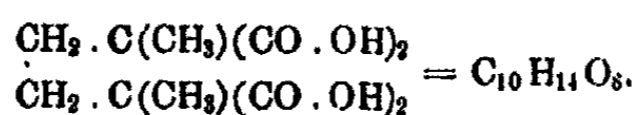
<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3997.

wöhnlichem und später bei stark vermindertem Druck destillirt, wobei unter einem Druck von 40 mm Quecksilber bei 240° unter nur noch geringer Schwankung des Thermometers die Hauptmenge des Productes überging. Dasselbe war augenscheinlich noch immer etwas toluolhaltig. Bei längerem Stehen im Exsiccator schied die Masse Krystalle aus und erstarrte nach mehreren Wochen fast vollständig. Durch Abpressen zwischen Papier wurde eine geringe Menge eines Oeles entfernt und die Masse nachher aus siedendem Petrolhexan umkrystallisirt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sie sich grösstentheils in Gestalt stark glänzender und oft wohl ausgebildeter, anscheinend monokliner Krystalle ab, welche als Combinationen von Quer- und Längsflächen mit basischen Endflächen, also von zwei Rhomboïden und vier Rechtecken begrenzt erscheinen. Der Schmelzpunkt liegt bei 53—53.5°. In Aether und Alkohol sind sie auch bei gewöhnlicher Temperatur, in Kohlenwasserstoffen nur in der Wärme leicht löslich. Die Analyse ergab die erwartete Formel eines  $\alpha_1, \alpha_2$ -Dimethyldicarboxyladipinsäureträhylesters



Analyse: Ber. Procente: C 57.75            H 8.02.  
Gef.    »            » 57.62, 57.60,    » 8.18, 8.25.

In ganz reinem Zustande scheint dieser Ester im stark luftverdünnten Raum sich fast ohne Zersetzung zu verflüchtigen. Zur Darstellung seiner Säure ist es jedoch nicht nöthig, ihn von den letzten Spuren von Verunreinigungen zu befreien. Vermischt man das noch ölige Rohproduct mit einem geringen Ueberschusse einer etwa 30procentigen alkoholischen Kalilösung, so genügt schon zweistündiges Stehen bei Zimmertemperatur, um ihn vollständig zu verseifen. Es wurde jedoch noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und der Alkohol dann in flacher Schale verdunstet. Der feste Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Salpetersäure neutralisirt und darauf mit Bleinitrat genau ausgefällt. Es entstand ein dicker weisser Niederschlag, der nach dem Auswaschen in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein gewonnen wurde. Es war die gesuchte  $\alpha_1, \alpha_2$ -Dimethyldicarboxyladipinsäure



Analyse: Ber. Procente: C 45.80            H 5.34.  
Gef.    »            » 45.59, 45.77,    » 5.38, 5.56.

Beim raschen Erhitzen schmilzt die Säure bei etwa 200° unter starkem Aufschäumen; wird die Temperatur des Schmelzbades langsam gesteigert, so beginnen Kohlensäureentwicklung und Verflüssigung bereits bald oberhalb 170°.

Die bis zu ruhigem Flusse auf 180° erhitzte Säure erstarrte beim Erkalten krystallinisch und war hell bräunlich gefärbt. Sie wurde daher in heissem Wasser gelöst, bis zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht und nach dem Filtriren bis zu beginnender Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten schieden sich grosse Mengen farbloser prismatischer Kryställchen der Dimethyladipinsäure aus, welche leicht den constanten Schmelzpunkt 140.5—141.5° (Zelinsky 140—141°) annahmen. Die Mutterlauge gab beim Verdunsten noch weitere Mengen dieser Säure und hinterliess schliesslich einen Syrup, welcher nach eintägigem Stehen erstarrte und sich dann auch in Aether, Benzol und Chloroform leicht, dagegen kaum in Petroläther löste. Die leicht lösliche Säure ganz rein und frei von der schwerer löslichen Modification zu bekommen, hat seine Schwierigkeiten, doch gelingt es nach öfterem Umkrystallisiren, den Schmelzpunkt auf 75—76.5° zu bringen. Die Säure ist die auch von Zelinsky beobachtete und nach ihm bei 74—76° schmelzende Dimethyladipinsäure.

300. Victor Meyer und J. J. Sudborough: Das Gesetz der Esterbildung aromatischer Säuren.

(Eingegangen am 21. Juni.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns nachgewiesen, dass die Benzoësäure und ihre Substitutionsproducte im Allgemeinen bei der Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäuregas in der Kälte ca. 90 pCt. Ester bilden, dass dagegen diejenigen trisubstituirten Benzoësäuren, welche die Substituenten in der symmetrischen Stellung [1, 3, 5] enthalten, bei der gleichen Behandlung fast gar keinen Ester bilden.

Eine genauere Verfolgung dieses Gegenstandes hat uns zunächst gelehrt, dass das Gesetz noch schärfer gilt, als wir nach den ersten Versuchen glaubten. Die genannten Säuren liefern bei der beschriebenen Behandlung nicht »fast keinen«, sondern gar keinen Ester. Wir bemerkten dies zuerst bei der Untersuchung der

Mesitylencarbonsäure,

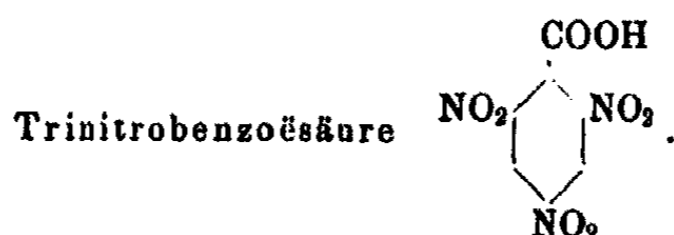
für welche wir die Esterzahl neulich zu 9 pCt. angaben; andere Präparate der Säure ergaben uns weniger — 5 pCt. — 2½ pCt. u. s. w.

— und dies deutete an, dass die Bildung des Esters durch wechselnde Beimengungen bedingt sei.

In der That erhält man die Säure ja aus der Mesitylgyoxylsäure, und es kann bei ihrer Darstellung leicht geschehen, dass der Carbonsäure noch kleine Mengen Glyoxylsäure anhaften. Die letztere aber giebt, wie weiter unten gezeigt, über 90 pCt. Ester. Es giebt nun ein sehr einfaches Mittel, eine Säure der angegebenen Constitution von Verunreinigungen zu befreien, indem man sie wiederholt mit Alkohol und Salzsäure esterificirt. Die verunreinigenden Säuren werden als Ester entfernt und die Säure selbst bleibt rein zurück.

Eine so durch zweimalige Esterification gereinigte Mesitylencarbonensäure gab bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester.

In gleicher Weise verhält sich auch die von der Chemischen Fabrik Griesheim technisch dargestellte symmetrische



Von dieser Säure beobachtete schon Hr. Dr. Lepsius, welcher dieselbe in der Chemischen Fabrik Griesheim näher untersuchte, dass sie mit Alkohol und Salzsäure nur minimale Mengen von Ester giebt. Nach dem von dem Einen von uns angegebenen Verfahren<sup>1)</sup> bestimmte er die Esterzahl zu 1.66 pCt. Wir können diese Angabe völlig bestätigen, fügen aber hinzu, dass die bei diesem Versuche regenerirte und dadurch von minimalen Beimengungen befreite Säure überhaupt keinen Ester mehr giebt.

Wir benutzen die Gelegenheit, der Chemischen Fabrik Griesheim unseren verbindlichsten Dank für die Ueberlassung dieser interessanten Säure auszusprechen.

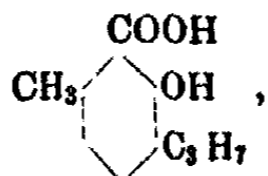
Untersucht wurden bis jetzt von Substituenten die Gruppen CH<sub>3</sub>, Br und NO<sub>2</sub>. Sie verhalten sich ganz gleich und es ist anzunehmen, dass alle neutralen Gruppen in derselben Weise wirken.

#### Die Hydroxylgruppe.

Etwas abweichend liegen die Verhältnisse bei der Hydroxylgruppe. Die Salicylsäure selbst verhält sich anders, wie die übrigen substituirten Benzoësäuren, welche sämmtlich in der Kälte ca. 90 pCt. Ester liefern; sie giebt bei der Esterificirung in der Kälte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 510.

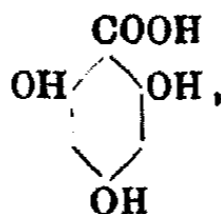
nur etwa 50 pCt. Ester, erst in der Hitze liefert sie über 90 pCt. Die Thymotinsäure dagegen,



welche uns durch die Güte des Herrn Dr. C. Kolbe in Radebeul zur Verfügung steht, liefert in der Kälte nur Spuren, in der Hitze schwierig und langsam grössere Mengen Ester, welcher bei der Verseifung wieder Thymotinsäure gab. Und doch gehört, wie nachher gezeigt, die Thymotinsäure zu denjenigen Säuren, welche, nach der Stellung der Substituenten allein zu urtheilen, nicht esterificirbar sein sollten.

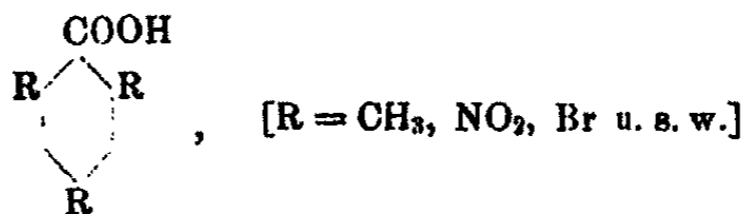
Die neue Regel kann daher auf die Hydroxysäuren nicht, oder doch nur mit Beschränkung ausgedehnt werden, während sie bei den Säuren welche indifferente Reste oder Carboxyl<sup>1)</sup> als Substituenten enthalten, vollkommene Gültigkeit besitzt.

Hier sei noch auf das ungleiche Verhalten der trihydroxylierten Benzoësäuren hingewiesen. Während einige derselben sich mit Alkohol und Salzsäure esterificiren lassen, giebt die Phloroglucin-carbonsäure,



bei dieser Behandlung Kohlensäure ab und wird in einen Aether des Phloroglucins umgewandelt<sup>2)</sup>.

Unsere nächste Aufgabe war, den Grund der seltsamen Erscheinung aufzusuchen, welche die Säuren der Stellung



zeigen.

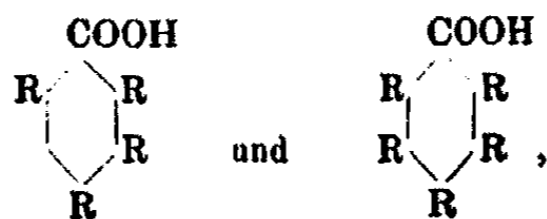
Sie sind sämmtlich mit Alkohol und Salzsäure nicht esterificirbar — der Grund hierfür konnte liegen in der Anwesenheit:

- 1) aller drei Substituenten; 2) eines Theiles derselben;
- 3) der beiden, noch unersetzten H-Atome.

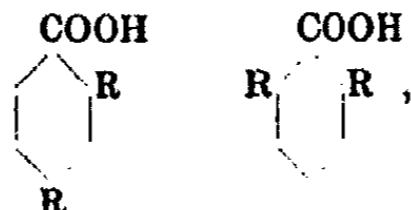
<sup>1)</sup> s. weiter unten.

<sup>2)</sup> Will u. Albrecht, diese Berichte 17, 2106.

Um diese Fragen zu prüfen, mussten 1) die Säuren untersucht werden, welche durch weitere Substitution aus den symmetrisch trisubstituirten entstehen, also tetra- und pentasubstituirte Säuren der Formeln

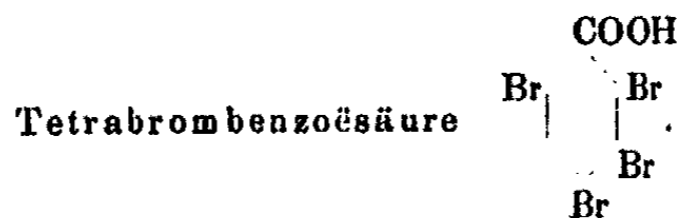


sowie die beiden substituirten Benzoësäuren



welche aus der symmetrisch trisubstituirten durch Herausnahme je eines Substituenten entstehen können.

Diese Untersuchung brachte ziemlich grosse Schwierigkeiten mit sich, da es an Methoden zur Gewinnung der bezüglichen Säuren fehlte. Dieselben sind aber glücklich überwunden worden.



Um diese Säure zu gewinnen, diazotirt man Tribrommetamidobenzoësäure auf ganz ähnliche Weise, wie bei der Darstellung von unsymmetrischer Tribrombenzoësäure aus Dibromparamidosäure<sup>1)</sup> angeben, und ersetzt die Diazogruppe nach Sandmeyer durch Brom. Da die Säure in Alkohol äusserst löslich ist und sich als Oel wieder abscheidet, so muss man sie aus Benzol umkrystallisiren und erhält dann farblose Nadeln vom Schmp. 173—174°. Diese sind auch in Aether sehr leicht, schwieriger in heissem Benzol und nur wenig in kochendem Wasser löslich.

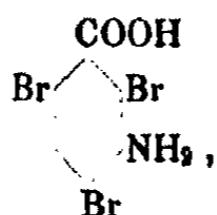
Analyse: Ber. Procente: Br 73.06.  
Gef. » » 73.14.

#### Esterificirung.

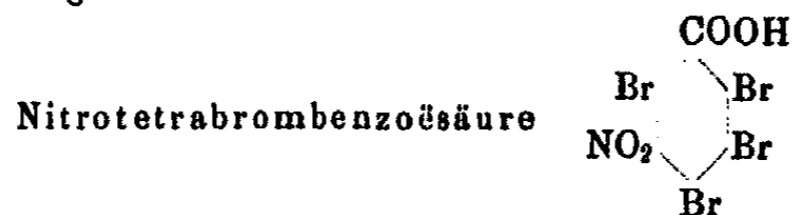
Die Säure gab keinen Ester.

<sup>1)</sup> Sudborough, diese Berichte 27, 512.

Erwähnt sei, dass, wie zu erwarten, auch die Tribrommeta-  
amidobenzoësäure



keinen Ester gab.



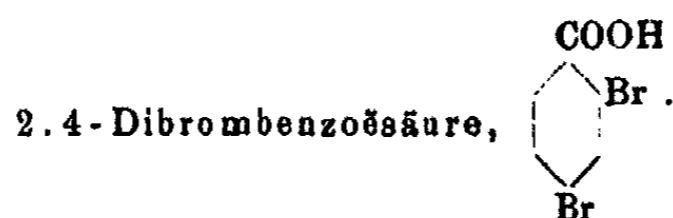
Um auch eine fünffach substituirte Benzoësäure untersuchen zu  
können, wurde die genaunte Säure dargestellt und zwar folgender-  
maassen:

10 g Tetrabrombenzoësäure (s. oben) wurden in kleinen Portionen  
zu mässig erwärmter rauchender Salpetersäure zugegeben, und das  
Ganze einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach zwei-  
stündigem Stehen wurde die Lösung in kaltes Wasser gegossen, die  
Säure abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie  
bildet farblose Nadeln vom Schmp. 235°.

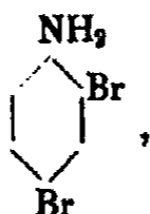
Analyse: Ber. Procente: Br 66.25, N 2.89.  
Gef. " " 66.12, " 2.56.

#### Esterificirung.

Die Säure gab keinen Ester.



Um diese Säure zu gewinnen, gingen wir von dem leicht zu-  
gänglichen Dibromanilin,



aus. Dasselbe wurde nach Sandmeyer's klassischer Methode (ohne  
welche die vorliegende Untersuchung völlig undurchführbar gewesen  
wäre) folgendermaassen in die Säure verwandelt:

4 g Dibromanilin wurden mit 4 g concentrirter Salzsäure und  
10 ccm Wasser zerrieben, dann mit einer Lösung von 1 g Natrium-  
nitrit in 15 ccm Wasser diazotirt und zu einer auf 90° erwärmten

Kupfercyanürlösung, (hergestellt aus 3.5 g Kupfervitriol, 4 g Cyan-  
kalium und 25 ccm Wasser) zugegeben.

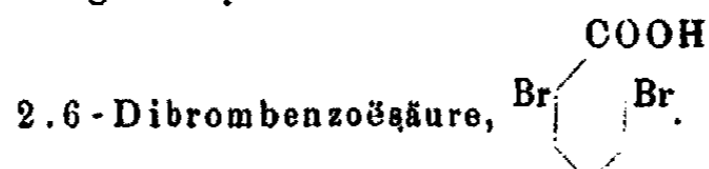
Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Lösung  
ausgeäthert, der Aether verdampft und der Rückstand aus Alkohol  
umkrySTALLISIRT. Das so erhaltene Nitril wurde mit concentrirter Salz-  
säure bei 200° verseift.

Die Säure bildet feine Nadeln, welche bei 163—164° schmelzen.

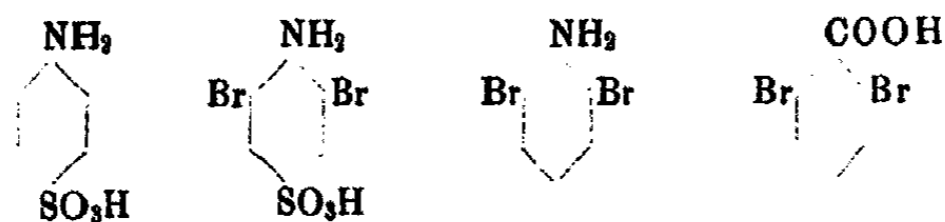
Analyse: Ber. Procente: Br 57.14,  
Gef. » » 56.38.

#### Esterificirung.

Die Säure gab 95 pCt. Ester.



Die Gewinnung dieser Säure war für die vorliegende Frage von  
fundamentaler Bedeutung. Nach langen, vergeblichen Versuchen ge-  
langten wir endlich zu derselben, ausgehend von der Sulfanilsäure,  
durch folgende Stationen:



Das entsprechende 1,2,6-Dibromanilin ist schon von Heinischen<sup>1)</sup>  
erhalten worden. Dasselbe wurde auf die gleiche Weise wie das 2,4-Di-  
bromanilin in die entsprechende Säure übergeführt. Die Säure scheidet  
sich beim Ansäuern der alkalischen Lösung zuerst als Oel ab. Sie  
ist ziemlich löslich in Wasser, man nimmt sie daher mit Aether auf,  
verdampft diesen und erhält so kleine Nadeln, welche bei 136 bis  
bis 137° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 59.26.

(1) (2)  
Gef. » » 59.55, 59.36.

#### Esterificirung.

Die Säure gab keinen Ester.

Sonach sind alle Fragen, die wir oben gestellt haben, experimentell  
beantwortet. Das Ergebniss ist unzweideutig: Sobald in einer  
substituirtten Benzoësäure die beiden dem COOH benach-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 253, 267.



barten H-Atome durch Radicale, wie Br, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> etc., ersetzt sind, resultirt eine Säure, welche durch Alkohol und Salzsäure nicht esterificirbar ist. Nur auf die beiden, den Carboxylen benachbarten Radicale kommt es an. Das Vorhandensein des dritten Substituenten sowie der zwei Wasserstoffatome in den symmetrisch trisubstituirten Säuren ist für die Erscheinung ganz unwesentlich.

#### Methylierung der Silbersalze.

Die nächste zu beantwortende Frage war nunmehr: sind solche Säuren überhaupt nicht esterificirbar, oder geben sie nur nach der genannten Methode keine Ester?

Die Antwort war leicht zu erbringen durch Behandlung der Silbersalze mit Jodmethyl. Hierbei gaben die durch Salzsäure nicht esterificirbaren Säuren, Mesitylencarbonsäure und Tetrabrombenzoësäure, fast quantitative Ausbente an Methylestern.

Nach diesen Ergebnissen dürfen wir es wagen — vorläufig mit allem Vorbehalt — eine Hypothese zur Erklärung der Erscheinung aufzustellen. Es liegt nämlich nahe, zu vermuthen, dass die Ursache der Erscheinung eine stereochemische ist. Dem Anscheine nach erschweren die dem COOH benachbarten Gruppen durch ihre Raumerfüllung den Eintritt der zur Esterbildung erforderlichen Alkylgruppen in solchem Maasse, dass die Esterbildung bei einer Reaction, welche, wie diejenige mit Alkohol und Salzsäure, nur langsam vor sich geht, — gänzlich ausbleibt. Ebenso ist es völlig verständlich, dass die Esterbildung aus den Silbersalzen nicht beeinträchtigt wird. Die Salzbildung ist mit der Esterbildung in Bezug auf Glattheit und Leichtigkeit des Eintritts nicht zu vergleichen, sie findet momentan statt, wie z. B. die sofortige Ausfällung der Silbersalze beweist. Das Silberatom, durch die Salzbildung an das Carboxyl gebunden, erlangt unter allen Umständen den für seinen Eintritt nothwendigen Platz und schafft dadurch auch Raum für das in seiner Vertretung eintretende Alkyl. Daher werden die Silbersalze der durch Alkohol und Salzsäure nicht esterificirbaren Säuren durch Jodmethyl mit derselben Leichtigkeit, wie diejenigen anderer Säuren, in Ester übergeführt.

Will man den oben ausgesprochenen Gedanken durch ein etwas derbes Bild anschaulich machen, so kann man sagen: das an das Carboxyl tretende Metallatom drängt die benachbarten, die Esterbildung erschwerenden Gruppen so weit aus ihrer Lage, dass sie nunmehr einen störenden Einfluss durch ihre eigene Raumerfüllung nicht mehr zu üben vermögen.

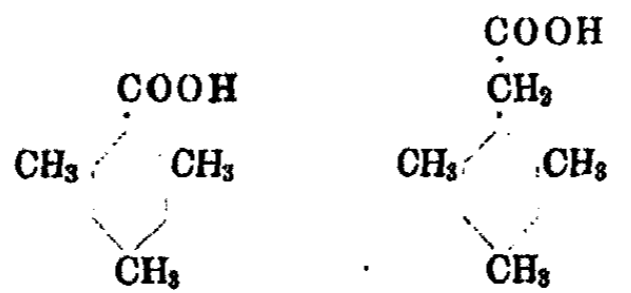
## Mesitylessigsäure.

Um die Berechtigung dieser stereochemischen Erklärungsweise zu prüfen, waren folgende Versuche anzustellen:

Ist in der That die Raumerfüllung der Substituenten die Ursache, dass in das Carboxyl der Säuren



ein Alkyl nur schwierig eintreten kann, so muss diese Erscheinung völlig aufgehoben werden, wenn man das Carboxyl durch Einschlebung eines Kohlenstoffatoms aus der Nähe der benachbarten Substituenten entfernt. Es müsste also z. B. die der Mesitylameisensäure (Mesitylencarbonsäure) so ausserordentlich nahe stehende Mesitylessigsäure



Mesitylameisensäure

Mesitylessigsäure

bei der Esterbildung sich ganz anders verhalten, als jene. Während die erstere keinen Ester bildet, müsste die letztere der Esterbildung ebenso leicht wie Benzoësäure zugänglich sein.

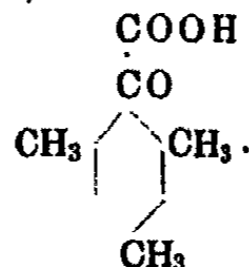
Um dies zu prüfen, haben wir die Mesitylessigsäure auf ihr Verhalten untersucht.

## Esterbildung.

Die Säure gab 96 pCt. Ester. Dieser ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche zwischen 255 und 256° (uncorr.) siedet.

Unsere Voraussetzung wurde also durch den Versuch völlig bestätigt.

In gleicher Weise wie die Mesitylessigsäure verhält sich auch die Mesitylgyoxylsäure,



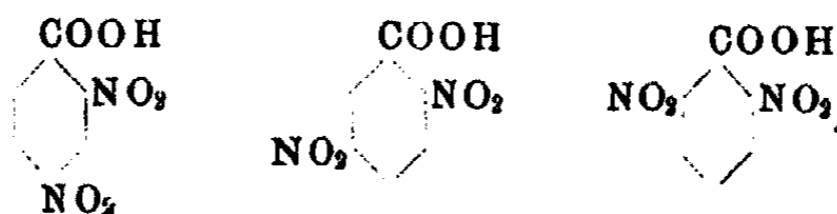
Dieselbe gab über 90 pCt. Ester. Dieser bildet eine gelbliche Flüssigkeit, welche bei 273—275° (uncor.) siedet.

Um die Frage weiter zu beleuchten, soll auch die Leitfähigkeit isomerer Säuren, von welchen die eine mit Alkohol und Salzsäure Ester bildet, während die andere intact bleibt, der Untersuchung unterworfen werden.

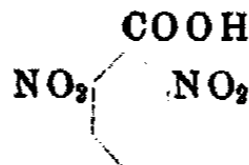
Die mitgetheilte Untersuchung dürfte sich nach verschiedenen Richtungen als fruchtbringend erweisen. Zunächst giebt sie ein ausgezeichnetes Mittel ab, um in kürzester Frist zu entscheiden, ob die Substituenten in einer aromatischen Säure eine gewisse Stellung einnehmen oder nicht. Der Versuch der Esterbildung erfordert nur  $\frac{1}{2}$  g, kann aber mit noch weniger Substanz vollkommen sicher ausgeführt werden. Die Structurermittlung bei den mehrfach substituirten Benzoësäuren erhält daher ein neues und höchst bequem anwendbares Hilfsmittel.

Weiter kann die Darstellung gewisser, schwierig rein zu erhaltender Säuren durch das neue Verfahren ausserordentlich erleichtert werden. Um ein Beispiel anzuführen, weisen wir auf folgenden, eben im hiesigen Laboratorium in Angriff genommenen Versuch hin:

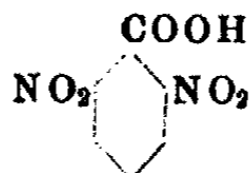
Bei Nitrirung der *o*-Nitrobenzoësäure entstehen nach Griess nicht weniger als 3 isomere Binitrosäuren der Formeln:



Die Trennung derselben erreichte Griess in mühevoller Weise durch fractionirte Krystallisation ihrer Baryumsalze. Die Isolirung der Säure



ist daher bisher eine äusserst schwierige Operation. Wahrscheinlich wird dieselbe aber mit Leichtigkeit nach dem neuen Verfahren gelingen, indem die 3 Säuren gemeinsam der Esterificirung unterworfen werden. Da zwei derselben Ester bilden werden, die dritte aber unangegriffen bleiben wird, so wird voraussichtlich durch eine mehrmalige Behandlung mit Alkohol und Salzsäure die Säure

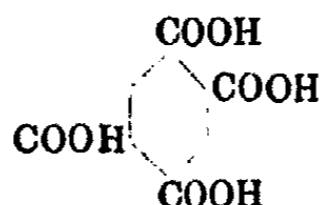


leicht rein erhalten werden.

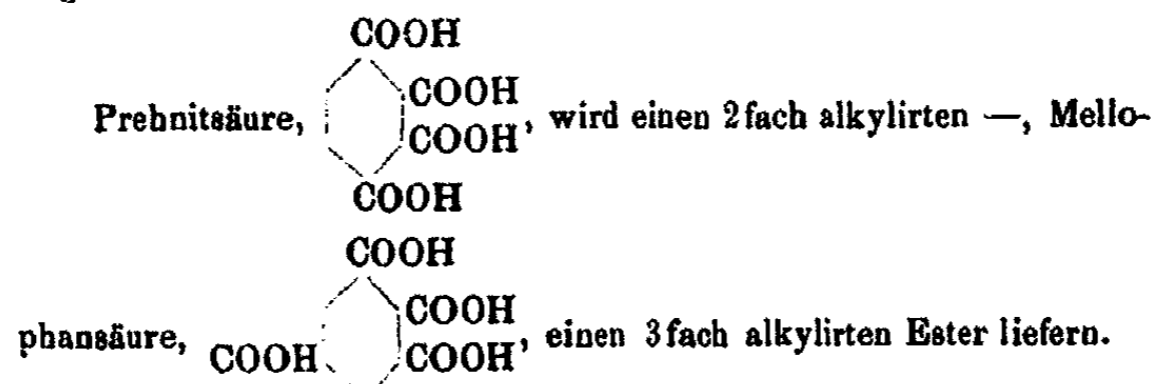
## Die Carboxylgruppe. — Mellithsäure und Pyromellithsäure.

Zu den Gruppen, welche, wenn sie beiderseits in Orthostellung zum Carboxyl stehen, die Esterbildung verhindern, gehört auch das Carboxyl selbst. Schon vor 32 Jahren fand Kraut<sup>1)</sup>, dass sich die Mellithsäure mit Alkohol und Salzsäure nicht esterificiren lässt, und er stellte daher den Ester aus dem Silbersalze mit Jodmethyl dar.

Dieser früher sehr auffällige Befund erscheint heut selbstverständlich, da in der Mellithsäure jedes Carboxyl von zwei andern umgeben ist. Um der Sache näher zu treten, haben wir Hrn. cand. phil. Benfey veranlasst, die beiden, einander im Uebrigen so nahe stehenden Säuren, Mellithsäure und Pyromellithsäure, zu vergleichen. Die Mellithsäure ergab, in Uebereinstimmung mit Kraut's Angabe, keinen Ester. Die Pyromellithsäure dagegen zeigte, wie wir es erwartet hatten, ein gänzlich anderes Verhalten. Mit der Constitution:

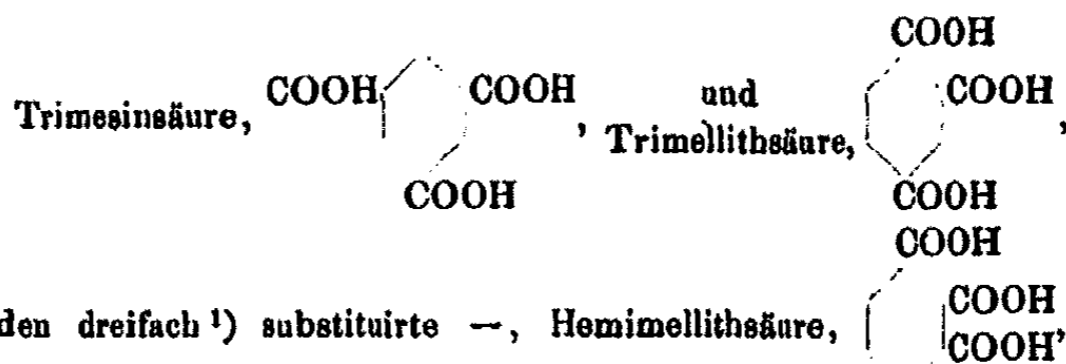


enthält sie kein Carboxyl, welches beiderseitig von benachbarten Substituenten umgeben ist. Dem entsprechend lieferte sie 90 pCt. neutralen (in Alkali unlöslichen) Ester. Die zu diesem Versuche verwandte Pyromellithsäure verdanken wir der Güte des Hrn. v. Baeyer, welchem wir hierfür unseren besten Dank sagen. Leider war der grosse Erforscher des Mellithsäuregebietes nicht in der Lage, auch unsere Bitte um Ueberlassung der übrigen Tetracarbonsäuren und Tricarbonsäuren des Benzols zu erfüllen, da diese von ihm untersuchten Säuren in seinen späteren Experimenten aufgebraucht sind. Es wäre von grossem Interesse, sie sämmtlich zu prüfen. Es ist zu erwarten, dass die Tetracarbonsäuren folgendes Verhalten zeigen werden:



Die Tricarbonsäuren werden sich voraussichtlich folgendermaassen verhalten:

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 87, 64.



wird nur einen zweifach substituirten Ester geben.

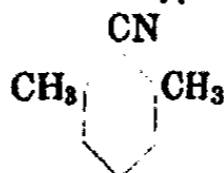
Leider sind die Säuren zum Theil so schwer zugänglich, dass wir die Prüfung durch den Versuch noch nicht haben vornehmen können. Wir gedenken indessen diese und ähnliche Fragen experimentell zu verfolgen und hoffen das behandelte Gebiet noch nach verschiedenen Richtungen erweitern zu können. —

Für heut sei noch darauf hingewiesen, dass das Gesetz nur bei den Benzolderivaten, nicht aber bei den Abkömmlingen des Hydrobenzols oder den Fettkörpern gilt. Denn während die Mellithsäure keinen Ester liefert, giebt die Hydromellithsäure, nach Baeyer's Beobachtung, mit Alkohol und Salzsäure einen Ester<sup>2)</sup>. In Uebereinstimmung hiermit steht es, dass auch die

Tricarballoylsäure, Citronensäure und Aconitsäure nach den vorliegenden Literaturangaben durch Alkohol und Salzsäure bei 0° glatt in die Trialkylester übergeführt werden.

Schliesslich wollen wir darauf hinweisen, dass v. Kostanecki und Dreher<sup>3)</sup> bei der Esterificirung von gewissen Oxyxanthonderivaten (welche aber keine Carboxylgruppen enthalten) Beobachtungen gemacht haben, welche den hier mitgetheilten ähnlich sind. Einige der von ihnen beschriebenen Derivate geben mit Alkohol und Salzsäure Ester, andere bleiben völlig intact. Die Ursache der Erscheinung dürfte hier aber eine ganz andere sein, als bei unseren Versuchen mit carboxylhaltigen Säuren; auch finden die von uns ermittelten Structurregeln auf die von v. Kostanecki und Dreher beschriebenen Fälle keine Anwendung.

Eine gewisse Aehnlichkeit mit unseren Beobachtungen zeigen endlich diejenigen von Küster und Stallberg<sup>4)</sup>, welche fanden, dass substituirt Benzonitrile, die die Gruppe



<sup>1)</sup> Dies ist bei der Trimesinsäure nach Fittig (Ann. d. Chem. 147, 801) in der That der Fall.

<sup>2)</sup> Ann. Spl. 7, 15.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 71.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 278, 207.

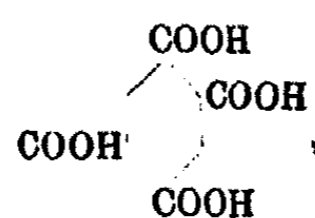
enthalten, nicht verseifbar sind. Hier aber wird die Erscheinung durch den Eintritt einer Nitrogruppe aufgehoben, während solches bei unseren Esterificirungen nicht der Fall ist. Vielmehr zeigen die nitrirten Säuren, von denen oben mehrere Beispiele behandelt wurden, ebenfalls die Erscheinung in voller Deutlichkeit.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

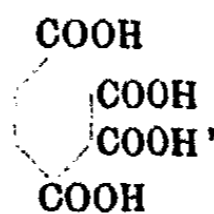
#### Nachschrift.

##### Esterbildung der Prehnitsäure.

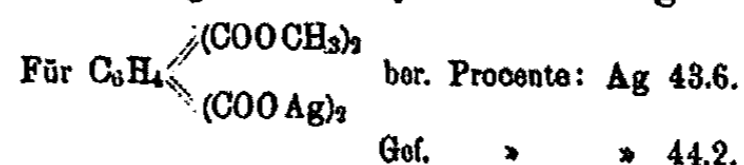
Nachdem die vorstehende Arbeit bereits beendet war, erhielten wir durch die Güte des Hrn. Geheimrath von Baeyer  $\frac{1}{2}$  g schön krystallisirter Prehnitsäure — seinen gesammten Vorrath an dieser kostbaren Substanz. Diese kleine Menge genügte indessen vollkommen, um die Richtigkeit unserer oben geküsserten Annahme zu prüfen. Während die isomere Pyromellithsäure,



den neutralen, in Alkali unlöslichen Tetramethylester gab, lieferte die Prehnitsäure,



unter genau den gleichen Bedingungen nur einen Dimethylester, welcher durch Ausziehen mit Aether leicht isolirt werden konnte. Er zeigte den Schmelzpunkt  $176 - 177^{\circ}$ . Denselben umzukrystallisiren unterliessen wir in Rücksicht auf die kleine Substanzmenge. Er löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkalien, schmeckt stark sauer und giebt, mittels Ammoniak neutralisirt, mit Silbernitrat einen weissen, unlöslichen Niederschlag. Die Analyse desselben ergab:



(Prehnitsaures Silber enthält 63.3 pCt. Ag.) Hiernach kommt dem Salze die Formel  $C_8H_4 \begin{array}{l} \diagup (\text{COOCH}_3)_2 \\ \diagdown (\text{COOAg})_2 \end{array}$  zu, und der Ester ist somit als zweifach saurer, d. i. Dimethylester, charakterisirt.

Demnach zeigen die 3 von uns untersuchten Säuren der Mellithsäuregruppe folgendes ganz verschiedenartige, jedoch genau vorausgesehene Verhalten:

Mellithsäure giebt keinen Ester.

Pyromellithsäure giebt neutralen Tetraester.

Die isomere Prehnitsäure giebt zweifach sauren Dimethylester.

Die vollkommene Uebereinstimmung dieses Befundes mit der Theorie beweist, dass auch die Carboxylgruppe sich mit Schärfe der von uns für die Gruppen  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{Br}$  ermittelten Gesetzmässigkeit unterordnet.

801. Christoph Hartmann und Victor Meyer: Ueber die Jodoniumbasen <sup>1)</sup>.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

Im Anschluss an unsere letzte Veröffentlichung über die Jodoniumbasen <sup>2)</sup> machen wir in den folgenden Zeilen weitere Mittheilungen über diese merkwürdige Körperklasse. In der ersten Arbeit wurden ausser der freien Base,  $\text{J}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J} \cdot \text{OH}$ , die folgenden Salze untersucht: Das Jodid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J} \cdot \text{J}$ , das Chlorid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J} \cdot \text{Cl}$ , das Bromid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J} \cdot \text{Br}$ , das Pyrochromat,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{J})_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$ ; kurz beschrieben wurden das Carbonat, das Ferrocyanid und das Ferricyanid.

<sup>1)</sup> Hr. C. Willgerodt [Journ. f. prakt. Chem. 1894, 466] ist mit der Bezeichnung »Jodoniumbasen« nicht zufrieden und will diesen, von uns nach »Ammoniumbasen« gebildeten Namen einer Klasse von Körpern ertheilen, welche erstens — nicht existiren und zweitens, wenn sie existirten, keine Analoga der Ammoniumverbindungen wären. Denn diese letzteren bilden sich, indem der dreiwertige Stickstoff fünfwerthig wird — ganz analog unseren Jodoniumbasen, welche entstehen, indem das einwertige Jod in den dreiwertigen Zustand übergeht. Die Bereicherung einer Jodoniumverbindung um 2 weitere Alkyle würde in der Stickstoffreihe jeder Analogie entbehren. — Es bleibt also bei »Jodoniumbasen« — wie auch die »Jodosobenzoësäure« ihren ehrlichen Namen behält, und nicht — nach Willgerodt's geschmackvollem Vorschlage — in *o*-Hydroxyjodbenzoat« umgetauft werden kann.

Weiter auf die neueste umfangreiche Polemik Willgerodt's einzugehen erachte ich für überflüssig. Sie steht auf gleichem Niveau mit derjenigen, welche er im vorigen Sommer (Berichte 26, 1802) gegen mich richtete, und es genügt, auf meinen damals veröffentlichten Aufsatz »Hrn. C. Willgerodt zur Antwort« (Berichte, 26, 2118) zu verweisen.

Victor Meyer.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 502.

Wir fügen heut noch die Beschreibung einiger weiterer charakteristischer und theils sehr schön krystallisirender Salze hinzu. Das

#### Nitrat

erhält man als weissen krystallinen Niederschlag aus einer ziemlich concentrirten Basenlösung durch Neutralisation mit conc. Salpetersäure. Es löst sich sehr leicht in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten daraus je nach den herrschenden Bedingungen in kleinen Blättchen oder in derben spiessförmigen Krystallen von ca.  $\frac{1}{2}$  cm Länge. Es schmilzt bei  $153-154^{\circ}$  zu einer wasserhellen bis hellbrannen Flüssigkeit, die sich sehr bald unter Gasentwicklung zersetzt; in grösseren Mengen erhitzt verpufft es.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_5)_2J.NO_3$   
 Procente: N 4.08.  
 Gef. » » 4.01.

Das Nitrat bildet sich auch beim Lösen des Chlorids in rother rauchender Salpetersäure (ca. 1 g in 5 ccm). Verdünnt man diese Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser, so scheidet sich beim Erkalten ein Theil des Nitrats in gut ausgebildeten Krystallen ab.

#### Das saure Sulfat

wird erhalten, indem man eine ziemlich concentrirte Basenlösung mit conc. Schwefelsäure schwach ansäuert und diese Lösung auf dem Wasserbade stark einengt. Beim Erkalten krystallisirt dann das Salz in derben Krystallaggregaten.

Das Sulfat ist äusserst leicht in Wasser löslich und lässt sich deshalb nicht daraus umkrystallisiren. Zur Befreiung von etwa anhaftender Schwefelsäure löst man daher das Salz in möglichst wenig Alkohol und fällt es mit Aether — bei geeigneten Concentrationsverhältnissen in deutlichen farblosen Krystallen — wieder aus. Das so gereinigte Salz reagirt sauer und schmilzt bei  $153-154^{\circ}$  zu einer klaren Flüssigkeit, die sich bei etwas höherer Temperatur zersetzt.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_5)_2JHSO_4$ .  
 Procente: S 8.47.  
 Gef. » » 9.00.

Ein

#### Acetat

haben wir unter besonderen Umständen erhalten. In der vorigen Abhandlung wurde mitgetheilt, dass Jodoso- und namentlich Jodobenzol beim mehrstündigen Schütteln mit Natronlauge angegriffen werden und dass aus der Lösung, welche, zumal beim Jodobenzol, erhebliche Mengen Jodoniumbase enthält, beim Ansäuern mit Essigsäure Niederschläge entstehen. Diese Erscheinung trat beim Jodosobenzol nur in geringem Umfange ein, näher untersucht wurde sie deshalb beim Jodobenzol. Dasselbe wurde mit 5 procentiger Natronlauge auf der



Schüttelmaschine geschüttelt, bis fast Alles in Lösung gegangen war, und alsdann die Flüssigkeit mit Essigsäure schwach angesäuert.

Hierbei fiel ein weisser Niederschlag aus (bei weiterem Säurezusatz verschwindet derselbe wieder), der aus unreinem Acetat bestand. Die durch den Säurezusatz auf etwa 30° erwärmte Lösung wurde sofort filtrirt. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten kleine weisse Krystalle des reinen Acetats aus, welche bei 120° unter Zersetzung schmelzen. Das Acetat liess sich aus reinem Wasser nicht umkrystallisiren und war auch aus einer, mit Eisessig neutralisirten concentrirten Basenlösung nur durch vollkommenes Eindampfen — und dann in unreinem Zustand — zu erhalten. — Aus dem bei 120° schmelzenden, krystallisirten Salz wurde die Essigsäure — nahezu quantitativ — isolirt, indem wir die Substanz mit Wasserdampf behandelten und die mit dem Wasser überdestillirte Essigsäure in essigsauren Baryt verwandelten. Die Menge desselben entsprach der Formel  $J(C_6H_5)_2 \cdot OC_2H_3O$ .

#### Perjodid $(C_6H_5)_2 \cdot J \cdot J + J_2$ .

Ganz analog den Alkylammoniumjodiden bilden auch das Jodoniumjodid ein sehr schön krystallisirendes Jodadditionsproduct. Man erhält dies, indem man das Jodid mit Alkohol anrührt und mit einer alkoholischen Jodlösung tüchtig verreibt. Die Addition vollzieht sich fast momentan, indem sich das Jodid zunächst in einen braunrothen Niederschlag verwandelt.

Das Diphenyljodoniumjodid-perjodid bildet, aus Alkohol krystallisirt, prächtig dunkelrothe, fast schwarze, lebhaft diamantglänzende Nadeln vom Schmp. 138°.

Analyse nach Carius: Ber. für  $(C_6H_5)_2 \cdot J \cdot J + J_2$ .

Procente: J 76.74.

Gef. » » 77.01.

#### Doppelsalze.

Das Chlorid der Base bildet einige sehr charakteristische Doppelsalze:

Das

Quecksilberchloriddoppelsalz  $(C_6H_5)_2 \cdot JCl, HgCl_2$

fällt aus der Lösung des Jodoniumchlorids als weisser flockiger Niederschlag, welcher aus Wasser in schönen, stark lichtbrechenden weissen Nadeln krystallisirt, die bei 172—175° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_5)_2 \cdot JCl, HgCl_2$

Procente: Hg 34.05.

Gef. » » 33.81.

Das

Goldchloriddoppelsalz  $(C_6H_5)_2 \cdot JCl, AuCl_3$ 

wird zunächst in gelben Massen ausgefällt und krystallisirt aus vielem Wasser, in dem es in der Kälte fast unlöslich ist, in goldgelben Nadelchen, die bei 134—135° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_5)_2 \cdot JCl, AuCl_3$ 

Procente: Au 31.74.

Gef. » » 31.76.

Das

Platinchloriddoppelsalz  $[(C_6H_5)_2 \cdot JCl]_2, PtCl_4$ 

bildet einen fleischfarbigen flockigen Niederschlag, der selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich ist und daraus nur in mikroskopischen Nadelchen krystallisirt erhalten werden konnte; er schmilzt und zersetzt sich bei 184—185°.

Analyse: Ber. für  $[(C_6H_5)_2 \cdot JCl]_2, PtCl_4$ 

Procente: Pt 20.05.

Gef. » » 20.13.

Ein besonderes Interesse beanspruchen die

## Schwefelverbindungen

der Jodoniumbasen. Wie schon früher wiederholt hervorgehoben, sind die Jodoniumverbindungen durch eine auffallende Aehnlichkeit mit dem Thalliumhydroxyd und seinen Derivaten ausgezeichnet. Hydroxyd und Carbonat sind leicht löslich und alkalisch, die Halogenverbindungen gleichen in Farbe und Löslichkeitsverhältnissen mehr oder weniger den entsprechenden Thalliumderivaten. Diese Analogie regte die Frage an, ob die neuen Basen nicht auch unlösliche Sulfide bilden möchten. Das ist nun in der That der Fall und die entstehenden Körper sind nach Aussehen und gesammter äusserer Beschaffenheit den frisch gefällten Sulfiden schwerer Metalle täuschend ähnlich.

## Einwirkung von gelbem Schwefelammonium.

Versetzt man eine Lösung der freien Base mit einer solchen von gelbem Schwefelammonium, so entsteht ein dicker, grossflockiger, lebhaft orangeroth gefärbter Niederschlag, welcher bei einiger Concentration die Flüssigkeit breiartig erstarren lässt. Der Niederschlag sieht frisch gefälltem Schwefelantimon täuschend ähnlich und ist nur in der Farbe ein wenig heller. Führt man diesen Versuch bei 0° aus und bewahrt die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage bei dieser Temperatur, so lässt sich das neue Sulfid stundenlang unverändert erhalten. Bei Zimmertemperatur ist es dagegen unbeständig. Wird die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, so ist die Erscheinung

anfangs die gleiche, aber nach kurzer Zeit beginnt der Niederschlag in der Flüssigkeit zu zischen und weisse Dampf Wolken auszustossen, er verliert seine feste Beschaffenheit und ist nach wenigen Minuten völlig in ein leicht bewegliches Oel verwandelt. Da wir auf eine Analyse des sehr zersetzlichen festen Sulfides verzichteten, haben wir statt dessen das durch Zersetzung daraus gebildete Oel untersucht. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen, getrocknet und fractionirt. Zunächst ging

#### Monojodbenzol

über, welches isolirt und durch Ueberführung in das Nitroderivat charakterisirt wurde. Dann folgte ein sehr hoch siedendes Oel, welches ein Gemisch verschiedener Phenylsulfide enthält, unter denen eine von 300—325° übergehende Fraction die bei Weitem vorherrschende ist. Dieses, nicht ganz unzersetzt siedende Oel erwies sich als

#### Phenyltrisulfid.

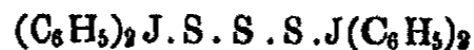
Analyse: Ber. für  $(C_6H_5)_2S_3$

Procente: S 38.40, C 57.60, H 4.00.

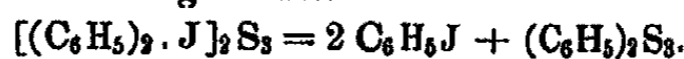
Gef. » » 37.71, » 58.32, » 3.80.

Die niedriger siedenden Fractionen ergaben für Schwefel Werthe, welche zwischen Phenylsulfid und Phenyltrisulfid liegen.

Hiernach besteht das orange gefärbte Sulfid zum grössten Theile aus dem Trisulfid,

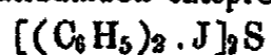


— dessen Entstehung durch die Einwirkung des gelben, schwefelreichen Ammoniumsulfides sich unschwer erklärt — und welches in der Wärme nach folgender Gleichung zerfällt:



Normales Sulfid,  $(C_6H_5)_2J.S.J(C_6H_5)_2$ .

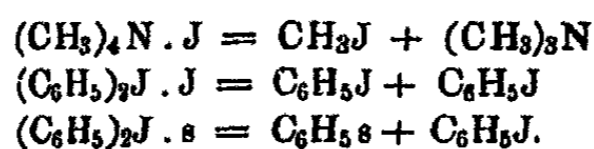
Die den einfachen Metallsulfiden entsprechende Schwefelverbindung



haben wir durch Anwendung von Natriumsulfid,  $Na_2S$ , erhalten. Versetzt man die Lösung der freien Jodoniumbase mit einer Auflösung dieses Körpers, so entsteht sogleich ein hellgelber Niederschlag, welcher in seiner Beständigkeit dem vorher beschriebenen gleicht. Bei Zimmertemperatur verwandelt er sich in kurzer Zeit in ein farbloses Oel, welches wir durch fractionirte Destillation glatt in  $C_6H_5J$  und  $C_6H_5_2S$  zerlegen konnten. Das erstere wurde, wie üblich identificirt, das zweite besass den Siedepunkt 272° und gab bei der Oxydation das Sulfon  $(C_6H_5)_2SO_2$  vom richtigen Schmelzpunkte 127°. Das neutrale Sulfid zerfällt demgemäss quantitativ nach folgender Gleichung in Jodbenzol und Phenylsulfid,



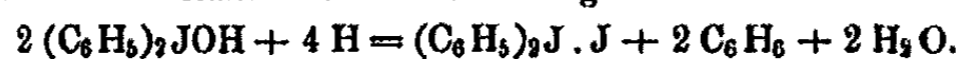
Die Zersetzung entspricht vollkommen derjenigen des Jodids, welches *glatt* in 2 Mol. Jodbenzol zerfällt. Diese Analogie, sowie diejenige mit dem Verhalten der Ammoniumsalze, tritt besonders deutlich in den folgenden 3 Gleichungen hervor, bei deren letzter wir, der besseren Uebersicht halber, an Stelle des wahren Atomgewichts des Schwefels [S = 32] den halbirtten Werth [s = 16] eingesetzt haben:



Zur Charakterisirung der Jodoniumbasen fügen wir noch an, dass dieselben die Lösungen schwerer Metallsalze ähnlich wie Ammoniak oder die fixen Alkalien füllen.

#### Die Reduction der freien Base

in wässriger Lösung mit 5procentigem Natriumamalgam verläuft vollkommen in der Kälte nach der Gleichung:



Es wird also ein Molekül der Base zerlegt in Benzol, Wasser und Jodwasserstoff, und dieser letztere schlägt ein zweites Molekül der Base als unlösliches Jodid nieder. Nur in ganz unerheblicher Menge tritt Jodbenzol als Nebenproduct auf.

Das Benzol wurde aus der wässrigen Flüssigkeit abdestillirt und leicht rein erhalten. Es zeigte den Siedepunkt 80° und gab mit Salpeterschwefelsäure Dinitrobenzol vom richtigen Schmelzpunkt.

Beim Uebertreiben des gebildeten Benzols aus der vollkommen reducirten, noch alkalischen Lösung wurde anfangs die Beobachtung gemacht, dass sich erhebliche Mengen Jodbenzol und Phenol gebildet hatten. Dies tritt jedoch nicht ein, wenn man die alkalische Flüssigkeit, vor der Destillation mit Wasserdampf, neutralisirt, und beruht, wie in besonderem Versuch festgestellt wurde, auf einer secundären Zersetzung des bei der Reduction ausgefallten, in der Lösung suspendirten Jodids. Dieses zerfällt nämlich beim Kochen mit Natronlauge in Jodbenzol und Phenol, indem sich in erster Linie Diphenyljodoniumhydroxyd bildet.

Bezüglich der

#### Bildungsweisen der Jodoniumbasen

sei noch Folgendes erwähnt:

Bei der, in unserer vorigen Abhandlung beschriebenen Darstellung der Base aus einer Mischung von Jodosobenzol und Jodbenzol mit Hilfe von 5procentiger Natronlauge erhält man stets eine geringere Ausbeute, als bei der Anwendung von Silberoxyd; es bleibt immer

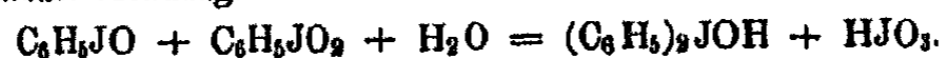
ein Rückstand von etwas Jodbenzol und unverändertem Jodosobenzol, was darauf zurückzuführen ist, dass J o d o b e n z o l allein beim Schütteln mit Natronlauge schon ziemlich leicht in die Jodoniumbase übergeht. Es wird also, trotz der innigen Mischung, die aus Jodosobenzol und Jodobenzol hergestellt wurde, ein Theil des Jodobenzols für sich, ohne Inanspruchnahme von Jodosobenzol, in die Jodoniumbase übergeführt, und es bleibt daher ein Ueberschuss von Jodosobenzol zurück. Die Ausbeute bei Anwendung chemisch reiner Natronlauge (bei Benutzung gewöhnlicher Natronlauge bleibt neben Jodosobenzol etwas Jodoniumchlorid <sup>1)</sup> im Rückstand) betrug höchstens 63 pCt. der Theorie und sank bei Verarbeitung grösserer Mengen auf 58 und 55 pCt., während sich die Ausbeute bei Anwendung von Silberoxyd bis zu 93 pCt. steigern liess. Trotzdem hat auch die Methode mit Natronlauge ihre Vortheile, denn bei ihrer Anwendung findet sich die gesammte abgespaltene Jodsäure in der Basenlösung vor, und da die Menge gerade genügt, bei ihrer Reduction die vorhandene Base in Jodid überzuführen, so hat man nur nöthig, die alkalische Lösung mit schwefliger Säure allein, ohne Zusatz von Jodkalium, zu fällen. Von dem in die Reaction eingeführten Jod geht also fast Alles in Jodoniumverbindung über, während bei der Silberoxyd-Methode etwa die Hälfte der gebildeten Jodsäure, an Silberoxyd gebunden, bei der Filtration im Rückstand bleibt.

#### Jodoniumbase als Nebenproduct bei der Darstellung von Jodobenzolen.

Eine Bildung der Base in geringer Menge findet auch bei der Darstellung von Jodobenzol aus Jodosobenzol mit Hilfe von Wasserdampf statt. (Diese Reaction verläuft am glattesten, wenn man das Jodosobenzol in so viel Wasser suspendirt, als zur Lösung des später gebildeten Jodobenzols bei 100° nöthig ist; andernfalls bleibt leicht etwas von Jodobenzol umhülltes unzersetztes Jodosobenzol zurück). Lässt man nach vollständiger Zersetzung des Jodosobenzols den Inhalt des Destillationskolbens erkalten, filtrirt von dem ausgeschiedenen Jodobenzol ab, dampft etwa auf ein Drittel ein und filtrirt wieder, so findet sich in diesem Filtrat neben etwas Jodobenzol auch die Jodoniumbase in geringer Menge vor und kann daraus als Jodid gefällt werden. Bei Verarbeitung von 100 g Jodosobenzol wurden etwa 3—5 g des Jodoniumjodids erhalten. Offenbar reagirt ein kleiner Theil des gebildeten Jodobenzols mit noch unzersetztem Jodosobenzol bei Gegenwart von Wasser unter Abspaltung von Jodsäure, denn Jodobenzol allein liefert

<sup>1)</sup> Wie wir schon im vergangenen Winter gezeigt haben (diese Berichte 27, 505) scheiden die Laugen der Darstellung von Jodosobenzol aus Jodidchlorid und Natronlauge beim längeren Stehen Krystalle von Diphenyljodoniumchlorid ab.

beim Kochen mit Wasser und Einengen der Lösung keine Spur der Jodoniumverbindung. Die Base bildet sich hier nach der Gleichung:



Bemerkt sei, dass in der Toluolreihe bei Umwandlung des *p*-Jodosotoluols in *p*-Jodotoluol diese Reaction in solchem Umfange stattfindet, dass man dabei sehr erhebliche Mengen der Jodoniumbase erhält.

Eine Anzahl weiterer Jodoniumbasen wird im hiesigen Laboratorium untersucht. Die HH. Mc. Crae und Wilkinson werden später über die aus *p*-Jodtoluol und aus *p*-Chlorjodbenzol erhaltenen Basen berichten.

#### Physiologisches Verhalten der Jodoniumbasen.

Das gesammte Verhalten der Jodoniumbasen legte die Frage nahe, ob dieselben giftig seien, und in wie weit sie sich etwa hierin den Thalliumverbindungen nähern. Auf unsere Bitte hatte unser verehrter College, Hr. Dr. R. Gottlieb die Güte, im hiesigen pharmakologischen Institute eine vergleichende Versuchsreihe mit salzsaurem Diphenyljodonium anzustellen, über deren Ergebnisse er uns Folgendes mittheilt:

»Das salzsaure Salz der Base erzeugt an Fröschen vollständige Paralyse. Dieselbe ist peripherer Natur und beruht auf einer Lähmung der motorischen Nervenenden, aber auch der Muskelsubstanz selbst. Durch diese muskellähmende Wirkung auch kleiner Gaben (0.02 — 0.03 g) und durch die gleichzeitige Lähmung des Herzmuskels bietet die Wirkung der Base (im Gegensatz zu der anderer organischer Jodverbindungen) auch physiologisch eine gewisse Analogie zu manchen Metallen z. B. Blei oder Thallium. Andererseits aber schliesst sie sich durch ihre Wirkung auf die motorischen Nervenendigungen den Ammoniumbasen an.

Die Wirkung am Warmblüter (Kaninchen) ist noch vielseitiger; zu der peripheren Lähmung tritt hier noch eine central lähmende Wirkung auf das Rückenmark und die Medulla oblongata und führt schon nach Gaben von 0.08 pr. Kg. durch Athemstillstand zum Tode«.

Die Analogie, welche die Jodoniumsalze einerseits mit den Verbindungen der schweren Metalle —, andererseits mit den Ammoniumverbindungen zeigen, gelangt also in gewissem Umfange auch in ihrem physiologischen Verhalten zum Ausdruck. —

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

**302. Christoph Hartmann und Victor Meyer: Ueber die Darstellung der Jodobenzoësäure.**

(Eingegangen am 21. Juni.)

Vor einiger Zeit <sup>1)</sup> berichteten wir über die Auffindung und Darstellung der Jodobenzoësäure, welche durch Oxydation der Jodosobenzoësäure mit alkalischer Permanganatlösung erhalten wurde. Bequemer und in gleicher Ausbeute erhält man diese Säure auf folgende Weise:

5.3 g Jodosobenzoësäure werden in einer wässrigen Lösung von 4 g Natronhydrat gelöst und in diese Flüssigkeit wird in der Kälte Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Ansäuern erhält man einen Niederschlag, der aus einem Gemenge von unveränderter Jodosobenzoësäure, etwas *o*-Jodobenzoësäure und zum grössten Theil aus Jodobenzoësäure besteht. Die geringen Mengen Jodobenzoësäure sind leicht durch Ausziehen mit Aether zu entfernen. Die beiden anderen Säuren trennt man, wie schon früher <sup>2)</sup> angegeben, mit Hilfe ihrer Ammoniaksalze.

Diese Darstellungsmethode hat den Vorzug, dass man in kürzerer Zeit zum Ziele gelangt und mit weit geringeren Flüssigkeitsmengen zu operiren hat; ausserdem entsteht eine beträchtlich kleinere Menge *o*-Jodobenzoësäure als Nebenproduct.

Hier sei noch erwähnt, dass die Jodobenzoësäure sich bei monatelangem Aufbewahren partiell zersetzt. Ein solches Präparat zeigte sich nur noch ganz schwach explosiv; es war etwa zur Hälfte in Jodosobenzoësäure übergegangen und konnte mittels des Ammoniaksalzes von dieser befreit werden. Der Rest bestand aus unveränderter Jodobenzoësäure, welche mit starkem Knall explodirte.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

**303. Victor Meyer: Notizen über Aethylnitrolsäure und Nitromethan.**

**Benzoyläthylnitrolsäure.**

Die Nitrolsäuren, obwohl durch ihre schöne Krystallisation sowie durch ihre auffallenden und glatten Reactionen gut charakterisirt, konnten doch zur Zeit ihrer Auffindung — vor 20 Jahren — nicht in wohldefinierte Derivate übergeführt werden, da ihre Salze und Ester sich unbeständig erwiesen und nicht rein zu erhalten waren.

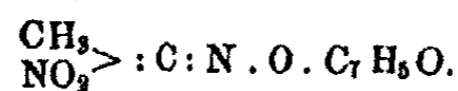
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1727.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1728.

Die seither entdeckte Schotten-Baumann'sche Methode der Benzoylirung gestattet indessen leicht, die Aethylnitrolsäure in ein schön krystallisirendes Benzoylderivat überzuführen:

1 g Aethylnitrolsäure wurde in 5 proc. Natronlauge (0.6 g NaOH) gelöst und mit 1.3 g Benzoylchlorid tüchtig geschüttelt; es tritt geringe Erwärmung ein, die rothe Lösung färbt sich hellgelb und es scheidet sich das Benzoylderivat als weisser, fester Körper ab. Zum Schlusse wurde noch ein geringer Ueberschuss von Benzoylchlorid zugegeben und nochmals tüchtig durchgeschüttelt.

Der Benzylester bildet, aus Toluol krystallisirt, weisse Blättchen, die bei 137° ohne Zersetzung schmelzen.

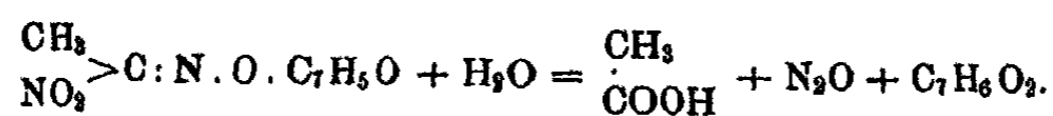
Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:



Analyse: Ber. Proc. N 13.46.

Gef. » » 13.12.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt sich der Ester, ganz entsprechend dem Verhalten der Aethylnitrolsäure, welche in Essigsäure und Stickoxydul zerfällt, in Essigsäure, Stickoxydul und Benzoësäure:



Dieser schön krystallisirende Aether lässt sich andauernd ohne Zersetzung aufbewahren, während die Nitrolsäuren selbst bekanntlich nach einiger Zeit in Fettsäuren, Stickstoff und Untersalpetersäure zerfallen.

#### Natriumnitromethan.

Während das Nitroäthan und seine nächst höheren Homologen leicht in die reinen Natriumsalze überzuführen sind, welche durch Fällung mit alkoholischem Natron sofort von der richtigen Zusammensetzung erhalten werden, bot mir das Natriumnitromethan s. Z. bei der Analyse gewisse Schwierigkeiten. Beim Fällen mit alkoholischem Natron erhielt ich dasselbe stets von niedrigerem Natriumgehalt, welcher nicht der erwarteten Formel  $\text{CH}_2 \text{NaNO}_2$  sondern der Formel  $\text{CH}_2 \text{NaNO}_2 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2 \text{O}$  (oder  $+ \text{C}_2 \text{H}_6 \text{O}$ ) entsprach.

Man erhält indessen das Salz sofort rein und von der Zusammensetzung  $\text{CH}_2 \text{NaNO}_2$ , wenn man Nitromethan mit Aether verdünnt und die Lösung nicht mit alkoholischem Natron, sondern mit einer Auflösung von Natrium in Alkohol fällt. Der mit Aether ausgewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag ergab bei der Analyse 27.4 statt 27.7 pCt. Natrium.



Dies Salz ist bei weitem explosiver, als die früher von mir beschriebene Verbindung. Während diese in kleinen Mengen nur mässig verpufft, detonirt die reine Verbindung mit ausserordentlicher Heftigkeit. Wird dieselbe in einem Reagenzrohr lose zusammengedrückt und dann erhitzt, so ist die Explosion so heftig, dass das Rohr jedesmal in Staub verwandelt wird. Auch auf dem Platinblech explodirt die Substanz lebhaft. Erwärmt man eine kleine Probe der mit alkoholischem Natron gefällten, wenig explosiven Substanz auf dem Uhrglase kurze Zeit im Wasserbad, so geht sie rasch unter Verwitterung in die stark explodirende Verbindung über.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

304. Christian Göttig: Ueber die Bildung von Chlorhydrinestern im Allgemeinen und einen neuen Dichlorhydrinester der Anissäure.

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor kurzer Zeit theilte ich mehrere Beobachtungen<sup>1)</sup> mit, wonach die Entstehung von Estern der drei Oxybenzoësauren aus deren Lösungen in Glycerin unter Einwirkung von Salzsäure sich nicht in normaler Art unter ausschliesslicher Bildung von Oxybenzoësaureglycerinäthern, sondern in der Weise vollzieht, dass hauptsächlich Dichlorhydrinester der betreffenden Säure entstehen.

Bei meinen Versuchen, festzustellen, wie weit sich diese Anomalie auch auf andere Säuren ähnlicher und verschiedener Constitution erstreckt, hat sich bis jetzt herausgestellt, dass auch theilweise bei entsprechender Behandlung ganz anders constituirter Säuren, wie z. B. der Gallussäure und der Bernsteinsäure, Körper entstehen, welche bei Behandlung mit Kalilauge, durch Entwicklung eines von Epichlorhydrin herrührenden chloroformähnlichen Geruches, sich als Ester eines Dichlorhydrins kennzeichneten, während die der Oxybenzoësaure näher stehende Phtalsäure beispielsweise durch Einwirkung von Salzsäure chlorfreie Producte lieferte.

Bei der mehr oder minder beträchtlichen Schwierigkeit, diese Körper zu isoliren, ist es mir bis jetzt nur gelungen, einen Dichlorhydrinester der Anissäure,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}_2$ , in nachfolgend beschriebener Weise rein zu gewinnen.

Bei mehrstündiger Behandlung einer über  $100^\circ \text{C}$ . im Kochsalzbade erhitzten Lösung von Anissäure in etwa dreissigfacher Menge reinen Glycerins mit Salzsäuregas bildete sich eine Substanz, die bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 508, 2741, 3345; 25, 811.

einzelnen Versuchen sich in grösserer Menge krystallinisch ausschied, zumeist aber hauptsächlich in der Flüssigkeit gelöst blieb und aus derselben durch Extraction mit Aether in Gestalt von meistens radial gruppirten Krystallaggregaten gewonnen wurde.

Die Untersuchung des genannten Esters durch Behandlung mit Aetzkali und Baryhydrat zeigte, dass dieser Körper bedeutend schwerer zersetzbar ist, als die auf entsprechende Weise aus den Oxybenzoesäuren erhaltenen Stoffe, so dass der für die Dichlorhydrinester charakteristische Chloroformgeruch beim Erhitzen mit verdünnter Kali- oder Natronlauge gar nicht, durch Behandlung mit Baryhydrat oder sehr concentrirter Kalilauge schwächer als bei entsprechender Behandlung der Oxybenzoesäuredichlorhydrinester bemerkbar wurde. Doch liessen die Ergebnisse der Analyse sowie anderweitige Versuche keinen Zweifel darüber, dass der entstandene Körper ein Dichlorhydrinester der Anissäure war, und dürfte die schwächere Verbreitung des chloroformähnlichen Geruches darauf zurückzuführen sein, dass sich Epichlorhydrin durch Einwirkung sehr concentrirter Lösungen starker Basen bei höherer Temperatur unter Bildung von Glycerin zerlegt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Ber. für $C_{11}H_{12}O_3Cl_2$ :					
Procente: C	50.19,	H	4.55,	Cl	26.91.
Gef. » »	49.92, 50.28, 50.23,	»	4.79, 4.75, 4.77,	»	27.07, 26.29.

Um bestimmte Anhaltspunkte für die Constitution zu haben, beziehungsweise festzustellen, dass der erhaltene Körper ein Ester der Anissäure war, wurde derselbe mit heiss concentrirter Kalilauge gekocht und das erhaltene Product mit Wasser ausgelaugt, sowie durch Salzsäure zerlegt. Der ausgeschiedene Krystallbrei zeigte nach dem Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt zwischen  $178^{\circ}$  und  $180^{\circ}$  C. und erwies sich als Anissäure.

Ein gleiches Resultat ergab sich bei der Behandlung mit überschüssigem, im Krystallwasser geschmolzenen Baryhydrat.

Hieraus ergibt sich, dass der hier in Rede stehende Körper ein Anissäureester ist, und dürfte es sich nur darum handeln, ob er der Ester des  $\alpha$ -Dichlorhydrins,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ , oder ein solcher des  $\beta$ -Dichlorhydrins<sup>1)</sup>,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH \cdot CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ , ist, von dem wiederum zwei verschiedene Modificationen, welche im Verhältniss der stereochemischen Isomerie stehen, theoretisch möglich sind.

<sup>1)</sup> Die von mir mit den Benennungen  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Dichlorhydrin belegten Körper werden theilweise in der chemischen Literatur auch umgekehrt resp. anders, z. B. im Fehling'schen Handwörterbuch primäres und secundäres Dichlorhydrin genannt. Wegen dieser Unklarheiten habe ich zur Vermeidung von Verwechslungen die Constitutionsformeln hier angegeben.

Hierüber dürften die Entstehungsbedingungen des in Rede stehenden Esters Aufklärung geben.

Die Thatsache, dass der Anissäureester bei einer über 100° C. liegenden Temperatur sich bildet, lässt mit Wahrscheinlichkeit darauf schliessen, dass hier die  $\alpha$ -Verbindung vorliegt, insofern auch das  $\alpha$ -Dichlorhydrin, durch dessen Einwirkung auf Anissäure oder dessen Chlorid sich die Entstehung dieses Esters erklärt, hauptsächlich über 100° C. aus Salzsäure und Glycerin entsteht, während bei niedrigerer Temperatur fast nur die Bildung des  $\beta$ -Dichlorhydrins beobachtet wird.

Der Anissäure- $\alpha$ -Dichlorhydrinester bildet Krystallnadeln, welche meist sternförmig gruppirt sind, bei 74—76° C. schmelzen und in Wasser schwer, dagegen in Aether, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Durch Kochen mit verdünnter Alkalilösung ist derselbe schwer zersetzbar, zerfällt jedoch bei Erhitzung mit krystallisirtem Barythydrat oder heiss concentrirter Kalilauge unter Bildung von anissauren Salzen und Epichlorhydrin.

Berlin, den 15. Juni 1894.

### 305. D. Vorländer: Anilin und Isodibrombernsteinsäureester.

(Eingegangen am 22. Juni.)

Zur Darstellung des Dianilinobernsteinsäureäthylesters gingen sowohl Gorodetzky und Hell<sup>1)</sup>, als auch Lopatine<sup>2)</sup> von dem bei 58° schmelzenden Dibrombernsteinsäureester aus.

Durch Einwirkung von Anilin auf den flüssigen Isodibrombernsteinsäureäthylester<sup>3)</sup> entsteht kein isomerer, sondern der bekannte Dianilinobernsteinsäureester.

8 g Isodibrombernsteinsäureäthylester werden mit einem Ueberschuss von Anilin (15 g) und 10 ccm absolutem Alkohol 20 Stunden im Wasserbad erhitzt. Das Product giebt nach der Behandlung mit salzsäurehaltigem Wasser und Aether, der ein braunes Harz aufnimmt, eine reichliche Menge gelblicher Krystalle, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem absoluten Alkohol die Gestalt weisser, glänzender Nadeln erhalten. Diese schmelzen bei 149—150°, sind schwer löslich in Aether und Ligroin, leicht in Chloroform und warmem Benzol und zeigen alle Eigenschaften des Dianilinobernsteinsäureäthylesters (Ausbeute 4 g).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1795.    <sup>2)</sup> Compt. rend. 105, 230.

<sup>3)</sup> Pictet, diese Berichte 13, 1671.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{24}O_4N_2$ .

Procente: C 67.42, H 6.74, N 7.86.

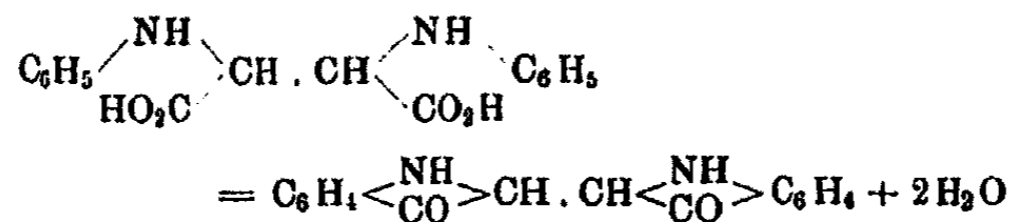
Gef. » » 67.43, » 7.10, » 7.99.

Die Aetherlösung enthält neben einem bräunlichen Harz einen gelb gefärbten Körper, dessen Reindarstellung nicht gelang, und der sich auch bei der Einwirkung von Anilin auf den festen Dibrombernsteinsäureester<sup>1)</sup> bildet. Diese Nebenproducte haben keine basischen Eigenschaften wie der Dianilinobernsteinsäureester und sind in concentrirter Salzsäure unlöslich.

Durch mehrstündiges Kochen des Esters mit alkoholischem Natriumhydroxyd gewinnt man das in Nadeln krystallisirende Natriumsalz. Verdünnte Schwefelsäure macht die Dianilinobernsteinsäure frei, die aus Eisessig in kleinen, vierseitigen Blättchen krystallisirt. Beim Erhitzen bräunt sich die Säure gegen  $180^\circ$  und schmilzt unscharf zwischen  $190$  und  $202^\circ$ <sup>2)</sup>.

Sowohl für die Säure, als auch für den Ester ist es charakteristisch, dass man beim Erhitzen selbst weniger Decigramme mit Chlorzink und einigen Tropfen rauchender Salzsäure eine fuchsinrothe Schmelze erhält. Anilinoessigsäure giebt eine solche Reaction nicht.

Versuche, die Dianilinobernsteinsäure durch wasserentziehende Mittel entsprechend der Gleichung



in Indigo überzuführen, lieferten kein glattes Resultat. Rauchende Schwefelsäure (80 pCt.), welche die ähnliche Condensation bei der Anilinoessigsäure<sup>3)</sup> so leicht veranlasst, versagt hier vollständig, ebenso Phosphorpentoxyd u. a. Dagegen habe ich mit schmelzendem Aetzkali unter 40–50 Versuchen dreimal Indigo erhalten, ohne die Bedingungen der Bildung feststellen zu können.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1796.

<sup>2)</sup> Reissert, diese Berichte 26, 1763.

<sup>3)</sup> Heymann, diese Berichte 24, 1476.

306. Albert Baur: Ueber die Nebenproducte, welche bei der Darstellung des Butyltoluols auftreten.

(Eingegangen am 14. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In meiner letzten Abhandlung über den künstlichen Moschus<sup>1)</sup> habe ich mitgetheilt, dass man ausser dem Butyltoluol bei der Synthese noch andere Kohlenwasserstoffe erhält. Heute möchte ich Einiges über die Nachweisung dieser Nebenproducte andeuten. Obgleich stets ganz reines Toluol und Isobutylbromid bei der Synthese des Butyltoluols angewendet wurde, so erhielt man doch immer eine gewisse Menge von Körpern, deren Siedepunkt entweder höher oder niedriger als der vom Butyltoluol lag. Z. B. aus der Fraction 160 bis 180° habe ich durch öfteres Destilliren am Lebel Butylbenzol bei 167° siedend isolirt; dieser Kohlenwasserstoff zeigt all' die Eigenschaften, welche Schramm<sup>2)</sup> für das tertiäre Butylbenzol angiebt. Das bei der Synthese verwendete Toluol war absolut benzolfrei; es hatte sich also unter dem Einfluss des Aluminiumchlorids, wie Friedel und Crafts früher schon beobachtet haben, ein Theil des Toluols in Benzol gespalten. Die Fraction 190—200° habe ich dazu verwendet, um in derselben das wahrscheinlich vorhandene Butylxylol nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurde eine grössere Menge dieser Fraction durch mässiges Erwärmen mit 3 Th. Schwefelsäure von 66° Baumé, welche mit einer kleinen Menge rauchender Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydridgehalt versetzt war, sulfonirt und die ganze Masse in circa 4 Th. Wasser eingegossen. Durch Neutralisation mit calcinirter Soda wurde daraus das Natronsalz hergestellt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit erstarrte die ganze Masse zu einem dicken Brei. Das hierbei abgeschiedene Salz wurde durch Absaugen von der Lauge getrennt und erwies sich bei der näheren Untersuchung als butyltoluolsulfosaures Natrium. Aus der eingedampften Mutterlauge krystallisirte zuerst das meiste Glaubersalz aus und nach dem weiteren Eindampfen der Lauge erhielt man in Wasser leicht lösliche perlmutterglänzende Blättchen, welche sich bei der näheren Untersuchung als butylxylolsulfosaures Natrium erwiesen. Dieses Salz wurde bei ca. 120—130° scharf getrocknet und mit einem kleinen Ueberschuss der berechneten Menge Phosphorpentachlorid zusammengerieben. Das hierbei entstandene Sulfochlorid wurde durch alkoholisches Ammoniak in das entsprechende Sulfamid verwandelt. Durch Umkrystallisiren aus 55procentigem Alkohol wurde dasselbe gereinigt, bis es einen constanten Schmelzpunkt zeigte. Derselbe liegt bei 141 bis 142°. Das Sulfamid krystallisirt in schönen perlmutterglänzenden Blättchen; es löst sich in Wasser sehr schwer auf, von Alkohol oder Aether wird es sehr leicht gelöst.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2832.

<sup>2)</sup> Schramm, Monatshefte 9, 615.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{17}SO_2NH_2$ .

Procente: C 59.7, H 7.9, N 5.8.  
Gef. » » 59.7, » 8.05, » 6.14.

Das Butylxylol findet sich in ziemlich bedeutender Menge in den Fractionen, welche zwischen 190 und 220° übergehen. Das zur Synthese des Butyltoluols verwendete Toluol war ganz chemisch rein; es enthielt kein Xylol. Auch in der Fraction 180—190° wurde das Butylxylol in kleineren Mengen nachgewiesen. Als man diese Fraction zur Reinigung des in derselben hauptsächlich enthaltenen Butyltoluols am Lebel destillirte, wurde in der Fraction 182—186° neben dem Butyltoluol das Butylxylol nachgewiesen. Dies geschah dadurch, dass man eine grössere Menge dieser letzteren Fraction sulfonirte und aus dem Natriumsalz der Sulfosäure das Sulfamid herstellte. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser und aus ca. 55 procentigem Alkohol gereinigt. Der bei weitem grösste Theil des Sulfamids erwies sich bei der näheren Untersuchung als Butyltoluolsulfamid vom Schmp. 95°. Aus der Mutterlauge erhielt man eine kleine Menge eines Sulfamids vom Schmp. 141—142° C., dieses war also Butylxylolsulfamid; es zeigte ausserdem noch all' die Eigenschaften dieses letzteren Sulfamids. Auch die Fraction 200—218° C. erwies sich bei der näheren Untersuchung als ein Gemisch von Butyltoluol mit Butylxylol. Die beiden Sulfamide wurden aus dieser Fraction hergestellt.

Um sehen zu können, ob dieses Butylxylolsulfamid mit demjenigen übereinstimmt, welches aus reinem Butylxylol bei 202°, siedend hergestellt ist, wurde eine grössere Menge von letzterem in die Sulfosäure verwandelt. Das daraus hergestellte Natriumsalz war in Wasser auch leicht löslich; es gab ein Sulfamid, welches dieselben Eigenschaften hatte, wie das oben beschriebene und welches ebenfalls einen Schmelzpunkt von 141—142° hatte. Die Sulfonirung des Kohlenwasserstoffes geschieht am besten dadurch, dass man einen Theil des Kohlenwasserstoffes mit 4 Th. conc. Schwefelsäure, welche mit ca. 10 pCt. rauchender Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydridgehalt versetzt ist, in der Kälte schüttelt. Nach etwa 12 Stunden ist der Kohlenwasserstoff ganz gelöst; die Lösung wird noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Aus dem trockenen Natronsalz wurde durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und alkoholischem Ammoniak das Butylxylolsulfamid gewonnen. Dasselbe, durch Umkrystallisiren aus 50—60 procentigem Alkohol gereinigt, liefert weisse perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 141—142° schmelzen. Der Kohlenwasserstoff lässt sich in der Wärme nur mit rauchender (20 proc.) Schwefelsäure sulfoniren; die Reaction ist in wenigen Augenblicken beendigt. Will man das Butylxylol mit Schwefelsäure von 66° Beaumé sulfoniren, so muss man mindestens 40 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmen, aber ein sehr grosser Theil des Kohlenwasserstoffes zersetzt sich; man erhält viel Theer und Kohle.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{17}SO_2NH_2$ .

Procente: C 59.7, H 7.9, N 5.8.

Gef. » » 59.7, » 8.05, » 6.02.

Das Sulfanilid, aus dem Sulfochlorid mit Anilinöl erhalten, bildet schöne weisse Nadeln vom Schmp. 143—144°.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{23}SO_2NH_2$ .

Procente: C 68.13, H 7.25.

Gef. » » 68.40, 68.04, » 7.31, 7.34.

Die Fraction 220—250° wurde in zwei Destillate von 220—235° und 235—250° getrennt. Aus diesen beiden Fractionen krystallisiren nach längerem Stehen weisse Prismen vom Schmp. 76°, die unlöslich in Wasser waren, leicht dagegen sich in Alkohol und Aether lösen. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, hatten sie denselben Schmelzpunkt. Die Analyse ergab, dass diese Dibutylbenzol waren, die Butylgruppe ist auch als tertiäre vorhanden.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{19}$ .

Procente: C 88.42, H 11.58.

Gef. » » 88.22, » 11.46.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich dieser Kohlenwasserstoff in der Wärme zu einer Sulfosäure auf, deren Barytsalz aus Wasser in Form von weissen Blättchen  $[2(C_{14}H_{21}SO_3)_2Ba] + 7H_2O$  krystallisirt.

Analyse: Ber. Proc.:  $H_2O$  8.53, Ba 18.56.

Gef. » » 8.52, » 18.79.

Durch Erwärmen des Kohlenwasserstoffes mit Salpeterschwefelsäure erhält man leicht das Dinitroproduct, welches aus Alkohol in weissen Nadeln von schwachem Moschusgeruch krystallisirt. Es schmilzt bei 167—168°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{20}(NO_2)_2$ .

Procente: N 10.0.

Gef. » » 10.2, 10.1.

Das Dinitrodibutylbenzol liess sich nicht durch weiteres Nitriren in das Trinitroderivat verwandeln.

Das Oel, welches nach dem Auskrystallisiren des Dibutylbenzols zurückblieb, zeigte einen Siedepunkt von 240—245°. Trotz längerem Stehenlassen des Oeles in der Kältemischung setzte dasselbe keine Krystalle mehr ab. Wenn man in das Oel einen Krystall von Dibutylbenzol hineinbrachte, so wurde er nicht grösser. Dieses Oel, mit Salpeterschwefelsäure behandelt und längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, gab ein Nitroproduct, welches aus Alkohol in weissen Lamellen krystallisirt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es gereinigt. Es schmilzt constant bei 152—153° und besitzt einen schwachen Geruch nach Moschus. Die Krystalle haben die Zusammensetzung von Trinitrodibutyltoluol.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{21}N_3O_6$ .

Procante: N 12.39.

Gef. » » 12.07, 12.49.

Man kann auch die Fraction 220—250° direct mit Salpeterschwefelsäure behandeln; man erhält ein Gemisch von Nitroproducten, welche sich durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol von einander trennen lassen. Das Dinitrodibutylbenzol krystallisirt zuerst aus, während das Trinitrodibutyltoluol in der Mutterlauge bleibt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus starkem Alkohol lassen sich beide rein erhalten. Das Dibutylbenzol kann man auch synthetisch herstellen. Wenn man die berechnete Menge von reinem Benzol mit der nöthigen Quantität Isobutylbromid oder Pseudobutylchlorid und Aluminiumchlorid kocht, so erhält man ein Kohlenwasserstoffgemenge, welches fast vollständig über 220° siedet.

Es bildet sich nur eine kleine Menge von Kohlenwasserstoffen, die unter 220° sieden. Aus der Fraction über 220° krystallisirte das Dibutylbenzol als derbe Säulen vom Schmp. 76°. Nebenbei bildet sich noch eine kleinere Menge eines nicht fest werdenden Oeles, welches beim Nitriren mit Salpeterschwefelsäure weisse Lamellen aus Alkohol krystallisirt giebt. Dieselben schmelzen bei 152—153°. Dieses ist nichts anderes als das oben beschriebene Trinitrodibutyltoluol.

Gefunden Proc.: N 12.49.

Der krystallisirte Kohlenwasserstoff liefert bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure ein Nitroderivat, welches aus Alkohol als weisse Nadeln vom Schmp. 167—168° krystallisirt. Es gab bei der Analyse 10.12 pCt. Stickstoffgehalt (berechnet 10 pCt. für Dinitrodibutylbenzol).

Ausser diesen Fractionen erhält man bei der synthetischen Darstellung des Butyltoluols eine Fraction, welche über 250° siedet. Auch diese enthält noch viel von den niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen. Durch fortgesetzte fractionirte Destillation kann man allmählich diese alle entfernen und es bleibt nur eine ganz kleine Menge höher siedender Kohlenwasserstoffe zurück, die ich bis jetzt nicht näher untersucht habe. Dieselbe enthält sehr wahrscheinlich das Tributylbenzol und das Tributyltoluol. Ich hoffe später darüber noch Näheres berichten zu können.



307. Albert Baur: Ueber die Nitroproducte des Butylbenzols.

(Eingegangen am 14. Juni; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Da es von Interesse war, zu untersuchen, ob das sogenannte Isobutylbenzol auch ein nach Moschus riechendes Trinitroproduct liefert, so habe ich die Nitroderivate dieses Kohlenwasserstoffs studirt. Zu diesem Zwecke habe ich den Kohlenwasserstoff nach der Friedel-Craft'schen Methode hergestellt. Nach den Untersuchungen von Schramm<sup>1)</sup> wird mit Benzol und Isobutylbromid nach dieser Methode ein tertiäres Butylbenzol erhalten. Auch ich erhielt, wie beim Butyltoluol oder beim Butylxylol, aus Isobutylbromid oder Pseudobutylchlorid stets dieselben Kohlenwasserstoffe. Der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffes ist 167° C. Beim Nitriren desselben mit rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48 in der Kälte erhält man ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel von sehr unangenehmem Geruch.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}NO_2$ .

Procente: N 7.82.

Gef. » » 8.00.

Wenn man dieses Oel der weiteren Behandlung mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade unterwirft, so entsteht nach dem Ausfällen mit Wasser ein gelbes dickes Oel, welches erst beim längeren Stehen in der Kälte sich in Krystalle verwandelt. Durch Hineinwerfen eines Krystalls in das Oel ging die Krystallisation ziemlich rasch vor sich. Die Nitrirung geht sehr langsam von statten, man muss Tage lang auf dem Wasserbade erwärmen, um zum Dinitroderivat zu gelangen. Die Krystalle bilden grosse, derbe gelbe Säulen, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind und nicht nach Moschus riechen. Sie schmelzen bei 61—62° C.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$ .

Procente: N 12.5.

Gef. » » 12.67.

Die Analyse zeigt also, dass ein Dinitrobutylbenzol vorlag.

Das Oel ergab vor der Krystallisation einen Stickstoffgehalt von 13.01 pCt. Es war also wahrscheinlich durch eine Spur Trinitrobutylbenzol verunreinigt.

Das Dinitrobutylbenzol lässt sich durch Behandeln mit dem Salpeter-Schwefelsäuregemisch in der Wärme in das Trinitroderivat verwandeln. Dieses krystallisirt aus Alkohol in gelblich weissen Nadeln,

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie 9, 613—625.

die bei 108—109° schmelzen. Einen Moschusgeruch besitzt es ebenfalls nicht.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{11}(NO_2)_3$ .

Procente: N 15.61,  
Gef. » » 15.29.

### 308. Albert Baur: Ueber das Aethylbutylbenzol.

(Eingegangen am 14. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Bei Gelegenheit der Herstellung dieses Kohlenwasserstoffs nach der Friedel-Crafts'schen Reaction aus Aethylbenzol, Isobutylchlorid oder Pseudobutylchlorid und Aluminiumchlorid wurde beobachtet, dass letzteres, wenn die Reaction durch Zuführung von Wärme unterstützt wird, bei weitem mehr zersplitternd und abspaltend als aufbauend wirkt. Bei dieser Synthese ist es sehr wesentlich, dass man, um eine gute Ausbeute an dem gewünschten Kohlenwasserstoff zu erhalten, bei der Reaction eine möglichst niedrige Temperatur einhält. Es haben schon früher Friedel und Crafts festgestellt, dass durch die Einwirkung des Aluminiumchlorids nicht blos synthetische Reactionen, sondern auch sogen. Abspaltungen und Uebertragungen von Alkoholradicalen bewirkt werden <sup>1)</sup>. Als man Aethylbenzol, welches mit Schwefelkohlenstoff verdünnt war, mit Isobutylchlorid und Aluminiumchlorid, wie es von der Herstellung des Butyltoluols her gebräuchlich war, erwärmte, trat zwar eine heftige Salzsäureentwicklung ein, aber bei der näheren Untersuchung des mit Wasserdampf gereinigten Reactionproductes ergab sich, dass sich nur sehr wenig Aethylbutylbenzol gebildet hatte. Man erhielt bei der fractionirten Destillation am Lebel nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs Destillate, welche zwischen 138 und 250° übergingen. Unverändertes Aethylbenzol war wenig mehr vorhanden, dagegen erhielt man eine ziemlich grosse Menge einer gegen 155—160° siedenden Flüssigkeit, dann folgte eine grössere Menge einer bei 167—170° siedenden Fraction. Hierauf ging ein Destillat über, welches eine beträchtliche Menge des bei 185° siedenden Butyltoluols <sup>2)</sup> enthielt. Von der gegen 200° übergelenden Fraction, in welcher sich wahrscheinlich neben etwa entstandenem Butylxylol das Aethylbutylbenzol finden musste, wurde nur eine kleinere Menge erhalten. Dieselbe zeigte aber beim nochmaligen Destilliren am Lebel keinen constanten Siedepunkt, so dass anzunehmen war, dass sie aus einem

<sup>1)</sup> Compt. rend. 101, 1218.

<sup>2)</sup> Meine Arbeit, diese Berichte 24, 2842.

Gemisch von Kohlenwasserstoffen bestand. Von den höher siedenden Fractionen ging wieder eine grössere Menge über. Da die Synthese dieses Kohlenwasserstoffs in der Wärme eine so schlechte Ausbeute gab, so habe ich versucht, ob diese beim Arbeiten bei niedriger Temperatur eine bessere sei. Zu diesem Zwecke wurden 100 g Aethylbenzol mit 20 g Pseudobutylchlorid und ca. 2–3 g Aluminiumchlorid in einem Kolben unter Abkühlen mit Wasser von  $+8-10^{\circ}$  stehen gelassen. Sofort trat heftige Salzsäureentwicklung ein, welche nach längerer Zeit aufhörte. Auf Zusatz von Aluminiumchlorid erfolgte hierauf keine Salzsäureentwicklung mehr. Als man das Reactionproduct weiter verarbeitete, zeigte es sich, dass zwar etwas mehr Aethylbutylbenzol entstanden war, als nach der obigen Methode, dass aber die Menge anderer Kohlenwasserstoffe bei weitem die überwiegende war. Es wurde deshalb noch ein dritter Versuch angestellt. Hierbei wurde an Stelle des Aluminiumchlorids das gelinder wirkende sublimirte Eisenchlorid verwendet. In einem trockenen Kolben wurden 200 g Aethylebenzol mit 40 g Pseudobutylchlorid gemischt und dieser Mischung 5 g sublimirtes Eisenchlorid zugesetzt. Der Kolben wurde in eine Kältemischung von  $-9-10^{\circ}$  gestellt, es trat sofort eine heftige Salzsäureentwicklung ein, die nach ungefähr 2 Tagen aufhörte. Ein weiterer Zusatz von Eisenchlorid veranlasste kein Auftreten von Salzsäuredämpfen mehr. Das Reactionsgemisch wurde mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf destillirt. Das übertriebene Oel wurde getrocknet und am Lebel fractionirt. Man erhielt hierbei nur wenig an Kohlenwasserstoffen, die unter  $200^{\circ}$  übergangen. Die grösste Menge destillirte zwischen  $200-215^{\circ}$  über. Diese Fraction gab beim nochmaligen Destilliren ein Destillat, welches den genauen Siedepunkt von  $205-206^{\circ}$  hatte. Von diesem reinen Kohlenwasserstoff wurden 73 g erhalten. Diese letztere Methode eignet sich also am besten zur Herstellung von Aethylbutylbenzol, man erhält nach dieser die beste Ausbeute.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{18}$ .

Procente: C 83.33, H 11.11.

Gef. » » 83.99, » 10.95.

Am besten lässt sich der Kohlenwasserstoff in der Kälte sulfoniren. Man verfährt dabei so, dass man in ca. 3–4 Th. concentrirte Schwefelsäure, der man ca. 5 pCt. rauchende Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydridgehalt zugesetzt hat, den Kohlenwasserstoff langsam einträgt und das Gemisch so lange schüttelt, bis der Kohlenwasserstoff vollständig gelöst ist. Das Gemisch wird hierauf noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe mit Wasser verdünnt völlig klar bleibt. Wenn man die Sulfonirung des Kohlenwasserstoffs direct auf dem Wasserbad vornimmt, so verläuft dieselbe sehr schlecht, da sofort ein Geruch nach schwefliger Säure auftritt

und die Masse theilweise verkohlt. Aus der Sulfosäure des Kohlenwasserstoffs erhält man leicht das Natriumsalz, indem man das Sulfonirungsgemisch in Wasser giesst und concentrirte Kochsalzlösung zusetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz in Form von glänzend-weissen Blättchen ab. Wenn man dieses bei 100° trocknet und hierauf mit Phosphorpentachlorid und nachher mit alkoholischem Ammoniak behandelt, so erhält man das Sulfamid des Kohlenwasserstoffs. Dieses lässt sich nach dem Waschen mit kaltem Wasser am leichtesten durch Umkrystallisiren mit 55procentigem Alkohol rein erhalten. Es stellt so schöne weisse Blättchen dar, die bei 98° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{17}SO_2NH_2$ .

Procente: C 59.75, H 7.88, N 5.80.

Gef. » » 59.61, » 7.91, » 6.05.

In rauchender Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff leicht, es genügt eine Erwärmung auf dem Wasserbade etliche Minuten lang, um allen Kohlenwasserstoff in die Sulfosäure zu verwandeln. Wenn man das scharf getrocknete Natriumsalz dieser Sulfosäure mit Phosphorpentachlorid und nachher mit alkoholischem Ammoniak behandelt, so erhält man ein Sulfamid der Disulfosäure dieses Kohlenwasserstoffs. Dasselbe krystallisirt aus 55procentigem Alkohol in schönen, weissen, derben Säulen, die bei 228—229° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}(SO_2NH_2)_2$ .

Procente: C 45.0, H 6.25.

Gef. » » 44.97, » 6.33.

Das Sulfochlorid dieser Disulfosäure krystallisirt ebenfalls in grossen derben Säulen.

Der Kohlenwasserstoff nitriert sich sehr schwer, die Reaction geht viel schwieriger vor sich, als beim Butyltoluol. Man muss sehr lange auf dem Wasserbade erwärmen, bis man ein festes Nitroproduct erhält. Nach der bekannten Weise wurde der Kohlenwasserstoff in überschüssige Salpetersäure langsam eingetragen und die Flüssigkeit längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Das hierbei erhaltene Nitroproduct wurde aus Alkohol umkrystallisirt, es stellt gelbweisse Nadeln dar, die bei 140° schmelzen. Ihre Analyse deutet auf ein Dinitroderivat hin, der Geruch nach Moschus ist nur gering.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}(NO_2)_2$ .

Procente: N 11.11.

Gef. » » 11.74.

Dieses Dinitroproduct wollte ich durch weiteres Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in das Trinitroderivat verwandeln. Trotzdem ich es Tage lang auf dem Wasserbade erhitzte, kam das Dinitroproduct unverändert aus der Nitirungsflüssigkeit wieder heraus. Die Analyse ergab einen Stickstoffgehalt von 11.54 pCt. Nur einmal er-

hielt ich nach langem starkem Nitriren eine kleine Menge des Trinitroäthylbutylbenzols, welche sehr stark nach Moschus roch<sup>1)</sup>. Die leichte Löslichkeit in Alkohol und die schlechte Krystallisationsfähigkeit unterscheiden dieses von den anderen hierher gehörenden Nitroproducten merklich.

### 309. Albert Baur: Ueber die Phenole des Butyltoluols und dessen Aether.

(Eingeg. am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Es war von grossem Interesse, zu untersuchen, von welchem Einfluss auf den Geruch nach Moschus die Einführung der Methoxylgruppe in das Trinitrobutyltoluol ist. Um dahin zu gelangen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Zuerst wurden die Phenole des Butyltoluols hergestellt, diese nachher nitriert und ätherificirt. Die Phenole des Butyltoluols wurden erhalten, indem man die Kresole mit Isobutylalkohol und Zinkchlorid am Rückflusskühler nach der bekannten Weise erhitzte. Zuerst wurde das Butyl-*o*-Kresol vom Siedepunkt 235—237° bereitet, dasselbe zeigte völlig dieselben Eigenschaften, welche Effront für sein butyriertes Kresol<sup>2)</sup> angiebt. Dieses Kresol wurde nitriert; man muss dabei sehr vorsichtig zu Werke gehen, da sehr leicht eine so heftige Reaction eintritt, dass das Phenol ganz verkohlt. Am besten lässt sich so nitriren, dass man in die stark abgekühlte Salpetersäure das in Eisessig gelöste Kresol langsam eintröpfeln lässt. Das mit Wasser gefällte und gut gewaschene Nitroproduct krystallisirt aus Alkohol in schönen gelben Nadeln, die bei 85—86° schmelzen. In Wasser ist dasselbe wenig löslich, es färbt dasselbe intensiv gelb. Von verdünnter Natronlauge wird es leicht gelöst.

Analyse: Ber. für  $C_8 \cdot CH_3 \cdot C_4 H_9 \cdot OH \cdot (NO_2)_3$ .

Procente: N 14.04.

Gef. » » 14.19.

Das Trinitrobutylkresol wurde ätherificirt, indem man das Ammoniaksalz desselben durch Fällen mit Silbernitrat in das entsprechende Silbersalz (braune Nadelchen) verwandelte und dieses durch mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler mit der berechneten Menge Methyljodid in ätherischer Lösung in den Kresoläther umsetzte. Aus der vom Jodsilber abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt dieser in Form von glänzenden gelblich-weissen Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol lassen sie sich am besten reinigen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2842.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2324.

Sie schmelzen bei 69—70° und besitzen keinen Geruch nach Moschus. Wenn man aus dem butylylirten Kresol zuerst den Aether und dann aus demselben das Nitroproduct herstellt, so erhält man einen Nitroäther, welcher genau dieselben Eigenschaften wie der oben beschriebene besitzt. Der Aether wurde durch Kochen des Butylkresols mit Methyljodid und Kalihydrat, welches in Methylalkohol gelöst war, dargestellt.

Analyse: Berechnet für:  $C_{12}H_{18}O$ .

Procents: C 80.9, H 10.1.

Gef. » » 80.5, » 9.93.

Analyse: Ber. für  $C_7 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9 \cdot OCH_4 \cdot (NO_2)_3$ .

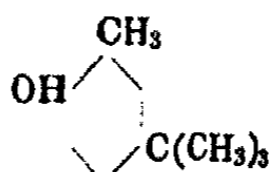
Procents: N 13.42.

Gef. » » 13.44 aus dem Silbersalz, 13.31 aus dem Aether.

Da es sehr wahrscheinlich war, dass bei der synthetischen Herstellung des Butylkresols die Isobutylgruppe sich in die tertiäre umgewandelt hatte, so wurde zur nöthigen Vergleichung das Kresol, welches die tertiäre Butylgruppe enthält, dargestellt. Kocht man *o*-Kresol mit Pseudobutylchlorid und Zinkchlorid in einer Retorte am Rückflusskühler, so tritt sehr bald eine heftige Reaction ein und die Flüssigkeit scheidet sich in zwei Schichten. Dieser Umstand bezeichnet das Ende der Reaction. Die ganze Masse wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen und das Oel mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird das Oel zur Entfernung von etwas vorhandenem Kresoläther mit verdünnter Natronlauge behandelt. Der grösste Theil des Oeles löst sich auf, während nur wenig Ungelöstes zurückbleibt. Dieses wird mit Wasserdampf abgetrieben. Aus der zurückbleibenden klaren Lösung wird das butylylirte Kresol durch Einleiten von Kohlensäure abgeschieden, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Man erhält so eine gelbliche, dickflüssige, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 235—237° siedet. An der Luft bräunt sie sich, in der Kälte erstarrt sie nicht. Beim Nitriren bemerkte ich dasselbe Verhalten wie bei dem oben beschriebenen Kresol. Das Trinitroderivat krystallisirt aus Alkohol ebenfalls in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 85—86°. Der Methyläther aus diesem Butylkresol schmilzt ebenfalls bei 69—70°, er hat auch sonst dieselben Eigenschaften, wie der oben beschriebene. Aus diesen Thatsachen geht es mit Sicherheit hervor, dass in den beiden Kresolen dieselbe Butylgruppe vorhanden ist und dass somit die Isobutylgruppe sich in die tertiäre umgelagert hat.

Schmilzt man butyltoluolsulfosaures Natrium, welches man aus dem *m*-Butyltoluol hergestellt hat, im Silbertiegel mit Kalihydrat, so erhält man ein Phenol, welches mit den oben beschriebenen völlig übereinstimmt. Dasselbe siedet ebenfalls bei 235—237° und bildet

ein gelbes Oel, welches selbst in der Kälte nicht erstarret. Die Constitution dieses Kresols ist also nach Effront <sup>1)</sup>).



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11} \text{H}_{17} \text{O}$ .

Procente: C 80.4, H 9.80.

Gef. » » 80.12, » 9.98.

Durch Behandlung des Oels mit rauchender Salpetersäure nach bekannter Weise erhält man ein Trinitroderivat, das ebenfalls bei 85—86° schmilzt und aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt. Auch der Aether dieses Phenols war mit dem oben beschriebenen völlig identisch.

Wenn man an Stelle des *o*-Kresols *m*- oder *p*-Kresol zur Herstellung von Butylkresol verwendet, so erhält man ebenfalls Producte, die selbst bei der Abkühlung nicht fest werden. Ihre Siedepunkte sind dem des *o*-Butylkresols ähnlich. Auch beim Nitriren zeigen sie ein ähnliches Verhalten. Die Nitroproducte aber zeigen nicht die leichte Krystallisationsfähigkeit wie das Trinitroderivat aus dem *o*-Butylkresol, im Gegentheil diese Producte krystallisiren sehr schwer. Trotz mehrfachen Versuchen blieben diese Producte immer ölig und schmierig. Auch ihre Aether, welche man durch Erwärmen ihrer Silbersalze mit Methyljodid in ätherischer Lösung am Rückflusskühler erhielt, krystallisirten nicht, sondern blieben ölig. Einen Geruch nach Moschus zeigten diese nitrirten Kresole ebenfalls nicht.

Ich habe aber auch noch auf eine andere Art versucht, die Phenoläther des Butyltoluols herzustellen, in der Hoffnung, auf diese Weise zu moschusduftenden Nitroproducten der butylylirten Kresoläther zu gelangen. In meinen ersten Arbeiten <sup>2)</sup> über das Trinitrobutyltoluol habe ich mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen, dass die Stellung der drei Nitrogruppen in dem künstlichen Moschus eine symmetrische ist. Es wurden zu diesem Zwecke Verbindungen hergestellt, welche sich von dem Trinitrobutyltoluol dadurch unterschieden, dass sie noch die Methoxylgruppe oder ähnliche Gruppen bei derselben symmetrischen Stellung der Nitrogruppen enthielten. Reiner *m*-Kresolmethyläther wurde mit Isobutylbromid oder mit Pseudobutylchlorid am Rückflusskühler unter Zusatz von Aluminiumchlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach vollendeter Reaction wurde die Masse mit Wasser gemischt und mit Wasserdampf behandelt. Das abdestillirte Oel wurde nach dem Trocknen am Lebel der fractionirten Destillation unterworfen. Zuerst

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2324.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2837.

ging unveränderter Kresoläther über, hernach stieg das Thermometer rasch auf 210°. Von da ab wurde die Fraction gesondert aufgefangen, bis das Thermometer 230° zeigte. Es blieb nur wenig höher siedendes Öl im Kolben zurück. Die Fraction 210—230° wurde nochmals destillirt und der grösste Theil ging zwischen 222 bis 224° über. Dieses Destillat wurde zur völligen Reinigung über Natrium nochmals destillirt und fast Alles ging zwischen 222—224° über. Die beste Ausbeute an butyrlitem Kresoläther erhält man, wenn man bei der Synthese auf 5 Theile Kresyläther 1 Theil Butylbromid und  $\frac{1}{6}$  bis  $\frac{1}{10}$  Theil Aluminiumchlorid anwendet.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}O$ .

Procente: C 80.9, H 10.10.

Gef. » » 80.48, » 10.4.

Die Nitrirung des Aethers geschieht in der Weise am besten, dass man denselben mit gleichen Theilen Eisessig verdünnt und das Gemisch langsam in 85procentige rauchende Salpetersäure eintröpfeln lässt. Zur Vollendung der Reaction wird die Mischung einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und hierauf in Wasser eingegossen. Da hierbei trotz längerem Erhitzen immer ein kleinerer Theil des Nitroproductes ölig blieb, so wurde der mit Eisessig verdünnte Aether in Salpeterschwefelsäure eingetragen, in der Hoffnung, dadurch ein durchaus festes Nitroproduct zu erhalten. Das Gemisch wurde noch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Man erhielt dabei allerdings ein Nitroproduct, das nach dem Eingiessen in Wasser fest wurde und das stark nach Moschus roch. Bei der näheren Untersuchung des aus Alkohol umkrystallisirten Productes aber zeigte es sich, dass durch die Einwirkung der Salpeterschwefelsäure die Butylgruppe aus dem obigen Aether wieder abgespalten worden war. Das Product hatte den Schmelzpunkt des Trinitro-*m*-Kresolmethyläthers, Stickstoffbestimmungen gaben I. 16.52, II. 16.53, III. 16.7 pCt. Stickstoff (berechnet für diesen Aether 16.3 pCt. N), für den butyrliten Nitroäther würden sich dagegen 13.42 pCt. N berechnen. Der Geruch des Products nach Moschus rührte von einer kleinen Verunreinigung durch den butyrliten Nitroäther her; denn dieser Aether besitzt einen solchen intensiven Geruch nach Moschus, dass die minimalsten Mengen davon genügen, um irgend einem anderen Körper den Geruch nach Moschus beizubringen. Die entsprechenden Propyläther und Amyläther zeigten gegen die Salpeterschwefelsäure dasselbe Verhalten, auch riechen sie nach Moschus. Sie spalten sehr leicht beim Nitriren die Propyl- resp. die Amylgruppe ab, es wurde auch bei diesen Aethern der Trinitro-*m*-Kresolmethyläther erhalten. Durch ein etwas vorsichtigeres Nitriren des Aethers mit Salpeterschwefelsäure wurden Producte erhalten, die sehr stark nach Moschus rochen. Aus Alkohol umkrystallisirt lieferten sie aber immer noch bei der Analyse einen zu



hohen Stickstoffgehalt (14.51 und 15.61 pCt. Stickstoff), es wollte trotz aller Vorsicht nicht gelingen, nach dieser Methode ein reines Präparat zu erhalten. Deshalb wurde versucht, nach der ersten Methode zum Ziele zu gelangen. Man erhält dabei Gemenge von Dinitro- und Trinitroderivaten.

Gef. Proc. C 50.69, 52.32, H 5.41, 5.60, N 11.98, 11.82, 11.74.

Ber. für Dinitrobutylkresolmethyläther.

C 53.73, H 5.97, N 10.44.

Ber. für Trinitrobutylkresolmethyläther.

C 46.00, H 4.79, N 13.42.

Das Gemisch besitzt einen sehr starken Geruch nach Moschus, es lässt sich durch Auflösen in absolutem Alkohol reinigen. Der Dinitrobutylkresolmethyläther ist darin viel schwerer löslich, als der Trinitroäther. Aus concentrirter Lösung scheidet sich der erstgenannte Körper als Oel ab, während das Trinitroderivat in der Lösung bleibt. Aus dieser krystallisirt es beim langsamen Verdunsten in Form von kleinen gelblich-weißen Blättchen. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol kann man sie ziemlich rein erhalten. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, ein völlig reines Präparat zu erhalten. Ich hatte zur Reinigung nicht genügend Substanz.

Analyse: Ber. Procente: N 13.42.

Gef. » » 12.65.

Der Geruch des aus dem Alkohol abgeschiedenen Oeles ist ein ganz widerlicher, während das krystallisirte Trinitroproduct sehr stark nach Moschus riecht. Am Lichte färben sich die Krystalle sehr bald gelb.

Um die Stellung der Butylgruppe in dem Butylkresoläther nachzuweisen, wollte ich denselben der Oxydation mit dem Chromsäuregemisch unterwerfen. Derselbe wird aber dabei völlig verbrannt, es gelingt nicht, ein Oxydationsproduct zu erhalten, von welchem man die Stellung der Butylgruppe in dem Aether ableiten könnte. Das Reaktionsgemisch schäumt während des Kochens ziemlich stark, ein Beweis, dass Kohlensäure entweicht, nach dem Erkalten lässt sich Essigsäure durch den Geruch erkennen. Schon in der Kälte wirkt die Chromsäure stark oxydirend auf den Aether ein, bei dem langsamen Eintragen des Aethers in das Oxydationsgemisch tritt starke Erwärmung ein, die Masse schäumt stark und man erkennt sofort die Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd. Der Aether wird auch hier völlig verbrannt. Uebermangansaures Kali wirkt in der Kälte und in der Wärme ebenso ein.

Reines Anisol wurde wie oben mit Isobutylbromid oder Pseudo-butylchlorid und Aluminiumchlorid gekocht. Man erhielt auf diese Weise bei der fractionirten Destillation eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 220—222° siedete.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{16}O$ .

Procente: C 80.48, H 9.75.

Gef. » » 80.00, » 9.84.

Beim Nitriren dieses Aethers wurde beobachtet, dass derselbe die Einwirkung der Salpeterschwefelsäure viel besser erträgt, als der entsprechende Butylkresolmethyläther. Es spaltet sich hier die Butylgruppe nicht ab, wie dies bei den oben genannten Aethern der Fall ist. Behandelt man das butyrlirte Anisol auf dem Wasserbade mit Salpetersäure, so erhält man ein Dinitroderivat, welches aus Alkohol in glänzenden gelben Blättchen krystallisirt, dieselben riechen nicht nach Moschus und schmelzen bei  $100-101^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{14}O(NO_2)_2$ .

Procente: N 11.76.

Gef. » » 11.42.

Durch stärkeres Nitriren des Aethers oder dieses Dinitroderivats mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme erhält man bei der Krystallisation aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $74-75^{\circ}$  (ohne merklichen Moschusgeruch).

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}O(NO_2)_3$ .

Procente: N 14.04.

Gef. » » 13.60.

### 310. Albert Baur: Beiträge zur Kenntniss des bromirten Butyltoluols.

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Da es ein gewisses Interesse hatte, zu erfahren, in welcher Weise der Eintritt von Chlor oder Brom in das Trinitrobutyltoluol den Geruch desselben nach Moschus beeinflusst, so habe ich zu diesem Zweck das bromirte Butyltoluol hergestellt. Diesen Halogenkohlenwasserstoff habe ich nach der Methode von Kelbe<sup>1)</sup> aus der Sulfosäure durch Verdrängen der Sulfogruppe durch Brom dargestellt. In die wässrige Lösung von butyltoluolsulfosaurem Natrium oder auf die freie Sulfosäure liess ich bei  $50-60^{\circ}$  die berechnete Menge Brom, welches in Bromwasserstoffsäure gelöst war (auf 1 Mol. Sulfosäure 1 Mol. Brom) langsam eintröpfeln. Das Brom verschwindet alsbald und es setzt sich nach kurzer Zeit ein gelbes Oel ab, welches der bromirte Kohlenwasserstoff ist. Ausserdem bildet sich noch eine bromirte Sulfosäure, welche aber in Lösung bleibt. Nachdem sämtliches Brom eingetragen war, wurde die Flüssigkeit so lange bei obiger

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 39.

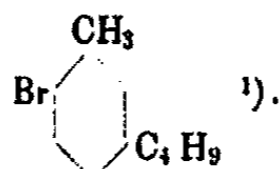
Temperatur auf dem Wasserbade stehen gelassen, bis alles Brom verschwunden war und die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt war. Hierauf wurde das abgeschiedene Oel im Scheidetrichter gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Bei 240—242° ging eine fast farblose Flüssigkeit über, die einen gewürzartigen Geruch hatte. Diese war das Brombutyltoluol.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{15}Br$ .

Procente: C 58.14, H 6.6.

Gef. » » 58.15, » 6.96.

Dieser bromirte Kohlenwasserstoff hat daher folgende Constitution:



Die Einwirkung der Salpetersäure auf den bromirten Kohlenwasserstoff ist eine sehr heftige. Salpeter-Schwefelsäure kann man hier nicht verwenden, da diese trotz starker Abkühlung des Kohlenwasserstoffs und trotz der Verdünnung des Halogenkohlenwasserstoffs mit Eisessig so kräftig auf diesen einwirkt, dass zuerst eine Bromabspaltung und nachher eine Verkohlung eintritt. Es wurde deshalb derartig nitriert, dass man in die stark gekühlte rauchende Salpetersäure den in Eisessig gelösten bromirten Kohlenwasserstoff eintröpfeln liess. Nach längerem Stehen wurde die Masse auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser gefällt und gewaschen.

Es schied sich dabei das Nitroproduct in Form eines gelblichen Oels ab, welches selbst in der Kältemischung nicht fest wurde. Mit Wasserdampf liess sich das Product von der etwa vorhandenen Mononitroverbindung leicht reinigen. Es wurde beobachtet, dass das Oel bei der Analyse vor dem Destilliren mit Wasserdampf zu niedrige Zahlen für den Stickstoffgehalt gab und dass beim Destilliren mit Wasserdampf stets nur eine kleine Menge eines leichtflüssigen Oeles überging. Das zurückbleibende Oel, dessen Menge zu gering war, um den Siedepunkt zu bestimmen, erwies sich nach längerem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse als reines Bromdinitrobutyltoluol, dieses hat einen eigenthümlichen gewürzartigen Geruch, der aber nichts mit dem Geruch nach Moschus gemein hat.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}N_2O_4Br$ .

Procente: N 8.83.

Gef. » » 8.70.

Das Dinitroproduct konnte durch weiteres Nitriren nicht in das Trinitroderivat verwandelt werden.

<sup>1)</sup> Siehe meine Arbeit über die »Butylylirten Kresole«.

Man kann auch die Halogenderivate des Butyltoluols darstellen, indem man Chlor oder Brom auf den Kohlenwasserstoff einwirken lässt. Zu diesem Zwecke liess man zu einer abgewogenen Menge Butyltoluol, welchem zur Beschleunigung der Reaction einige Gramm Jod zugesetzt waren, die berechnete Menge Brom (2 Mol.) langsam zufließen, indem man zu gleicher Zeit die Flüssigkeit durch Hineinstellen in Eis kühlte. Jeder Tropfen Brom erzeugte bei der Vereinigung mit dem Butyltoluol eine heftige Reaction, welche sich durch Erwärmung und durch starke Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar machte. Nachdem alles Brom eingetragen war, hörte die Bromwasserstoffentwicklung auf. Hierauf wurde das Product, um das überschüssige Jod zu entfernen, mehrmals mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das hierbei übergegangene Oel wurde gesammelt, getrocknet und am Lebel fractionirt. Dabei zeigte es sich, dass kein unveränderter Kohlenwasserstoff mehr vorhanden war. Das Thermometer stieg rasch auf 230°, ohne dass unterhalb dieser Temperatur eine nennenswerthe Fraction übergang. Da das Butyltoluol bis 185° siedet, so war dadurch der Beweis gebracht, dass dieses nicht mehr vorhanden, sondern durch die Einwirkung des Broms in ein anderes Derivat verwandelt worden war. Die zwischen 230 und 250° übergegangene Fraction wurde durch nochmaliges Destilliren am Lebel gereinigt. Der bei weitem grösste Theil dieser Fraction ging bei 238—242° über, sodass man mit Sicherheit diesen Siedepunkt für das entstandene Brombutyltoluol als richtig annehmen kann. Dieses Product stellt ein fast farbloses Oel von gewürzartigem Geruch dar. Der Siedepunkt und die sonstigen Eigenschaften dieses Körpers sprechen dafür, dass derselbe dem aus der Sulfosäure des Butyltoluols erhaltenen bromirten Kohlenwasserstoff sehr ähnlich ist. Eine Verbrennung des Brombutyltoluols, aus dem Kohlenwasserstoff durch directe Bromirung erhalten, ergab folgende Zahlen. Wahrscheinlich sind die beiden Producte mit einander identisch.

Analyse: Ber. Procente: C 58.15, H 6.67.  
 Gef. „ „ 58.10, „ 6.67.

Beim Nitriren dieses Productes beobachtete man dasselbe Verhalten gegen Salpeterschwefelsäure wie bei dem zuerst beschriebenen Halogenkohlenwasserstoff. Deshalb wurde dieses Product ebenfalls in Eisessig gelöst und die Lösung langsam in Salpetersäure eingetragen. In ca. 4 Th. rauchender Salpetersäure liess man unter Abkühlen mit Eiswasser den in 2 Th. Eisessig gelösten Halogenkohlenwasserstoff eintröpfeln und einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Weil ich zuerst das Mononitroderivat darstellen wollte, so wurde das Reactionproduct abweichend von dem oben beschriebenen Verfahren nur einige Augenblicke auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde

dasselbe in Wasser gegossen und, um etwa unangegriffenen Halogenkohlenwasserstoff zu entfernen, mit Wasserdampf destillirt. Letzterer geht hierbei zuerst über, während das Nitroproduct erst später mit dem Wasserdampf abdestillirt. Man erkennt dies leicht mit einiger Aufmerksamkeit an der Form der übergehenden Oeltropfen, zuerst kommt ein dünnflüssiges Oel, welches nicht nitrirter Halogenkohlenwasserstoff ist. Sobald mit dem Wasserdampf dicke schwere Oeltropfen übergehen, ist der Beweis geliefert, dass jetzt Nitrohalogenkohlenwasserstoff destillirt. Man muss sehr lange Wasserdampf durchleiten, bis alles Mononitrobrombutyltoluol übergetrieben ist. Etwa vorhandenes Dinitrobrombutyltoluol ist mit Wasserdampf kaum flüchtig, bei dem oben beschriebenen Versuche zeigte es sich, dass nur Mononitroproduct vorhanden war.

Das mit dem Wasserdampf abdestillirte Oel, welches, schwerer als Wasser, sich am Boden des Gefäßes befand, wurde vom überstehenden Wasser befreit und mit absolutem Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde, um etwa vorhandene Spuren von Salpetersäure zu entfernen, mehrmals mit verdünnter Natronlauge im Scheidetrichter behandelt und hierauf noch einige Mal mit destillirtem Wasser gewaschen. Der Aether wurde abdestillirt und das zurückbleibende Oel durch Erwärmen auf dem Wasserbad (was man ruhig thun kann, da das Oel mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig ist) und durch Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure vollständig getrocknet. Dasselbe zersetzt sich bei der Destillation leicht und färbt sich beim Stehen an der Luft dunkelgelb. Frisch bereitet bildet es eine hellgelbe Flüssigkeit von aromatischem Geruch.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}BrNO_2$ .

Procente: N 5.33.

Gef. » » 5.14.

Wenn man den bromirten Kohlenwasserstoff oder das Mononitroderivat desselben längere Zeit mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man ein Reactionsproduct, welches nach dem Eingiessen in Wasser nicht mehr ölig, sondern fest wird. Dasselbe bildet aus 50—60 procentigen Alkohol krystallisirt gelbe Nadeln, welche bei  $107-108^{\circ}$  schmelzen. Einen Moschusgeruch besitzen sie nicht.

Analyse: Ber. Procente: N 8.83.

Gef. » » 8.89.

Der Versuch, in das Dinitrobrombutyltoluol durch rauchende Salpetersäure eine weitere Nitrogruppe einzuführen, misslang, man erhielt trotz längerem Erwärmen auf dem Wasserbade kein Trinitrobrombutyltoluol. Als man zur Nitrirung Salpeterschwefelsäure anwendete, entwickelten sich Bromdämpfe, ein Beweis, dass bereits Zersetzung eintrat.

Lässt man auf die freie Sulfosäure oder auf das Natriumsalz nach Kelbe bei 20—30° Brom einwirken, so erhält man hauptsächlich eine bromirte Sulfosäure. Es bildet sich wenig von dem oben beschriebenen Bromproduct. Die bromirte Sulfosäure ist in Wasser sehr leicht löslich, sie bildet schöne, weisse, glänzende Blättchen. Das Natronsalz und das Bleisalz krystallisiren in grossen atlasglänzenden Blättern. Ein Versuch, das entsprechende Brombutyltoluol aus der bromirten Sulfosäure durch Erhitzen auf 150—180° mit concentrirter Salzsäure im Rohr herzustellen, gab kein Resultat. Die Sulfosäure blieb unzersetzt. Salpetersäure-Schwefelsäure wirkt auf die bromirte Sulfosäure nicht so heftig ein wie auf die nicht bromirte Sulfosäure des Butyltoluols. Die Sulfogruppe wird beim Erwärmen auf dem Wasserbade nur sehr langsam durch die Salpetersäure verdrängt, nach tagelangem Erhitzen auf dem Wasserbade erhielt man nur Spuren einer Substanz, die in Wasser unlöslich war und die nichts anderes war als Trinitrobutyltoluol.

Die Hauptmenge des Nitroproducts war in Wasser leicht löslich, also eine Nitrobromsulfosäure. Die Untersuchung über diesen Körper ist noch nicht ganz abgeschlossen, ich werde demnächst weiteres darüber berichten. Die in Wasser lösliche Nitrobromsulfosäure war völlig geruchlos.

### 311. Albert Baur: Ueber das Butylnaphtalin.

(Eingegangen am 14. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Fround.)

12 Th. Naphtalin und 6 Th. Isobutylbromid wurden zusammen auf dem Wasserbade erwärmt und nachher vorsichtig nach und nach mit 1 Th. Aluminiumchlorid versetzt. Nach vollendeter Reaction wurde mit Wasserdampf destillirt, der Kohlenwasserstoff ging sehr schwer über. Er siedet bei 280° und giebt ein bei 96° schmelzendes Pikrat [gelbe Nadeln] (Wegscheider, M. 5, 237). Die Butylgruppe wird wahrscheinlich auch als tertiäre in dem Kohlenwasserstoff vorhanden sein. Mit Salpeterschwefelsäure nitriert erhält man ein braunrothes Product, das aus Alkohol warzenförmig krystallisirt. Es riecht nicht nach Moschus. Das Nitroproduct sintert im Standgefäss sehr leicht zusammen. Beim Schmelzen wird es bei ca. 50° festweich und bei 79 bis 80° flüssig.

Analyse: Ber. für Trinitrobutylnaphtalin.

Procente: N 13.16.

Gef. » » 13.21, 13.01.

## 312. Albert Baur: Berichtigung.

(Eingegangen am 14. Juni.)

In meiner ersten Arbeit über den künstlichen Moschus<sup>1)</sup> habe ich auch das Dinitrobutyltoluol als ein braunes dickflüssiges Oel beschrieben, welches selbst in der Kälte nicht krystallisiren wollte. Durch Stehenlassen des Oeles mehrere Monate hindurch krystallisirte dasselbe und bildete kleine gelblich weisse Nadeln vom Schmp. 92°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{14}(NO_2)_2$ .

Procente: N 11.8.

Gef. » » 11.79.

## 313. F. W. Schmidt: Ueber die quantitative Bestimmung des Nickels vermittelt ammoniakalischem Quecksilbercyanid.

(Eingegangen am 18. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Wie in der ersten Publication<sup>2)</sup> über diesen Gegenstand angedeutet wurde, sollten die Bestimmungen mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid auch noch auf andere Metallsulfide übertragen werden. Da nun gerade die Bestimmungen des Nickels ein allgemeines Interesse aufweisen, möchte ich mir erlauben, die quantitative Umwandlung von Nickelsulfid in Nickeloxyd im Folgenden kurz zu skizziren.

Für die Bestimmungen war es vor Allem nothwendig, eine bequeme und praktisch leicht durchführbare Methode zur quantitativen Fällung von Schwefelnickel aufzufinden, indem die bis jetzt bekannt gewordenen Vorschriften den gewünschten Zweck nur schwierig<sup>3)</sup> erreichen lassen. Indem man von der Thatsache ausging, dass Schwefelnickel mit Hülfe von farblosem Ammoniumsulfhydrat vollkommen abgeschieden und die Abscheidung durch Zusatz von Ammoniumsalzen befördert wird, führten einige Vorversuche schliesslich zu diesem Verfahren: Der reichlich mit Ammoniumnitrat versetzten Nickelsalzlösung, welche sich in einem Erlenmeyer-Kölbchen befand, fügte man gerade soviel Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit eine schwach bläuliche Farbe<sup>4)</sup> annahm; hierauf gab man zu der über freiem Feuer zum Sieden erhitzten Lösung überschüssiges Schwefelwasserstoff-Wasser, wodurch nach kurzem Aufkochen alles Nickel in Form eines voluminösen, leicht filtrirbaren Niederschlages

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2836.<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 237.<sup>3)</sup> Vergl. darüber Rose, Anal. Chem, 2, 137 f.<sup>4)</sup> Jeder allzugrosse Zusatz von Ammoniak ist zu vermeiden, da überschüssiges Ammoniak die Bildung gelben Schwefelammons und damit die Auflösung von Schwefelnickel herbeiführt.

sich abscheidet und die überstehende Flüssigkeit farblos wird. Man filtrirt nun die noch siedend heisse Lösung und wäscht mit Schwefelwasserstoff-Wasser, dem man gleichfalls Ammonnitrat zugegeben hat. Filtration und Auswaschen dürfen nicht unterbrochen werden; doch ist es nicht nöthig, allzuängstlich hierbei zu operiren, weil das auf angegebene Weise niedergeschlagene Schwefelnickel gegenüber dem oxydirenden Einfluss des Luftsauerstoffs ungefähr das gleiche Verhalten zeigt, wie frisch gefälltes Schwefelkupfer. Zur Controlle der Methode diene eine einprocentige Nickellösung, welche derart erhalten wurde, dass man 1 g nach besonderem Verfahren<sup>1)</sup> gereinigtes Nickel in Salpetersäure löste und die Lösung auf 100 ccm auffüllte. 10 ccm dieser Nitratlösung wurden dann für sich im gewogenen Porzellantiiegel eingedampft und verglüht (I.), ferner fällte man aus 10 ccm der Lösung das Nickel nach angegebener Vorschrift in Form von Schwefelnickel und führte letzteres durch Eindampfen mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid und Verglühen<sup>2)</sup> in Nickeloxydul über (II). Man erhielt so:

Gefundenes Nickeloxydul	Theorie <sup>3)</sup>	Abweichung von der Theorie
I. 0.1277 g	0.1273 g	+ 0.0004 g
II. 0.1275 »	0.1273 »	+ 0.0002 »

Auch die von Hrn. Heinrich v. d. Linde ausgeführten Bestimmungen ergaben ein ähnliches Resultat:

1. Nitratlösungen	2. Fällungen
I. 0.1273 g	I. 0.1277 g
II. 0.1272 »	II. 0.1277 »
III. 0.1272 »	III. 0.1274 »
IV. 0.1274 »	IV. 0.1278 »
	V. 0.1277 »
	VI. 0.1274 »
	VII. 0.1275 »

<sup>1)</sup> Dieses Verfahren, welches zugleich eine einfache und scharfe Trennung des Nickels vom Kobalt gestattet, soll später eine ausführliche Beschreibung finden.

<sup>2)</sup> Das Eindampfen geschieht am besten auf einer Eisenplatte, welche durch die kleinen Flämmchen der Erhitzungsschlange eines Gasofens erwärmt wird. Die eingetrocknete Masse erhitzt man zunächst vorsichtig, indem man durch kreisende Bewegung mit der Bunsenflamme nur die Ränder des Tiegels erwärmt, so lange, bis keine Dämpfe mehr entweichen, erhitzt dann nach und nach die ganze Tiegelfwand des schief gelegten Tiegels, schliesslich den aufrecht gestellten Tiegel mit der vollen Flamme und glüht über dem Gebläse constant.

<sup>3)</sup> Der Rechnung wurde zu Grunde gelegt O = 16, Ni = 58.5.



Die directen Nitratglühungen von je 10 ccm Nickellösung lieferten also im Mittel:

Gefundenes Nickeloxydul	Theorie	Abweichung von der Theorie
0.1273 g	0.1273 g	$\pm 0.0000$ g

Die Fällungen von je 10 ccm der Nickellösung nach angeführter Methode und Umwandlung des abfiltrirten Schwefelnickels in Nickeloxydul mit Hilfe von ammoniakalischem Quecksilbercyanid (Mittel von 7 Bestimmungen):

Gefundenes Nickeloxydul	Theorie	Abweichung von der Theorie
0.1276 g	0.1273 g	+ 0.0003 g

Die früher (l. c.) gemachte Voraussetzung hat sich demnach vollkommen bestätigt und es bietet somit die Bestimmung des Nickels auf obigem Wege durchaus keine Schwierigkeit dar.

Was nun die Wirkungsweise des Ammonitrats bei der Fällung von Metallsulfiden anbelangt, so werfen folgende Beobachtungen hierauf erklärendes Licht. Zuerst fand ich eine Zersetzung von Sulfosalzlösungen durch Neutralsalze bei genauerer Untersuchung des ammoncarbonatlöslichen, weissen Zinnsulfids<sup>1)</sup>. Giebt man nämlich zur Lösung dieser Substanz in Ammoniak Chlorcalcium, Magnesiumsulfat und andere Neutralsalze hinzu, so wird der Körper anscheinend unverändert wieder abgeschieden. In gleicher Weise verhält sich die gelbe Lösung der oxysulfarsenigen Säure, welche entsteht beim Vermischen einer wässrigen Lösung von Arsen-trioxyd mit Schwefelwasserstoff-Wasser. Aus dieser Lösung wird Arsentrisulfid durch Chlornatrium, Jodkalium (fällt quantitativ!), Ammoncarbonat, Magnesiumsulfat etc. abgeschieden, während man bis jetzt nur wusste, dass eine solche Lösung beim Hinzufügen von Salzsäure zersetzt wird. Auch die schön orangerothe Lösung der bisher unbekanntem sulf- resp. oxysulfantimonigen Säure, welche ich durch Vermischen einer stark verdünnten Brechweinsteinlösung mit Schwefelwasserstoff-Wasser darstellen konnte, wird durch Hinzufügen gewisser Neutralsalze zerlegt. Alle diese Lösungen verhalten sich demnach wie die Lösungen colloïdaler Körper, woraus sich die Thatsache, dass die Anwesenheit von Neutralsalzen die Abscheidung von Sulfiden befördert, auf einfache Weise erklärt. Ebenso lässt sich leicht zeigen, dass eine Lösung von Schwefelnickel

<sup>1)</sup> Vergl. Habilitationsschrift, Bern 1893.

in Schwefelammon, vorausgesetzt, dass dieselbe keinen Ueberschuss an Ammoniak enthält, durch Ammonnitrat schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen zersetzt wird.

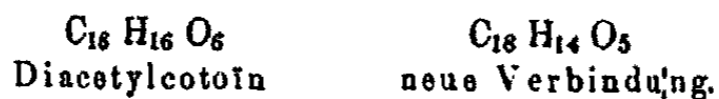
Schliesslich soll nicht unerwähnt bleiben, dass die ausgesprochene Vermuthung<sup>1)</sup>, ammoniakalisches Quecksilbercyanid setze sich mit natürlich vorkommenden Sulfiden, wie z. B. Kupferkies, beim Eindampfen analog um, sich in jeder Hinsicht bestätigt hat. Nicht nur wird das grünlich schillernde Pulver von feinerriebenem Kupferkies beim Eindampfen mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid schwarz, sondern der Eindampfungsrückstand löst sich auch nach dem Verglühen und darauffolgenden Erwärmen mit Salzsäure vollständig auf. Die beschriebene Operation ist in kurzer Zeit ausführbar, wogegen die gebräuchliche Vorschrift zur Oxydation des Kupferkieses mit rauchender Salzsäure resp. chlorsaurem Kalium und Salzsäure mehrere Tage in Anspruch nimmt<sup>2)</sup>.

Bern, Universitätslaboratorium, Juni 1894.

#### 314. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber das Maclurin und Phloretin.

(Eingegangen am 13. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In unserer letzten Mittheilung<sup>3)</sup> über die Constitution des Cotoins zeigten wir, dass dieser Körper, der als Monomethyläther des Benzoylphloroglucins aufzufassen ist, bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natron ausser dem erwarteten Diacetylderivat in geringer Menge eine Verbindung liefert, welche die Zusammensetzung des Diacetylcotoins weniger eine Molekel Wasser aufweist.



Diese letztere Verbindung ist nun, wie wir gezeigt haben, nichts anderes als ein Condensationsproduct des Cotoins mit der Essigsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 238.

<sup>2)</sup> Eine genauere Prüfung der diesbezüglichen Verhältnisse hat ferner ergeben, dass der gleiche Zweck der Aufschliessung von Kupferkies erreicht wird durch einfaches Rösten, des möglichst fein gepulverten Minerals, wenn man letztere Operation vorsichtig in einem Porzellantiegel vornimmt. Das beim Rösten hinterbleibende Kupfer- resp. Eisenoxyd löst sich leicht in warmer concentrirter Salzsäure, so dass diese Lösung direct zur quantitativen Bestimmung beider Metalle benutzt werden kann.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 409.

und als Acetat des Monomethyl-*m*-dioxy- $\beta$ -Phenylcumarins aufzufassen.

Wir haben nun gefunden, dass auch das Maclurin und Phloretin mit Essigsäureanhydrid analoge Verbindungen wie die aus dem Cotoïn erhaltenen, und zwar in ungleich besserer Ausbeute, liefern, und sind der Meinung, dass diesen Körpern eine der aus dem Cotoïn erhaltenen neuen Verbindung ähnliche Constitution zukomme.

#### Maclurin.

Das von der Firma E. Merk in Darmstadt uns in zuvorkommender Weise zur Verfügung gestellte Rohproduct reinigten wir auf folgende Weise: Die ätherische Lösung, die von einem geringen, in der Kälte unlöslichen Rückstand durch Filtration getrennt worden war, wurde zunächst einige Zeit mit Thierkohle geschüttelt. Die leidlich entfärbte Lösung hinterliess nach Entfernen des Aethers einen gelben, fein krystallinischen Rückstand, der zunächst einige Male aus 50procentiger Essigsäure und zum Schluss einmal aus Wasser umkrystallisirt wurde. So erhielten wir ein fein krystallinisches, gelbes Pulver, welches die von Hlasiwetz und Pfaundler<sup>1)</sup> angegebene Zusammensetzung, die später von Benedikt<sup>2)</sup> bestätigt wurde, besitzt.

Der im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Körper enthält noch eine Molekel Krystallwasser; die mit dem so vorbereiteten Material ausgeführte Analyse bestätigte die Formel  $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$ .

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$ .  
 Procente: C 55.71, H 4.28.  
 Gef. » » 55.92, 55.69, » 4.18, 4.11.

Beim Trocknen bei 130–140° verliert das Maclurin das Krystallwasser:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$ .  
 Procente:  $H_2O$  6.13.  
 Gef. » » 5.79.

und lieferte uns das wasserfreie Product bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}O_6$ .  
 Procente: C 59.54, H 3.81.  
 Gef. » » 59.53, » 3.89.

Die Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6$  konnten wir ferner noch durch eine Moleculargewichtsbestimmung in Eisessiglösung bestätigen.

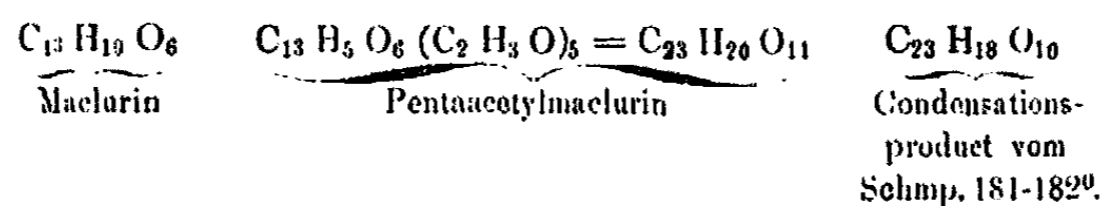
Moleculargewicht: Ber. 262, gef. 267.

Die von Hlasiwetz aufgestellte Formel fanden wir also völlig bestätigt. Hlasiwetz fasst nun das Maclurin als eine Art Aether

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 127, 352.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 185, 117.

des Phloroglucins mit der Protocatechusäure auf und diese Deutung der Constitution des Maclurins, glauben wir, ist bis heute allgemein angenommen. Obwohl es uns nicht möglich war, aus dem Maclurin weder mit Hilfe von Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin wohl ausgesprochene Verbindungen zu erhalten, so neigen wir doch zur Annahme, das Maclurin habe aller Wahrscheinlichkeit nach eine dem Cotoin analoge Constitution, das heisst, es sei als Ketonverbindung aufzufassen. Wie bekannt, wurde eine ähnliche Auffassung schon von Etti<sup>1)</sup> für die Eichengerbsäure aus der Stieleiche ausgesprochen. In dieser unserer Annahme werden wir durch die Thatsache bekräftigt, dass bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron das Maclurin eine Verbindung liefert, die völlig dem neben dem wahren Diacetat aus dem Cotoin in geringer Menge entstehenden Körper entspricht.

Das Cotoin  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$  liefert, wie wir jüngst zeigten<sup>2)</sup>, ein Condensationsproduct, dem folgende empirische Formel zukommt:  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Das Maclurin verhält sich in analoger Weise, denn es liefert eine Verbindung, welche die Zusammensetzung eines Pentaacetyлмаclurins weniger einer Molekel Wasser aufweist:



Hlasiwetz und Pfaundler<sup>3)</sup> erhielten aus dem Maclurin ein öliges Acetat, sie wandten indessen Acetylchlorid an; uns gelang es jedoch, bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von essigsauerm Natron ein krystallinisches, bei 181—182° schmelzendes Product zu erhalten.

Zur Darstellung dieser Verbindung kochten wir eine Lösung von 10 g Maclurin in 60 g Essigsäureanhydrid, die mit 50 g entwässertem essigsauerm Natron versetzt worden war, am Rückflusskühler im Oelbad während ca. 5 Stunden. Nach Entfernung des überschüssigen Anhydrids durch Destillation im Vacuum wurde der Rückstand wiederholt mit heissem Wasser ausgelaugt. Die so bleibende braunschwarze Masse giebt beim Digeriren mit wenig kaltem Alkohol an letzteren ein dunkel gefärbtes, dickes Oel ab, während ein graues krystallinisches Pulver zurückbleibt, das, aus genügenden Mengen heissen Alkohols krystallisirt, weisse, bei 181—182° schmelzende Nadeln liefert. Dieselben besitzen die Zusammensetzung  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$ .

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie 10, 647.    <sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> Beilstein, Handbuch der organ. Chemie 3, 435.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{18}O_{10}$ .

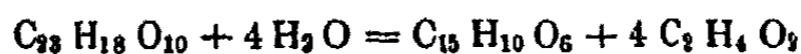
Procente: C 60.79, H 3.96.

Gef. » » 60.71. » 3.99.

Aus 10 g Maclurin erhielten wir 6 g dieser neuen Verbindung; das in kaltem Alkohol, wie wir oben erwähnten, sich lösende, dunkel gefärbte Oel gelang uns nicht weiter zu reinigen.

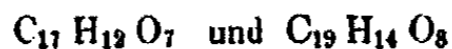
Durch Alkalien lässt sich der bei  $181-182^{\circ}$  schmelzende Körper leicht verseifen, indessen die hierbei entstehenden Producte sind in der alkalischen Lösung, auch selbst wenn man in einer Wasserstoffatmosphäre arbeitet, so veränderlich, dass wir uns vergeblich bemühten, dieselben zu fassen. Wir versuchten daher die Verseifung mit Jodwasserstoffsäure, welche Methode uns seiner Zeit bei Untersuchung des aus dem Cotoïn erhaltenen Condensationsproducts gute Resultate ergeben hatte. Es scheint nun aber, als ob bei dem aus dem Maclurin erhaltenen Acetylproduct die völlige Verseifung ungleich schwieriger von Statten gehe; setzt man aber das Erhitzen mit der Jodwasserstoffsäure zu lange fort, so bewirkt man unter starker Färbung der Lösung eine theilweise Zersetzung des entstehenden Phenols, dessen Reindarstellung, wenn man mit kleineren Mengen arbeitet, nicht gelingt.

Nach der Analogie mit dem aus dem Cotoïn erhaltenen Condensationsproduct war die Bildung eines Phenols von der Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_6$  folgender Gleichung gemäss:



zu erwarten.

Unsere von dem erhaltenen Product ausgeführten Analysen gaben uns Zahlen, die zwischen den für die Formeln:



berechneten schwanken.

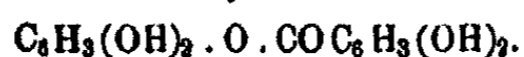
Wir kochten 4 g der Acetylverbindung mit 40 ccm Jodwasserstoffsäure ( $127^{\circ}$  Sdp.) ungefähr 2 Stunden am Rückflusskühler im Oelbad. Aus dem in Wasser gegossenen Reactionsproduct, zu dem wir, um freies Jod zu entfernen, etwas schweflige Säure gaben, setzten sich nach längerem Stehen mehr oder weniger braun gefärbte Krystalle ab. Dieselben wurden aus heissem Wasser unter Zugabe von Thierkohle mehrmals umkrystallisirt. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich so gelbe, glänzende Blättchen ab, die, bis  $270^{\circ}$  erhitzt, noch nicht schmelzen und Krystallwasser enthalten, das sie beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum verlieren.

Den von uns so bei der Analyse von Producten verschiedener Darstellung erhaltenen Zahlen können wir somit nur einen sehr relativen Werth beimessen:

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{10}O_5$ : Proc.: C 62.93, H 3.49.  
 » »  $C_{17}H_{12}O_7$ : » » 62.19, » 3.66.  
 » »  $C_{19}H_{14}O_9$ : » » 62.62, » 3.78.  
 Gef. » » 62.15, 62.20, 61.86, 61.14<sup>1)</sup>.  
 » » H 3.67, 3.53, 3.69, 3.89<sup>1)</sup>.

Waren wir somit vorläufig noch nicht in der Lage für die Constitution des Maclurins, sowie des aus demselben erhaltenen Condensationsproductes, directe Beweise zu erbringen, so sind wir trotzdem, wie wir schon erwähnten, zu der Annahme sehr geneigt, dass ersterem eine dem Cotoïn analoge Constitution zukomme.

In jedem Falle glauben wir bewiesen zu haben, dass das Maclurin im Stande ist, unter Angabe von sechs Molekeln Wasser eine neue Verbindung zu liefern, die fünf Acetylgruppen enthält. Nimmt man aber im Maclurin eine Anhydridbindung an, so wäre im besten Falle nur die Bildung eines Tetraacetylderivats zu erwarten:



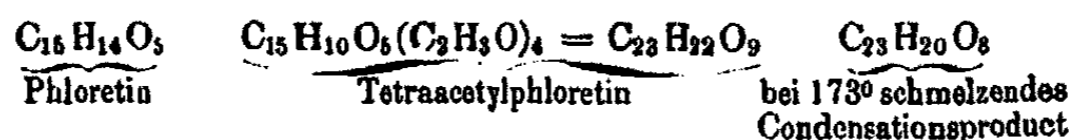
#### Phloretin.

Das zu unserer Untersuchung dienende Phloretin stellten wir uns nach der eleganten, von Hugo Schiff<sup>2)</sup> angegebenen Methode aus dem Phloridzin dar. Um jedes Zweifels betreffs der Zusammensetzung desselben entoben zu sein, führten wir noch eine Analyse des aus 50 procentiger Essigsäure einige Male umkrystallisirten Products aus. Die hierbei erhaltenen Zahlen waren:

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}O_5$ .  
 Procente: C 65.69, H 5.11.  
 Gef. » » 65.75, » 5.29.

Hugo Schiff<sup>3)</sup> beschreibt nun ein amorphes Diacetylphloretin, das er mit Hülfe von Acetylchlorid erhalten hatte. Ohne Zweifel wirkt nun Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von essigsaurem Natron ganz anders auf Phloretin ein und das von Schiff beschriebene Product ist somit durchaus verschieden von dem unserigen.

Aehnlich wie das Cotoïn und das Maclurin giebt das Phloretin bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von essigsaurem Natron eine Verbindung von der Zusammensetzung eines Tetraacetylphloretins weniger einer Molekel Wasser:



<sup>1)</sup> Das zu dieser Analyse dienende Product war durch kürzeres Kochen (etwa eine halbe Stunde) aus dem bei 181—182° schmelzenden Acetylproduct erhalten worden.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 172, 357.    <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 156, 2.

Bei der Acetylierung verfahren wir folgendermaassen: 10 g Phloretin wurden in 65 g Essigsäureanhydrid gelöst und diese Lösung unter Zugabe von 65 g essigsaurem Natron einige Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids wurde der Kolbeninhalt mit warmem Wasser zur Entfernung des essigsauren Natrons wiederholt ausgelaugt und dann der bleibende Rückstand zunächst mit wenig kaltem Alkohol digerirt. Das bleibende, von der gefärbten Mutterlauge getrennte sandige Pulver wurde sodann aus grösseren Mengen Alkohols, worin es auch in der Wärme nur schwierig löslich ist, wiederholt umkrystallisirt. So erhielten wir schliesslich weisse, bei 170—171° schmelzende Nadeln. Dieselben sind indessen noch nicht völlig rein. Es entsteht nämlich bei der Acetylierung augenscheinlich noch ein anderer, in Alkohol löslicherer Körper, der somit in den ersten Mutterlaugen sich vorfindet, einen niedrigeren Schmelzpunkt (etwa 145—150°) aufweist, und dessen völlige Trennung von den zuerst erwähnten Nadeln eine sehr schwierige ist. Wir haben daher das erwähnte, bei 170—171° schmelzende Acetylproduct durch Verseifung mit Jodwasserstoffsäure in das entsprechende Phenol übergeführt und aus letzterem wieder das Acetat dargestellt. Das so wiedererhaltene aus Alkohol und Essigäther krystallisirte Product schmolz bei 173° und lieferte uns bei der Analyse bessere Zahlen. Von den nachstehenden Analysen entsprechen I und II dem oben erwähnten, aus Alkohol wiederholt gereinigten, bei 170—171° schmelzenden Condensationsproduct, Analyse III hingegen dem aus dem freien Phenol regenerirten, bei 173° schmelzenden Acetat.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{20}O_3$ .  
 Procente: C 65.09, H 4.76.  
 Gef. » » 64.53, 64.50, 64.77. » 4.66, 4.78, 4.95.

Die neue Verbindung ist löslich in Aether, nur schwierig auch in heissem Alkohol, ferner löslich in Essigäther, Aceton, Benzol und Essigsäure. Beim Erkalten scheidet sie sich aus allen diesen Lösungsmitteln fast vollständig wieder ab.

Kocht man den in Rede stehenden Körper etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde mit der 10fachen Menge Jodwasserstoffsäure (127° Sdp.), so erhält man beim Eintragen der Lösung in Wasser und nach Zugabe von etwas schwefliger Säure eine harzige Abscheidung, die jedoch nach kurzer Zeit fest wird. Das aus 50procentiger Essigsäure krystallisirte Product liefert schwach gelb gefärbte, bei 213° schmelzende Nadeln, die bei der Analyse uns Zahlen ergaben, welche mit der Formel:  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$  übereinstimmen.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{14}O_3$ .  
 Procente: C 68.45, H 4.63.  
 Gef. » » 68.39, » 4.72.

Der so erhaltene Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure und Essigäther, unlöslich in Petroleumäther. In den Alkalien und deren kohlensauen Verbindungen erfolgt Lösung. In wässrig-alkoholischer Lösung erhält man mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von essigsaurem Natron wird, wie wir schon oben erwähnten, die bei 173° schmelzende Acetylverbindung gebildet.

Nach diesen Versuchen erscheint es somit wahrscheinlich, dass die aus dem Phloretin erhaltenen Verbindungen:



eine analoge Constitution besitzen wie die von dem Cotoïn abstammenden Condensationsproducte.

Bologna, 15. Juni 1894.

### 315. Martin Krüger: Ueber die Bestimmung des Stickstoffes in Nitraten, Nitro- und Nitroso-Verbindungen auf nassem Wege.

(II. Mittheilung.)

(Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.)  
(Eingegangen am 18. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Bei stickstoffhaltigen Körpern, in deren Molekül die Stickstoffatome mit Sauerstoff verbunden sind, giebt bekanntlich weder die ursprüngliche Kjeldahl'sche Methode noch die Wilfarth'sche Modification brauchbare Resultate. Auch wenn man dem Säuregemisch Benzoesäure hinzufügt, wie es v. Asbóth<sup>1)</sup> vorschreibt, erhält man bei Nitraten nur annähernde Werthe.

Jodlbauer<sup>2)</sup> wendet statt Benzoesäure die leicht nitrirbare Phenolschwefelsäure an und führt gleichzeitig mit Hilfe eines Reductionsmittels die zuerst entstandenen Nitrokörper in Amidverbindungen über. Er behandelt daher die Nitrate mit einem Gemische von Schwefelsäure und Phenolschwefelsäure, dem er gleichzeitig 2—3 g Zinkstaub und einige Tropfen einer verdünnten Platinchloridlösung hinzufügt. Die Methode giebt sehr gute Resultate, jedoch muss als ein Uebelstand derselben angesehen werden, dass die Salpetersäure zunächst als Nitrogruppe an einen aromatischen, schwer zerstörbaren Complex gebunden wird, um sie reduciren zu können.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 25, 575.    <sup>2)</sup> Chem. Centralblatt 17, 433.



Nitro- und Nitrosokörper reducirt Da fert<sup>1)</sup> in englischer Schwefelsäure oder in einem Gemenge von Alkohol und englischer Schwefelsäure durch Zinkstaub und zerstört die so gebildeten Amidokörper mit dem Kreuzler'schen Säuregemisch (bestehend aus 1 Liter conc. Schwefelsäure, 200 g Phosphorsäureanhydrid) unter Zusatz von wenig Quecksilber.

Als Reductionsmittel wurde bei den folgenden Analysen eine stark salzsaure Lösung von Zinnchlorür, welche im Liter 150 g Zinn enthält, angewendet, ferner metallisches, am besten durch Zink aus Zinnchlorürlösungen gefälltes Zinn. Die auf diese Weise aus Nitro- und Nitroso-Verbindungen erhaltenen Amidokörper wurden dann nach dem früher beschriebenen Verfahren<sup>2)</sup> mit Kaliumbichromat in conc. Schwefelsäure oxydirt.

Die Ausführung der Stickstoffbestimmung in Nitro-, Nitroso-Verbindungen und in Nitraten gestaltet sich demnach folgendermaassen:

0.2—0.3 g<sup>3)</sup> der zu analysirenden Substanz werden in einem Rundkolben mit etwa 20 ccm Wasser oder bei in Wasser schwer löslichen Körpern mit 20 ccm Alkohol, darauf mit 10 ccm Zinnchlorürlösung und 1.5 g Zinnschwamm versetzt. Alsdann erwärmt man über kleiner Flamme bis zur vollständigen Entfärbung des Gemisches und bis zur Lösung des Zinns. Ist diese erfolgt, so fügt man vorsichtig nach dem Erkalten der Flüssigkeit und, wenn Alkohol angewendet war, nach dem Verjagen desselben 20 ccm conc. Schwefelsäure hinzu, dampft ein bis zur Entwicklung reichlicher Schwefelsäuredämpfe und oxydirt nach dem Erkalten der Lösung den erhaltenen Amidokörper mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumbichromat, wie es in der früheren Mittheilung angegeben ist.

Bei mit Wasserdämpfen auch aus sauren Lösungen flüchtigen Nitrokörpern erwärmt man die alkoholische, mit Zinnchlorürlösung und Zinn versetzte Lösung derselben zunächst auf dem Wasserbade und verjagt erst nach vollständiger Reduction den Alkohol über freiem Feuer. Noch zweckmässiger und sicherer erhitzt man flüchtige Verbindungen mit der Zinnchlorürlösung allein im geschlossenen Rohr, welches in ein mit siedendem Wasser gefülltes Gefäss gestellt wird.

Die Stickstoffbestimmung in Nitraten gestaltet sich in sofern bedeutend einfacher, als hier die Oxydation mit Kaliumbichromat natürlich wegfällt. Sobald das metallische Zinn in der schwach siedenden salzsauren Zinnchlorürlösung sich gelöst hat, ist die Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak vollendet und letzteres kann sofort aus der verdünnten und mit Alkali im Ueberschuss versetzten Lösung destillirt werden.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 1888, 224.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 609.

<sup>3)</sup> In der früheren Mittheilung ist irrthümlich 0.2—0.8 g angegeben.

Name der Substanz	Menge g	Gefunden Proc.	Berechnet Proc.
Nitrobenzol . . . .	0.3127	11.47	11.38
Nitrophenol . . . .	0.2288	10.20	10.07
<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd .	0.2435	9.13	9.27
»	0.3158	9.17	»
Nitranilin . . . . .	0.2399	20.07	20.29
»	0.1912	20.09	»
Nitrosodimethylanilin .	0.1708	18.71	18.67
Pikrinsäure . . . . .	0.1992	18.39	18.34
»	0.2224	18.46	»
Kaliumnitrat . . . . .	0.2664	13.90	13.86
»	0.2437	13.89	»

### 316. B. Lepsius: Zur Esterbildung aromatischer Säuren.

(Eingegangen am 22. Juni.)

Zu dem kürzlich von V. Meyer<sup>1)</sup> aufgestellten »seltsamen Gesetze bei der Esterbildung aromatischer Säuren« bin ich in der Lage, einen kleinen Beitrag zu liefern.

Vor einiger Zeit versuchte ich, die jetzt leicht zugängliche *s*-Trinitrobenzoesäure nach der üblichen Methode in ihren Methylester zu verwandeln; merkwürdiger Weise wollte aber der Versuch nicht zu dem gewünschten Resultate führen. Als kurz darauf V. Meyer eine ganz ähnliche Beobachtung an zwei analog constituirten Benzoesäuren machte, kam ich sogleich auf jenen Fall zurück und versuchte unter den von V. Meyer befolgten Umständen die *s*-Trinitrobenzoesäure mit Methylalkohol und Salzsäuregas quantitativ zu esterificiren; es wurde hierbei aus ca. 5 g der Säure ein Aetherrückstand von 0.0083 g gewonnen, welcher einer Estermenge von nur 1.66 pCt. entsprechen würde.

Auch die *s*-Trinitrobenzoesäure ordnet sich somit dem eigenthümlichen Gesetze V. Meyer's unter, wonach diejenigen trisubstituirten Benzoesäuren, deren Substituenten symmetrisch (2, 4, 6) angeordnet sind, nur in ganz beschränktem Maasse esterificirt werden können.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 510.

<sup>2)</sup> Diese Säure wird von der Chemischen Fabrik Griesheim technisch dargestellt.

317. Georg Wagner: Zur Oxydation cyclischer Verbindungen.

[Erste vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Warschau.]

(Eingegangen am 22. Juni.)

Im Nachfolgenden erlaube ich mir, die Ergebnisse einiger Untersuchungen, welche in meinem Laboratorium auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung, welche den eifrigsten Beistand des Hrn. Assistenten N. Mariza genoss, seit einigen Jahren ausgeführt werden, der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Mentomenthen.

Das Ziel dieser von Tolotschko ausgeführten Untersuchung war, die Oxydation cyclischer Verbindungen in dem möglichst einfachsten Falle und nebenbei die Structur des Menthens, welche beim Beginn derselben so gut wie garnicht bekannt war, zu studiren. Erst im Laufe dieser Untersuchung erschienen die Abhandlungen von v. Baeyer, welche auf die eleganteste Weise nachwiesen, dass die Doppelbindung in diesem Menthen, wie übrigens in Betracht der von Artb. Mehrländer und Semmler aufgeklärten Structur des Menthol zu erwarten war, den Platz  $\Delta^3$  einnimmt <sup>1)</sup>. Jedoch schliessen auch diese höchst scharfsinnigen Untersuchungen v. Baeyer's nicht die Möglichkeit aus, dass das Menthen  $\Delta^3$  eine Beimengung seines Isomeren  $\Delta^2$ , wie dies aus meinen Untersuchungen, welche die Regelrässigkeit der Abspaltung von Jodwasserstoff aus den tertiären und secundären Alkyljodüren betreffen <sup>2)</sup>, zu folgern war, enthält. Sollte

<sup>1)</sup> In der Nomenclatur folge ich dem Vorschlage Baeyer's (diese Berichte 27, 436). nur scheint es mir gebotener, dem Namen »Terpene« seine triviale Bedeutung, an die man sich überaus gewöhnt hat, zu reserviren. d. h. mit diesem Namen die Gruppe cyclischer Kohlenwasserstoffe,  $C_{10}H_{16}$ , verschiedener Structur zu bezeichnen. Um dies zu erzielen, nenne ich Hexahydrocymol — Menthan, Tetrahydrocymole — Menthene, Dihydrocymole — Menthadene, u. s. f.

<sup>2)</sup> Ich habe nämlich gefunden, dass tertiäres Amyljodür (diese Berichte 21, 1235) bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge nicht ausschliesslich Trimethyläthylen, sondern ein Gemenge dieses Kohlenwasserstoffes mit dem unsymmetrischen Methyläthyläthylen giebt. Später habe ich gezeigt (»Zur Oxydation ungesättigter Verbindungen«, Warschau 1888), dass Butylen aus dem secundären Butyljodür bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zwei Glycole liefert, von denen das eine, symmetrisches Dimethyläthylenglycol (21 g), bei 178—180° siedete, während das andere (ca. 2.5 g) erst bei 189—192°, also bei der Siedetemperatur des Aethyläthylenglycols (190—193°) überging und bei der Oxydation ein Gemenge von Essigsäure und Propionsäure gab. Da nun Propionsäure nur aus Aethyläthylenglycol, resp. Aethyl-

diese Folgerung begründet sein, so war bei der Oxydation des Mentho-  
menthens die Bildung zweier Glycole und einer zweibasischen Säure,  
 $C_{10}H_{18}O_4$ , zu erwarten. Nun ist es zwar bisher nicht gelungen, diese  
Erwartung zu bestätigen, dafür liefern aber auch die nachstehenden  
Untersuchungen keine Beweise gegen die Richtigkeit derselben, weshalb  
dieser Theil der Aufgabe in Zukunft von Neuem in Angriff genommen  
werden wird.

Das für die Untersuchung nöthige Menthen wurde zuerst zu  
Folge der Angabe Beckmann's<sup>1)</sup> Menthol gehe bei der Behandlung  
mit concentrirter Schwefelsäure leicht in Menthen über, auf diesem  
Wege darzustellen versucht. Es hat sich aber herausgestellt, dass

äthylen entstehen kann, so muss dieses letztere sich aus dem secundären  
Butyljodür neben dem Hauptproducte — Dimethyläthylen — gebildet haben.  
Entsprechend diesem Resultate wurde gefunden, dass Hexylen aus dem secun-  
dären Hexyljodür aus Mannit, welches bei 66.5—68° (hauptsächlich bei  
66.5—67°) siedet, bei der Oxydation gleichfalls zwei Glycole liefert, von  
denen das eine, Methylpropyläthylenglycol (ca. 30 g), den Sdp. 200—202°  
hatte, während das andere (ca. 3 g) zwischen 208—212° destillirte und bei  
der Oxydation eine Säure gab, deren Zusammensetzung derjenigen der  
Valeriansäure (gefunden 52.5 pCt. Ag; berechnet 51.67) nahe steht. Aus  
diesen Befunden glaube ich folgern zu dürfen, dass die Abspaltung von  
Jodwasserstoff vermittelt weingeistiger Kalilauge unter den gewöhnlich ein-  
gehaltenen Bedingungen aus den Jodüren solcher secundärer und tertiärer  
Alkohole, bei denen die dem Kohlenstoffatome, an welchem das Jod haftet,  
benachbarten Kohlenstoffe ungleich hydrogenisirt sind, nicht ausschliesslich  
in einer Richtung, wie Saytzeff's Regel voraussetzt, sondern in allen denk-  
baren Richtungen, welche zur Bildung der Olefine führen können, erfolgt, so  
dass besagte Regel nur die Hauptrichtung für die gewöhnlichen Bedingungen  
bestimmt. Dasselbe wird wohl statthaben, wenn die bezeichneten Kohlenstoffe  
gleich hydrogenisirt sein, aber Radicale verschiedener Grösse oder Structur  
angehören werden. Die mit Hexylen erlangten Resultate beweisen zugleich,  
dass secundäres Hexyljodür aus Mannit dem Methylbutylcarbinol entspricht,  
oder wenigstens wesentlich aus solchem Jodür besteht, denn kein anderes  
Jodür normaler Structur kann neben Methylpropyläthylon ein Hexylen geben,  
welches sich zu Valeriansäure oxydirt. Wenn man also der Meinung von  
Combes und Le Bel (Bull. 1892, 551), nach welcher der aus dem Jodür  
erhältliche Alkohol im Wesentlichen Aethylpropylcarbinol sein soll, beipflichtet,  
so ist bei seiner Bildung eine Umlagerung vorauszusetzen. Mir scheint aber  
eine solche nicht besonders wahrscheinlich zu sein, weil aus dem in Frage  
stehenden Hexylalkohol ein Keton entsteht, welches, wie alle Methylketone,  
sich sehr leicht mit Natriumbisulfit verbindet, während Aethylpropylketon  
damit nur sehr schwer in Action tritt. Auch spricht nicht zu Gunsten einer  
solchen der Umstand, dass A. Saytzeff und ich in einem analogen Falle  
gerade die umgekehrte Umlagerung, nämlich die Umwandlung des Diäthyl-  
carbinols in Methylpropylcarbinol, beobachtet haben.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 250, 358.

hierbei zwar ein fast bei der gleichen Temperatur wie Menthen siedender Kohlenwasserstoff entsteht, derselbe aber um zwei Wasserstoffatome reicher und also Hexahydrocymol ist.

Menthol löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, weshalb die Einwirkung, um tiefgreifenden Veränderungen vorzubeugen, durch Abkühlen gemässigt wurde, auf. Nach erfolgter Lösung liess man das homogene ölarartige dunkelrothe Product im Zimmer stehen, bis nach ca. 12 Stunden sich dasselbe in zwei Schichten getheilt hatte. Die obere farblose Schicht wurde dann abgehoben, gewaschen und nach dem Entwässern über Potasche destillirt, wobei sie sich leicht in zwei Fractionen, von denen die eine bei 168—169° (760 mm) ganz constant siedete, während die andere bei Temperaturen über 300° überging<sup>1)</sup>, trennen liess. Aus 660 g Menthol wurden ca. 130 g von der ersten und von der zweiten 195 g, also bloss um ein Drittel mehr erhalten<sup>2)</sup>. Die bei 168—169° siedende Fraction hatte, wie gesagt, die Zusammensetzung und Eigenschaften des Hexahydrocymols, welchen ich Menthan (Terpan nach v. Baeyer) nenne. Sie entfärbte nämlich Brom und Kaliumpermanganat erst nach langer Zeit; ist optisch inactiv; ihr  $D_D$  wurde = 0.8066 bestimmt und bei der Verbrennung wurden folgende Daten gefunden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{18}$ : Procente: C 86.95, H 13.05.

» »  $C_{10}H_{20}$ : » » 85.71, » 14.29.

Gef. Proc.: C 85.5, 85.4, 85.3, 85.4.

» » » 14.4, 14.3, 14.4, 14.15.

Menthol wird also durch concentrirte Schwefelsäure zu dem correspondirenden gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe ebenso wie, nach Berkenheim<sup>3)</sup>, durch Jodwasserstoff reducirt, mit dem Unterschiede, dass die erste Reaction viel leichter vor sich geht und deshalb eine bequemere Darstellungsweise des Menthans vorstellt. Neben diesem Reductionsprocesse verläuft auch der entgegengesetzte, wobei Menthol dehydratisirt und dehydrogenisirt wird und auf diese Weise Cymol, dessen Sulfosäure von Tolotschko aus der unteren Schicht der Reactionsproducte als Baryumsalz isolirt wurde, liefert.

<sup>1)</sup> Die hochsiedende Fraction gab beim systematischen Fractioniren unter 13 mm Druck zwei Verbindungen, von denen die eine bei 178—180° und die andere über 250° siedete. Diese Verbindungen werden weiter untersucht.

<sup>2)</sup> Da Brühl in einer Abhandlung (diese Berichte 25, 142), welche im Laufe dieser Untersuchung erschienen ist, ebenso wie Beckmann, angiebt, concentrirte Schwefelsäure führe Menthol in Menthen über — es sollen aber von diesem Kohlenwasserstoffe selbst in der Kälte nur ganz geringe Mengen, während in der Hauptsache ein hochsiedendes Product erhalten wird, entstehen — so können wir also diese Angabe weder in der einen, noch in der anderen Hinsicht bestätigen.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 688.

Nachdem die Darstellung des Menthens auf dem angegebenen Wege misslungen war, wurde dieser Kohlenwasserstoff aus Menthylchlorid bereitet. Die Darstellung des letzteren und die Abspaltung des Chlorwasserstoffs aus demselben geschah ganz in derselben Weise, wie Wallach für Bornylchlorid und Borneocamphen<sup>1)</sup> vorschreibt mit der Abweichung, dass Menthylchlorid mit Anilin längere Zeit, als Bornylchlorid, erhitzt werden muss. Die Ausbeute des Menthens ist der theoretischen fast gleich, denn 185 g des Chlorids gaben 132 g des Kohlenwasserstoffes, welcher nach dem Entwässern über Natrium zwischen 166.5–168.5° vollständig überging, während die Hauptfraction (104 g) bei 167–168° siedete, eine Rechtsdrehung  $(\alpha)_D = +24.5$  zeigte und  $D_4 = 0.8277$  hatte. Bei der Verbrennung wurde erhalten:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{18}$ .  
 Procente: C 86.95, H 13.05.  
 Gef. „ „ 86.65, „ 13.05.

Die Oxydation wurde in der Weise ausgeführt, dass je 50 g Menthen nebst 1 L Wasser und Eisstücken in eine Flasche gegeben und dann in dieselbe unter fortwährendem Schütteln auf einer Maschine einprocentige Permanganatlösung, von welcher so viel genommen war, dass auf ein Molekül ein Atom Sauerstoff zur Einwirkung kommen konnte, zugetropft wurde. Nach dem Erschöpfen der Reaction wurden die Manganoxyde abgesaugt und das Filtrat, nach dem Absättigen mit Kohlensäure und Potasche, der Extraction mit Aether unterworfen. Auf diese Weise lieferten 207 g Menthen ca. 70 g flüssiger, neutral reagirender Producte, welche der systematischen fractionirten Destillation unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrom unterworfen wurden. Diese viel Zeit und Sorgfalt in Anspruch nehmende Operation führte schliesslich<sup>2)</sup> zu zwei Hauptfractionen, von denen die eine hauptsächlich bei 104.5–105.5° (13.5 mm), die andere zwischen 129.5–131.5° (13 mm) siedete.

Das niedriger siedende Product ist eine ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruch und einem an Menthol erinnernden

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 230, 231. Berkenheim, welcher Menthylchlorid in derselben Weise wie Tolotschko dargestellt hat, giebt an, dass neben demselben auch Menthen gebildet wird. Diese Angabe hat Tolotschko nicht bestätigt gefunden, denn bei ihm ging das Product der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Menthol nach dem Waschen und Entwässern vom ersten bis zum letzten Tropfen unter 30 mm Druck bei 108–110° über. Hingegen liess sich bei der Destillation des Rohproducts unter gewöhnlichem Druck eine theilweise Abspaltung von Chlorwasserstoff und die Bildung von Menthen constatiren.

<sup>2)</sup> Bei der ersten Destillation ging das Product zwischen 100–160° (18–14 mm) über.

den Geschmack. Seine Zusammensetzung und Eigenschaften sind die eines Ketoalkohols,  $C_{10}H_{18}O_2$ ;  $D_4 = 0.9881$ .

Analyse: Ber. Procente: C 70.59, H 10.59.  
Gef. » » 70.52, 70.70, » 10.61, 10.73.

Als ein einsäuriger Alkohol reagirt die Verbindung mit einem Molekül Carbanil. Die Reaction vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, um dieselbe aber zu beschleunigen, ist es rathsam, während 20--22 Stunden auf  $70^\circ$  zu erwärmen. Das entstehende Urethan ist krystallinisch und lässt sich durch Umkrystallisiren aus kaltem Benzol und hernach aus wasserhaltigem Alkohol leicht reinigen. Es beginnt bei  $155^\circ$  zu erweichen und schmilzt bei  $157^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{22}O_2N$ .  
Procente: N 4.84.  
Gef. » » 4.98, 5.33.

Hydroxylamin wirkt gleichfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und liefert ein Oxim, welches aus Aether in mikroskopischen, anscheinend dem rhombischen System angehörigen Tafeln krystallisirt und bei  $132-133^\circ$  schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{18}O_2N$ .  
Procente: N 7.57.  
Gef. » » 7.63, 7.57.

Die von dem krystallinischen Oxim abgesaugte Mutterlauge, welche keine Krystalle mehr abschied, wurde bei 13 mm destillirt, wobei circa die Hälfte zwischen  $115-158^\circ$  überging, während der Rest bei  $158-165^\circ$  überdestillirte und fast vollständig zu denselben Krystallen, wie die ursprünglichen, erstarrte. Hiernach war die Mutterlauge ein Gemenge des Oxims mit unverändertem Ketol. Von anderen Eigenschaften dieses letzteren ist noch zu erwähnen, dass es ammoniakalische Silberlösung nur nach anhaltendem Kochen schwach und ohne Spiegelbildung reducirt.

Während wir in der soeben besprochenen Verbindung einen Ketoalkohol kennen gelernt haben, erweist sich das höher siedende Oxydationsproduct als das mit demselben correspondirende Glycol,  $C_{10}H_{18}(OH)_2$ . Dasselbe wurde nach dem Fractioniren als eine sehr schwer bewegliche Flüssigkeit, welche bei der Analyse folgende Resultate gab, erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 69.77, H 11.63.  
Gef. » » 69.42, 69.57, » 11.57, 11.58.

Nach längerem Stehen begann die Flüssigkeit Krystalle abzuscheiden, ohne aber vollständig fest zu werden. Die von der Mutterlauge abgesaugten Krystalle wurden auf poröser Thonplatte von dem anhaftenden Syrup befreit und aus Petroleumäther umkrystallisirt, wobei blendend-weiße seidenartige, zu Drusen und Sternen vereinigte Nadeln erhalten wurden. Nach schliesslichem Umkrystallisiren aus

Aether schmolzen dieselben bei 76.5—77° und erwiesen sich bei der Analyse als vollkommen reines Glycol.

Gef. Procente: C 69.62, H 11.69.

Die von den Krystallen (3.1 g) abgesaugte Mutterlauge (ca. 5 g) hat ihren Siedepunkt und ihre Zusammensetzung nicht wesentlich verändert.

Gef. Procente: C 69.4, H 11.42.

Die Frage, ob in der letzteren ein isomeres Glycol oder dasselbe Glycol, welches jedoch durch eine Beimengung des Ketoalkohols an der Krystallisation verhindert wurde, enthalten war, kann vorläufig nicht beantwortet werden, denn zu parallelen Versuchen, die zu diesem Zwecke mit dem festen und dem flüssigen Glycol ausgeführt werden müssten, mangelte es Tolotschko an Material, welches von Neuem zu beschaffen ist.

Mit beiden Glycolen wurde bisher nur auf Carbanil reagiert, aber mit sehr misslichem Erfolge, da in beiden Fällen eine zähe, klebrige Masse, welche auf keinerlei Weise zum Krystallisiren zu bringen war, erhalten wurde. Zu den übrigen, weiter unten angeführten Versuchen konnte bloss das flüssige Glycol verwendet werden.

Letzteres gab beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren auf 150° ein Product, welches keinen constanten Siedepunkt hatte und grösstentheils zwischen 145—175° (19—20 mm) überdestillirte. Aus diesem Gemenge wurden dann zwei Hauptfractionen isolirt, von denen die eine bei 160—165° und die andere, geringere, zwischen 165—172° siedete. Die erstere gab bei der Analyse Zahlen, welche auf ein Gemenge des Diacetats mit dem Monoacetat oder mit dem Acetate eines ungesättigten Alkohols<sup>1)</sup>,  $C_{15}H_{17} \cdot O(C_2H_3O)$ , hindeuten, während die höher siedende Fraction sich als fast reines Diacetat erwies.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{22}O_4$ .

Procente: C 67.29, H 10.28.

Ber. für  $C_{14}H_{24}O_4$  Procente: C 65.62, H 9.38.

Gef. 66.96, 65.92, 9.38, 9.31.

Aus dem Verlaufe der Acetate, welcher Essigsäure und Essigsäureanhydrid enthielt, liess sich durch Verdünnen mit Wasser eine leicht bewegliche Oelschicht abscheiden. Dieselbe wurde abgehoben, mit Wasser und Sodalösung gewaschen und dann über Natrium destillirt, wobei sie sich als ganz constant bei 179—180° siedendes Terpen präsentirte.

<sup>1)</sup> Eine Probe mit Brom gab für die Entscheidung der Frage, ob hier eine ungesättigte Verbindung vorlag, keine brauchbaren Resultate, denn obwohl die Lösung in Chloroform Brom schnell entfärbte, wurde zugleich auch die Entbindung von Bromwasserstoff beobachtet.



Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}$ .

Procente: C 88.24, H 11.76.

Gef. „ „ 87.99, „ 11.65.

Dieses Terpen hat einen an Limonen erinnernden Geruch, verbindet sich mit Brom, giebt aber damit kein festes Bromid und ist aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem von Berkenheim<sup>1)</sup> aus Menthendibromid mittelst weingeistiger Kalilauge erhaltenen Kohlenwasserstoffe, welcher nach seiner Beobachtung hauptsächlich bei 174—176° siedete, identisch.

Essigsäureanhydrid wirkt also auf das Glycol nicht nur esterificirend, sondern auch wasserentziehend ein, indem die Dehydratisation in derselben Weise wie bei dem Glycerin aus dem Dimethylallylcarbinol, welches mit Essigsäureanhydrid das Diacetin eines ungesättigten Glycols giebt, verläuft. In anderer Richtung und zwar derselben, in welcher aus  $\alpha$ -Glycolen in der Regel Wasser abgespalten wird, lässt sich das Glycol durch Schwefelsäure dehydratisiren. Wird nämlich das Menthenglycol in Wasser, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, aufgelöst, zu der Lösung soviel Schwefelsäure hinzugegeben, dass 1 Gewichtstheil Säure auf 6 Gewichtstheile Wasser kommt, und die Lösung dann erhitzt, so trübt sich letztere und ein Oel scheidet sich ab. Dasselbe ging nach dem Entwässern zu zwei Dritttheilen (2 g von 3 g) zwischen 205—209° über, hatte den für das Menthon charakteristischen Geruch und lieferte mit Hydroxylamin ein flüssiges stickstoffhaltiges Product, welches wahrscheinlich Beckmann's Linksoxim war.

Ausser diesen beiden besprochenen neutralen Producten, dem Menthenglycol und dem Ketole, wurden noch saure, und zwar dieselben, welche Arth<sup>2)</sup> bei der Oxydation des Menthons gewonnen hat und deren Natur durch die Untersuchungen von Mehrländer<sup>3)</sup> und Semmler<sup>4)</sup> aufgeklärt worden ist, erhalten. Es sind dies Essigsäure, Methyladipinsäure und  $\gamma$ -Isobutyryl- $\beta$ -methylvaleriansäure. Die Methyladipinsäure wurde als eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, in Wasser aber leicht lösliche krystallinische Säure erkannt. Beim ersten Schmelzen zeigte sie immer den Schmp. 93—94.5°, beim Schmelzen sofort nach dem Erstarren der vorher geschmolzenen Probe verflüssigte sie sich bei 84.5°, führte man aber die Bestimmung nicht sofort nach dem Erstarren aus, so wurde wieder der ursprüngliche Schmp. 93—94.5° beobachtet. Von dieser Eigenschaft finden wir zwar weder bei Arth, welcher den Schmp. 86—87.5° angiebt, noch bei Semmler, welcher die Temperatur 84.5° beobachtet hat, eine

<sup>1)</sup> a. a. O.      <sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. 1886, 7.

<sup>3)</sup> »Beiträge zur Kenntniss des Menthols«, Leipzig 1887.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 3516.

Erwähnung, zweifeln aber deshalb nicht an der Identität dieser drei Versuchsobjecte. Bei der Analyse der Säure und ihres Silbersalzes wurden folgende Daten erhalten:

Analyse: Ber. für  $C_7H_{12}O_4$ .

Procente: C 52.50, H 7.50.

Gef. » » 52.25, » 7.59.

Ber. für  $C_7H_{10}O_4Ag_2$ .

Procente: C 22.46, H 2.67, Ag 57.75.

Gef. » » 22.44, » 2.75, » 27.35, 57.42.

Die oben erwähnte Ketonsäure ist flüssig, in Wasser schwer löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig, siedet unter gewöhnlichem Druck bei 288 bis 290° und unter 19 mm bei 182—185°. Ihre Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Silbersalzes kontrollirt.

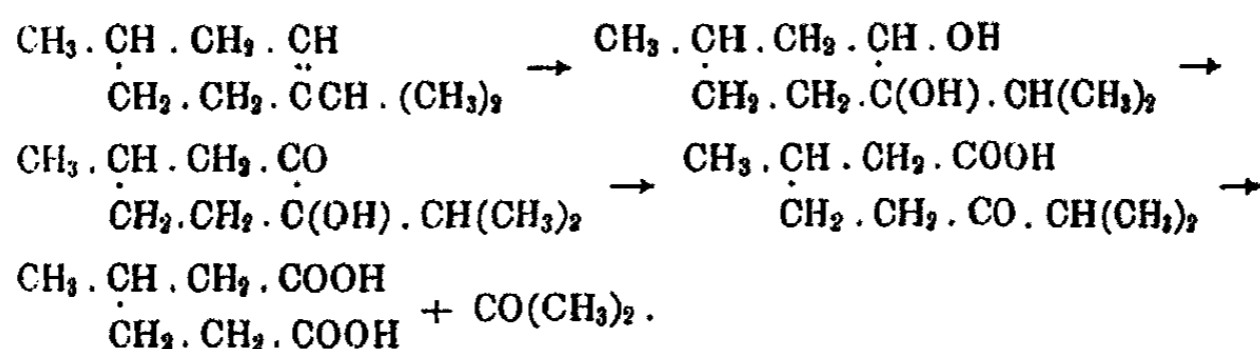
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}O_5Ag$ .

Procente: C 40.95, H 5.80, Ag 36.87.

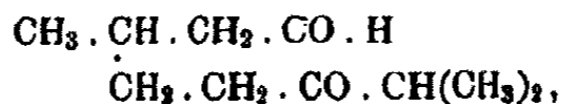
Gef. » » 40.47, » 5.70, » 37.11, 37.05.

Ausser diesen Säuren, welche die Hauptproducte sind, wurde noch ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges, in Wasser unlösliches saures Product, welches jedoch bisher in keiner fassbaren Form isolirt werden konnte, erhalten.

Fassen wir nun die angeführten Ergebnisse zusammen, so erscheint die Oxydation des Menthens als eine vollkommen den Erwartungen entsprechend verlaufende. Es bildet sich in der ersten Reactionsphase Menthenglycol, welches dann in das Ketol übergeht. Letzteres oxydirt sich zu der Ketonsäure und diese zu Methyladipinsäure und Aceton, resp. zu dessen Spaltungsproducten Essig- und Kohlensäure.



In dieser Reihe fehlt nur ein Glied, nämlich das hydrolytische Spaltungsproduct des Ketols, das Aldoketon



aber solche Spaltungsproducte sammeln sich unter den Oxydationsproducten in der Regel nur dann an, wenn das Ketol, unter den gegebenen Bedingungen, unbeständig ist. So z. B. bei der Oxydation mit Permanganat des Trimethyläthylens, des sym. Dimethyläthylens u. s. w., in diesem Falle entsteht hingegen ein resistentes Ketol und

deshalb wird sein Spaltungsproduct in dem Maasse, als es entsteht, zu der Ketonsäure oxydirt. Uebrigens ist es wahrscheinlich, dass wir auch in diesem Falle eine geringe Menge eines solchen Products unter den Händen hatten, denn als einmal das gesammte Oxydationsproduct vor der Entfernung der Manganoxyde destillirt wurde, erhielten wir einen Vorlauf, welcher ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung reducirte.

#### Pinol und Pinen.

Nach Wallach<sup>1)</sup> geht Pinol bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Terebinsäure über, während Pinolglycol unter dem Einflusse desselben Oxydationsmittels Terpenylsäure liefert. Dieses verschiedene Verhalten der beiden Verbindungen, von denen meiner Ansicht nach die zweite als das Oxydationsproduct der ersteren betrachtet werden musste, schien mir einer Aufklärung bedürftig zu sein und deshalb habe ich Slawinski veranlasst, die Oxydation des Pinols unter den in meinem Laboratorium für die ungesättigten Verbindungen ausgearbeiteten Bedingungen, d. h. durch einprocentige Permanganatlösung in der Kälte zu studiren.

Das nöthige Pinol wurde nach Wallach's Methode<sup>2)</sup> aus dem Bromid des festen Terpeneols (von Schimmel & Co.) bereitet und siedete ganz constant bei 183—184°, während Wallach den Sdp. 183—185° anführt. Zum ersten Oxydationsversuche wurde vom Permanganat nur soviel genommen, dass auf 1 Molekül Pinol 1 Atom Sauerstoff zur Einwirkung gelangen konnte, und ging das Pinol bei demselben fast quantitativ in das Glycol, welches in gewöhnlicher Weise aus den Oxydationsproducten sich extrahiren liess, über. Das Glycol scheint nach der Mittheilung des Herrn. Morosewitz, welchem wir auch an dieser Stelle unsern besten Dank auszusprechen für eine angenehme Pflicht halten, dimorph zu sein, denn es krystallisirt aus Aether und Essigester in rhombischen Prismen mit untergeordneter Pyramide, welche bei 126—127° schmelzen, aus Wasser aber in tafelartigen Krystallen des monoklinen Systems (wobei die Ebene der optischen Axen und die Bisectrix fast senkrecht auf der Basis (oP) stehen) deren Schmelzpunkt bei 128—129° gefunden wurde, während nach Wallach das auf andere Weise dar-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 257, 217; diese Berichte 24, 1551.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 277, 115. Es hat sich gezeigt, dass wenn man das nach dieser Methode gewonnene Rohpinol direct unter gewöhnlichem Luftdruck destillirt, es Wasser abgibt und in Cymol (Sdp. 176°) übergeht. Deshalb wurde bei den nachfolgenden Darstellungen die Fractionirung des Rohproducts unter vermindertem Luftdruck vorgenommen, wobei Pinol bei 76—77° (14 mm) überging.

gestellte Pinolglycol aus Wasser in derben bei 125° schmelzenden Krystallen gewonnen wird.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{18}O_2$ .

Procente: C 64.51, H 9.67.  
Gef. » » 64.35, 64.37, » 9.98, 9.82.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wandelt sich das Glycol in den correspondirenden Essigester um.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}O(COCH_3)_2$ .

Procente: C 62.22, H 8.15.  
Gef. » » 61.60, 62.06, 61.70, » 8.30, 8.24.

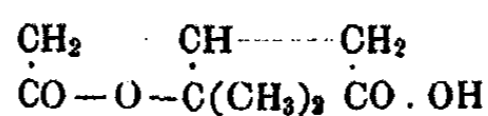
Dieses Diacetat ist ein dickflüssiges Liquidum, welches in den festen Zustand übersuführen uns bisher nicht gelungen ist und welches unter 17 mm Druck bei 166—167° ganz constant siedete, während der Ester des von Wallach dargestellten Glycols bei 13 mm bei 127°, also um circa 35° (auf den gleichen Druck reducirt) niedriger siedete und beim Abkühlen erstarrte. Diese auffallende Verschiedenheit bewog uns, das Diacetat noch einmal darzustellen, aber das Resultat war dasselbe — der neu dargestellte Ester siedete unter 23 mm Druck bei 171.5—172.5°. Diese Verschiedenheit in den Eigenschaften beider Glycole und ihrer Acetate, welche doch structuridentisch sein müssen, beruht vielleicht auf der Stereoisomerie der Pinole, denn das Pinol, aus welchem Wallach sein Glycol gewonnen hatte, entstammte einer anderen Quelle, als das zu unseren Versuchen verwendete.

Da bei dem soeben beschriebenen Oxydationsversuche von den Säuren bloss Spuren entstanden waren, diese aber ein grosses Interesse in Anspruch nahmen, so wurde die Oxydation mit der dreifachen Quantität Permanganat wiederholt. Nach dem Absaugen der Manganoxyde und nach dem Absättigen des Filtrats mit Kohlensäure wurde letzteres diesmal der Destillation unterworfen, bis circa 400 ccm Flüssigkeit übrig blieben. Das Destillat hatte einen sehr angenehmen Geruch und wurde, um die wohlriechende Verbindung zu isoliren, von Neuem destillirt, wobei diese sich in dem Vorlaufe ansammelte. Der wässrige Vorlauf reducirte sehr energisch ammoniakalische Silberlösung unter prächtiger Spiegelbildung und gab mit Fuchsinlösung eine intensive Färbung, enthielt aber so wenig von der mit diesen Eigenschaften ausgestatteten Verbindung, dass jegliche weitere Untersuchung unmöglich erschien. Der übrige Theil des Destillats wurde mit Potasche gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt, wobei letzterer wiederum nur eine sehr geringe Menge einer ebenfalls wohlriechenden öligen Substanz zurückliess. Nach einiger Zeit begann dieselbe zu krystallisiren, wurde aber nicht vollkommen fest. Die Krystalle erwiesen sich als Pinolglycol, während die wohlriechende ölartige Mutterlange vorläufig nicht weiter untersucht wurde. Wir wissen bloss, dass sie ammoniakalische Silberlösung nicht reducirt und

deshalb also, wie auch dem Geruche nach, von der Substanz im Vorlaufe verschieden ist. Die Hauptmenge des Glycols war in dem Destillationsrückstande enthalten. Dieser Rückstand wurde mit Potasche versetzt und dann mehrere Male mit Alkohol ausgeschüttelt. Die alkoholischen Extractionsrückstände wurden wiederholt mit Aether bearbeitet, bis auf diese Weise die gesammte Menge des Glycols entfernt war. Der vom Aether nicht aufgenommene Rest bestand aus den Salzen organischer Säuren, welche durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether extrahirt wurden. Nach dem Verdunsten des Aethers restirte ein dickes Oel, welches nach einiger Zeit eine verhältnissmässig geringe Menge von Krystallen absetzte. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge (A) abgesaugt und aus heissem Wasser partiell umkrystallisirt, wobei die zuerst angeschossenen Krystalle bei 174—175° schmolzen und den für die krystallinische Terebinsäure charakteristischen Habitus hatten. Die wässrige Lösung, aus welcher diese Krystalle ausgefallen waren, wurde eingeeengt und lieferte ein Gemenge von Terebinsäure und einer anderen viel niedriger schmelzenden Säure, welche in Blättern krystallisirte. Die Mutterlauge (A) wurde in einer flachen Schale im Zimmer stehen gelassen, bis sie nach und nach fast vollkommen erstarrte. Die erstarrte Säure wurde auf poröser Thonplatte von etwas anhaftendem Oel befreit und in Wasser, von welchem sie äusserst leicht aufgenommen wurde, gelöst. Die wässrige Lösung setzte nach dem Einengen grosse trikline Krystalle der bei 57° schmelzenden Terpenylsäure ab. Diese Krystalle verwitterten im Exsiccator, wobei ihr Schmelzpunkt nach und nach, zuletzt nach dem Trocknen bei circa 70° auf 90° stieg, und hatten überhaupt, wie man sieht, alle für die Terpenylsäure charakteristischen Merkmale. Die Terpenylsäure ist das bei Weitem überwiegende Hauptproduct, während von der Terebinsäure nur ganz geringe Mengen entstanden waren.

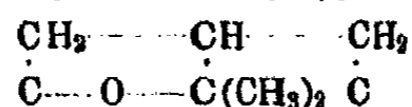
Auf diese Weise ist als bewiesen zu betrachten, dass Pinol zuerst zu dem correspondirenden Glycol, welches dann weiter durch einige Zwischenproducte (die wohlriechenden Verbindungen) passirend in Terpenylsäure und eine geringe Menge Terebinsäure übergeht, oxydirt wird. Diese wichtige Thatsache, d. h. die Entstehung der Terpenylsäure aus Pinol unter äusserst gemässigten Oxydationsbedingungen, bei welchen noch niemals Umlagerungen wahrgenommen worden sind, giebt das Mittel, die Constitution des Pinols zu bestimmen.

Schryver<sup>1)</sup> hat nämlich, wie bekannt, vor Kurzem nachgewiesen, dass die Terpenylsäure das Lacton der Oxyisopropylglutarsäure von der Structur

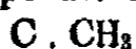


<sup>1)</sup> Chem. Soc. 1893, 1327.

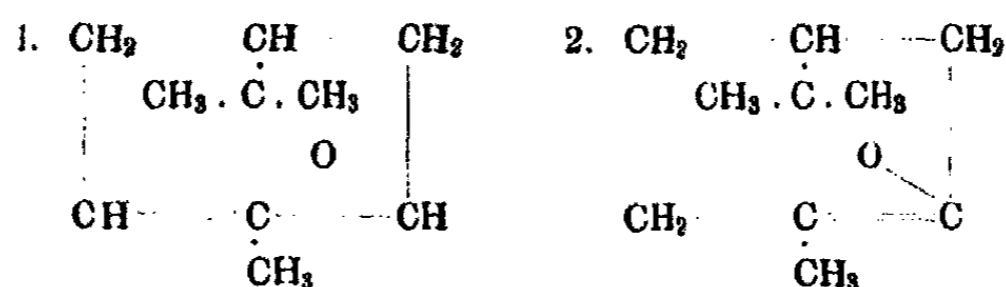
ist. Da nun diese Säure unter den genannten Bedingungen aus Pinol entsteht, ist man berechtigt, die Atomgruppe



in dem Pinol fertig gebildet voraussetzen, und zwar mit um so grösserem Recht, da Pinol den scharf ausgeprägten Charakter eines  $\gamma$ -Oxyds hat. Es bleibt dann nur noch die Frage zu erörtern, auf welche Weise mit dieser Gruppe der Rest

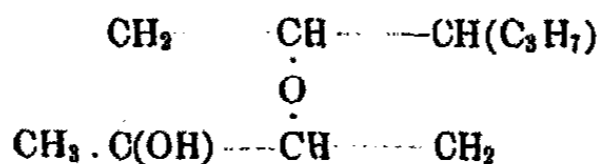


verknüpft ist. Dabei sind zwei Möglichkeiten vorhanden, die in den nachfolgenden Formeln ihren Ausdruck finden:



Die zweite Formel wird, wie wir weiter unten sehen werden, ausgeschlossen und es bleibt also nur die erste.

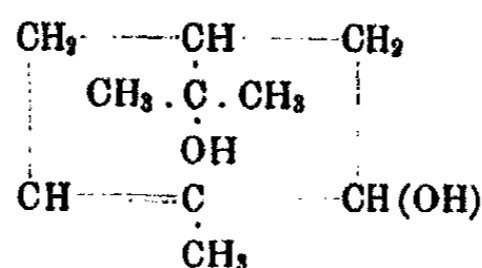
Pinol entsteht bekanntlich durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf die Verbindung, welche Sobrero bei der Oxydation des Terpentins mit Sauerstoff im Sonnenlicht gewonnen hat. Auf diese in Vergessenheit gerathene Verbindung habe ich durch meine Untersuchungen, welche die Bildung mehrsauriger Alkohole aus den ungesättigten Verbindungen betreffen, zuerst die Aufmerksamkeit der Fachgenossen gelenkt und sie als ein Glycol angesprochen<sup>1)</sup>, was zu erwähnen weder Wallach noch Armstrong, welche sich später mit derselben beschäftigten, für nöthig gehalten haben. Nach Wallach's Meinung soll sie hingegen Pinolhydrat, d. h. eine gesättigte Verbindung, welche ein Oxyd und einsauriger Alkohol ist, sein.



Die Gründe, welche Wallach bewegen, diese Ansicht als die wahrscheinlichere anzunehmen, bestehen darin, dass Pinolhydrat auch aus Pinol durch Anlagerung von Bromwasserstoff und darauffolgende Ersetzung des Broms durch Hydroxyl gewonnen werden kann, wobei nach Wallach wahrscheinlicher ist, dass Bromwasserstoff sich an die Aethylenbindung addirt. Mir dagegen schien es nach dem jetzigen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1237.

Standpunkte unserer Kenntnisse wahrscheinlicher, die Verbindung von Sobrero als ein Glycol anzusprechen<sup>1)</sup>, und zwar als ein  $\gamma$ -Glycol, denn solche haben, wie Lipp<sup>2)</sup> gezeigt, die Fähigkeit, unter dem Einflusse verdünnter Säuren leicht in die correspondirenden Oxyde überzugehen. Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, müsste dem Sobrerol, wenn man für Pinol die Formel I adoptirt, die Structur



zukommen. Es müsste also, entgegengesetzt der Ansicht Wallach's, eine ungesättigte Verbindung sein und als solche sich leicht durch Permanganat zu einem viersäurigen Alkohol oxydiren lassen. In der Absicht, diese Voraussetzung zu controliren, habe ich Ginzberg veranlasst, die Oxydation des Sobrerols auszuführen.

Zur Reaction wurden 0.7 g der nach der Vorschrift Sobrero's aus französischem Terpentinöl gewonnenen Verbindung (Schmp. ca. 148°) in Wasser gelöst und zu der mit Eis gekühlten Lösung 43 g 1procentige Permanganatlösung zugetröpfelt. Die Oxydation verlief ausnehmend leicht, wie eben bei ungesättigten Alkoholen die Regel ist, und ebenso, wie bei diesen, haben sich nach erschöpfter Einwirkung nicht hellbraune, wie bei Kohlenwasserstoffen, sondern schwarze Oxyde abgesetzt. Nach dem Entfernen der letzteren wurde das Filtrat mit Potasche vorsichtig übersättigt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe hinterliess eine dickflüssige Substanz, welche bald erstarrte. Um etwaige Beimengungen zu entfernen, wurde die Substanz von Neuem in reinem Aether, von welchem sie äusserst schwer aufgenommen wird, gelöst und die erste Extraction von der Untersuchung ausgeschlossen. Die nachfolgenden ergaben eine vollkommen neutrale Verbindung, welche sich in Alkohol leicht löste und aus dem letzteren als ein in zu Büscheln vereinigten Nadelchen erstarrendes Oel ausschied. Diese Nadeln schmelzen ganz constant bei 155.5—156°. Schon die ungemaine Schwerlöslichkeit in Aether und die übrigen Eigenschaften der Verbindung weisen darauf hin, dass hier ein viersäuriger Alkohol vorlag, und die Analyse hat diese Schlussfolgerung bestätigt, wenn auch bei der geringen Quantität des Materials und seiner Hygroskopicität nicht vollkommen gute Resultate erzielt wurden.

<sup>1)</sup> Eine Zeitlang pflichtete auch ich Wallach's Ansicht bei (loc. cit. 24, 2187).

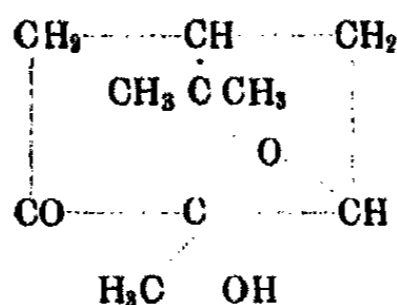
<sup>2)</sup> loc. cit. 22, 2567.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}O_4$ .

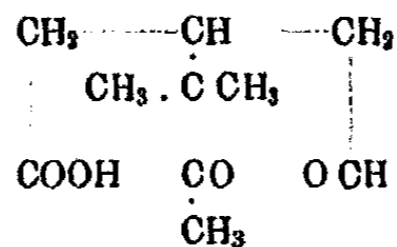
Procente: C 58.82, H 9.8.

Gef. » » 58.12, » 9.7.

Dieser viersäurige Alkohol ist mit dem Limonetrin<sup>1)</sup> (Schmelzpunkt 191.5—192°) und mit einem zweiten neulich von Godlewski in meinem Laboratorium neben dem letzteren bei der Oxydation des Carvens gewonnenen (Schmp. 120—121°)<sup>2)</sup> isomer. Seine Bildung beweist erstens die Richtigkeit der Voraussetzung, Sobrerol sei ein ungesättigtes Glycol, denn eine cyclische ungesättigte Verbindung  $C_{10}H_{16}O_2$  kann nur ein solches sein, und zweitens, dass für das Pinol die erste Formel gültig ist, weil nur diese mit der Bildung eines vieratomigen Alkohols verträglich ist, während die zweite zu einer Verbindung mit drei Sauerstoffatomen führen müsste. Die nun festgestellte Formel des Pinols giebt einen ganz natürlichen Aufschluss über sein Verhalten bei der Oxydation. Das aus dem Pinol in erster Phase entstehende Glycol geht in das Ketol



über, welches durch hydrolytische Spaltung und Oxydation in die Ketosäure



verwandelt wird. Letztere, weil sie vermuthlich sehr leicht oxydabel ist<sup>3)</sup>, oxydirt sich, wie ein Keton mit solcher Structur sich oxydiren muss, zu Terpenylsäure und Essigsäure. Andererseits oxydirt sich das Ketol vor der Hydrolyse nach den Regeln der Ketone, d. h. es

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2315.

<sup>2)</sup> Bei der Analyse dieser mit Hydroxylamin nicht reagirenden Verbindung wurde erhalten C 58.68 und 58.48, H 9.9 und 9.86; berechnet C 58.48 und H 9.8. Das neben den Alkoholen entstehende Oel (*loc. cit.*) giebt mit Hydroxylamin eine noch nicht fest gewordene stickstoffhaltige Verbindung. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

<sup>3)</sup> Wir werden uns bemühen, die Bildung dieser Säure zu constatiren, wie auch überhaupt die Oxydationsproducte des Pinols eingehend studiren.



wird die dem Carbonyl benachbarte Methylengruppe vom Sauerstoff angegriffen, wodurch, durch darauffolgende hydrolytische Spaltung und Oxydation, Terebinsäure und Pyrotraubensäure resp. Essigsäure und Kohlensäure entstehen. Da die von Wallach eingehaltenen Oxydationsbedingungen von den unsrigen stark abwichen, darf es nicht wundern, dass bei ihm die Oxydation nur oder hauptsächlich in der zweiten Richtung verlief. Auch ist es, wie gesagt, leicht möglich, dass das Pinol, welches Wallach oxydiert hat, stereoisomer mit dem unsrigen ist.

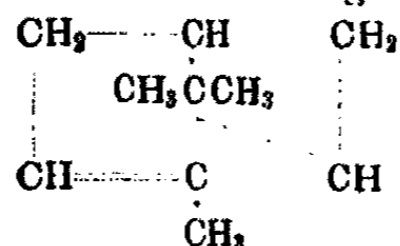
Ist nun, wie wir gesehen haben, Sobrerol ein Glycol, so muss, weil Sobrerol identisch mit Pinolhydrat ist, angenommen werden, dass die Anlagerung von Bromwasserstoff an Pinol in der Weise vor sich geht, dass dabei die Oxydbindung gesprengt wird, die Aethylenbindung aber intact bleibt. Obwohl diese Auffassung auf keinerlei Widersprüche stößt, da Lipp gezeigt hat, dass gerade Bromwasserstoff die  $\gamma$ -Oxydbindung leicht spaltet, und nach Wallach Pinolhydrat Terpenylsäure giebt, habe ich dennoch Ginzberg veranlasst, auch die Oxydation des Pinolhydrats, welches nach Wallach's Methode aus dem Pinol gewonnen war und den Schmelzpunkt  $131^{\circ}$  hatte, auszuführen. Diese Oxydation verlief in ganz derselben Weise, wie die des Sobrerols und lieferte einen viersäurigen Alkohol, welcher bei sonst gleichen Eigenschaften (Krystallform ist noch nicht bestimmt) einen niedrigeren Schmelzpunkt ( $153-154^{\circ}$ ) hatte; jedoch ist diese Schmelzpunktbestimmung künftig noch zu wiederholen.

Es fragt sich nun, wie Sobrerol, wenn es ein  $\gamma$ -Glycol ist, aus dem Pinen entstehen kann und welche Formel dem letzteren zukommt. Da Sobrerol ebenso wie Pinen eine Aethylenbindung enthält und da ein  $\gamma$ -Glycol nicht durch Lösung einer Aethylenbindung entstehen kann, so erscheint es wahrscheinlich, dass bei der Umwandlung des Pinens in das Glycol die Aethylenbindung intact bleibt, hingegen aber eine einfache gelöst wird. Es ist nun bekannt, dass im Pinen eine einfache Bindung unter dem Einflusse wässriger Säuren wirklich leicht gespalten wird, indem es in Terpeneol übergeht. Nun entstehen aber bei der Oxydation des Terpentinöls durch den Sauerstoff im Sonnenlichte beträchtliche Quantitäten von Säuren, und es sind also dabei die Bedingungen zur Lösung der einfachen Bindung gegeben<sup>1)</sup>, dieselbe erfolgt hier aber nicht durch einfache Wasseranlagerung, sondern fällt mit einem Oxydationsprocesse zusammen,

<sup>1)</sup> Dass hierbei hydrolytische Spaltung einfacher Bindung vor sich geht, beweist die Entstehung geringer Mengen Terpene, welche wir constatirt haben. Andererseits gab ein Versuch, bei welchem dem Wasser Kalihydrat zugesetzt war, kein Sobrerol, obwohl die Sauerstoffabsorption nicht weniger lebhaft als ohne diese Zugabe verlief.

weshalb sich an die in Freiheit gesetzten Valenzen Hydroxyle anlagern. Dass hierbei die Aethylenbindung intact bleibt, darf nicht wundern, denn nicht alle Oxydationsmittel wirken leicht auf dieselbe ein. So habe ich z. B. beobachtet, dass Trimethyläthylen, welches vom Permanganat so ausnehmend leicht in das correspondirende Glycol umgewandelt wird, vom concentrirten Chromsäuregemisch, welches gewöhnlich die einfache Kohlenstoffbindung leicht spaltet, so z. B. bei der Oxydation der Ketone, bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen wird<sup>1)</sup>.

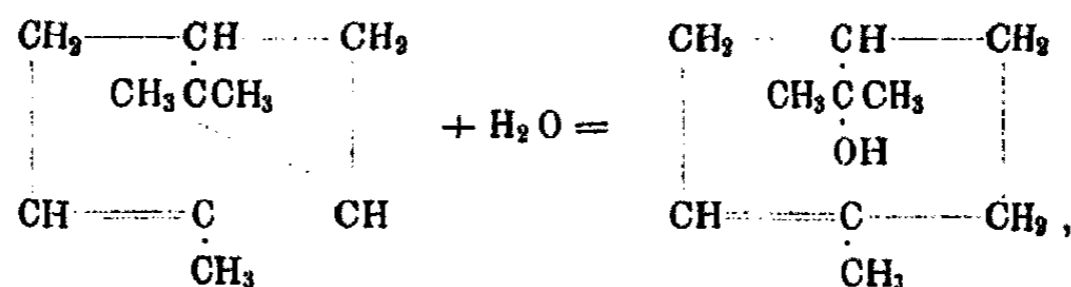
Wenn man nun die gemachten Schlussfolgerungen für berechnete Ansicht, so kann dem Pinen nur die nachfolgende Formel zukommen:



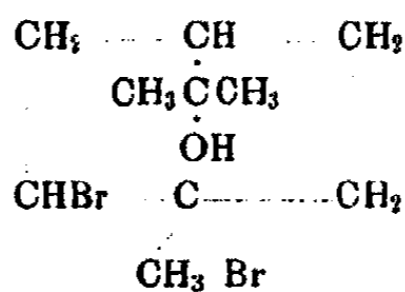
<sup>1)</sup> An dieser Stelle halte ich mich für verpflichtet, auf den Vorwurf, den mir Hr. Wallach (Ann. d. Chem. 277, 116) macht, seine Hypothese betreffs der Bildung des Sobrerols mit Unrecht kritisirt zu haben, zu antworten. Die Interpretation, die Hr. Wallach in diesen Berichten (24, 1552) darlegt und die also lautet: »Die Entstehung des Pinols muss man sich wohl so denken, dass bei sehr gemässiger Oxydation Pinen zunächst unter Lösung der Aethylenbindung Wasser addirt. Dadurch wird diese Stelle vor weiteren Angriffen der Oxydation geschützt. Nun erfolgt eine Lösung der Diagonalbindung unter Einschiebung eines Atoms Sauerstoff und Bildung von Pinolhydrat«, schien mir unwahrscheinlich zu sein, weil die Einschiebung oder Anlagerung von Sauerstoffatomen in keinem einzigen Falle beobachtet wurde. Es bilden sich bei der Oxydation in Gegenwart von Wasser als erste Producte in der Regel Hydroxyde und keine Oxyde, wie dies die gesammte Erfahrung lehrt. Ich kann deshalb meine Kritik für keine unrechte halten. Jetzt stellt Hr. Wallach eine neue Hypothese auf, indem er bei der Bildung des Sobrerols die intermediäre Entstehung des Terpeneols voraussetzt. Merkwürdiger Weise sieht er in dieser neuen Voraussetzung eine Stütze der früheren Ansicht, obwohl es schwer einzusehen ist, auf welche Weise die Bildung von Terpeneol eine Anlagerung von Wasser an die Aethylenbindung in der ersten Phase der Sobrerolbildung bestätigen kann. Auf die von Hrn. Wallach vorgebrachte Kritik meiner früheren Pinenformel (Ann. d. Chem. 268, 214) einzugehen, halte ich für unnöthig, weil ich selbst diese Formel aufgegeben habe, aber, wie man sieht, nicht aus den von Wallach citirten Gründen. Ich kann aber nicht umhin zu bemerken, dass Hr. Wallach die Uebergänge zum Cymol, welche gegen meine Formel sprechen sollen, ein Mal durch Entstehung von Diagonalbindungen (beim Pinenbromid), ein anderes Mal (beim Trioxyhexahydrocymol, welches er nach meiner Methode aus Terpeneol dargestellt hat) durch Entstehung von Methylenbindungen versinnlicht. Hiernach darf man wohl fragen, ob denn diese Reaction so aufgeklärt ist, dass sie als Stütze bei den Constitutionsbestimmungen dienen kann.

und mit einer solchen stimmen auch die freilich noch nicht endgültigen Resultate, welche aus der von Mariuza ausgeführten Untersuchung der vermittelst des Permanganats unter unseren Bedingungen erhaltenen Oxydationsproducte des französischen Terpentinsich ergeben, überein. Diese mit grossen Schwierigkeiten verknüpfte Untersuchung, von welcher später die Rede sein wird, hat gezeigt, dass bei der Oxydation mit Permanganat, also in schwach alkalischem Medium, ganz im Gegensatze zu den Processen, welche sich an der Bildung des Sobrerols betheiligen, im Pinon zuerst nur die Aethylenbindung angegriffen wird und die Spaltung einfacher Bindungen, wie gewöhnlich, bloss zwischen oxydirten Kohlenstoffen erfolgt, weshalb weder Terpenylsäure noch Terebinsäure, d. h. die Hauptproducte der Oxydation in sauren Medien entstehen.

Aber kehren wir zum Pinol zurück. Dieses Oxyd entsteht bekanntlich nicht nur aus Sobrerol, sondern auch durch Einwirkung weingeistiger Kalilauge auf das Bromid des festen Terpeneols. Diese Entstehung lässt sich nun in einfachster Weise interpretiren, wenn man für das feste Terpeneol diejenige Formel, welche sich aus meiner Pinonformel ableitet, annimmt.



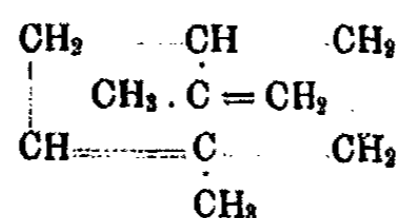
denn es kommt dann dem Bromid die Structur



zu. In dieser Formel stehen ein Bromatom und ein Hydroxyl in  $\gamma$ -Stellung einander gegenüber und deshalb führt die Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff zu dem  $\gamma$ -Oxyde, während bei der Bildung des anderen Bromwasserstoffmoleküls sich der Wasserstoff der dem in tertiärer Stellung befindlichen Bromatom benachbarten Methylengruppe betheiligt, auf welche Weise wir zu der ursprünglichen Pinolformel gelangen.

Die für das feste Terpeneol abgeleitete Formel widerspricht zwar der von Baeyer realisirten Umwandlung desselben in tertiäres Menthol, aber ich kann nicht für bewiesen halten, dass bei diesem Uebergange jede Möglichkeit einer Isomerisation ausgeschlossen ist. Man braucht

sich nur daran zu erinnern, dass Kondakow <sup>1)</sup> aus dem Jodanhydrid des Methylisopropylcarbinols und Natriumäthylat den Aethyltertiärbutyläther erhalten hat. Andererseits erscheint die neue Terpeneolformel wahrscheinlicher als die alte aus folgenden Gründen: 1) Terpin wäre dann nicht ein  $\gamma$ - sondern ein  $\delta$ -Glycol und mit dieser Ansicht stimmen die Eigenschaften des Terpins besser als mit der üblichen überein, denn Terpin giebt bei der Dehydratation wenig Cineol, aber leicht Terpeneol, während ein  $\gamma$ -Glycol hauptsächlich das Oxyd liefern müsste. 2) Die Entstehung des Dipentens aus dem festen Terpeneol würde in diesem Falle nicht zu einer Formel, welche Baeyer zu der Annahme zwingt, es gebe optisch active Verbindungen, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, sondern zu einer solchen führen, welche ganz im Gegentheil sowohl die optische Activität des Limonens, als auch die Inactivität seines Dihydrobromids und des Terpins erklärt und die Uebergänge von dem Limonen resp. Dipenten zu dem Dihydrobromid, sowie aus diesem zu dem Terpin, als auch die umgekehrten Uebergänge vom Terpin zu dem Dihydrobromid und Dipenten als ganz einfache vorstellt. Es ist dies nämlich die Formel



Man braucht nur anzunehmen, dass bei der Wasserabspaltung aus dem festen Terpeneol das Wasserstoffatom nicht nur von dem weniger hydrogenisirten benachbarten Kohlenstoffatom, wodurch Terpinolen entsteht, sondern auch von dem wasserstoffreicheren abgespalten werden kann. Diese Annahme stösst aber auf keinerlei Schwierigkeiten, wenn man meine im Anfange dieser Abhandlung angeführten Versuche, welche die zweifache Art der Jodwasserstoffabspaltung aus den Jodüren secundärer und tertiärer Alkohole betreffen, berücksichtigt und sich daran erinnert, dass Eltekoff die Entstehung beträchtlicher Mengen des unsymmetrischen Methyläthyläthylens bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf den tertiären Amylalkohol nachgewiesen hat. Hingegen stimmt die neue Dipentenformel anscheinend nicht mit der in meinem Laboratorium gemachten Beobachtung von Archangelsky, dass bei der Oxydation des Carvens Terebinsäure entsteht, überein. Diese Säure wurde aber nur in einer sehr geringen Quantität (aus 60 g zur Oxydation verwendeten Carvens bloss einige Decigramme) erhalten und ist daher nicht die Möglichkeit ausgeschlossen, diese Säure sei auf Kosten einer Beimengung zu dem Carven entstanden. Ich will auch nicht mit Schweigen übergehen, dass diese neue Formel

<sup>1)</sup> Journ. d. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 19, 300.

keine einfache Interpretation der Umwandlung des Limonens in das Carvoxim darbietet, aber es ist hervorzuheben, dass diese Reaction noch vollkommen unaufgeklärt ist und man wohl eher berechtigt ist, an der Einfachheit der bei derselben statthabenden Uebergänge, als an der Ursache der optischen Activität organischer Verbindungen zu zweifeln.

Zur nächsten Sitzung werde ich über die von Mariuza erhaltenen Oxydationsproducte des Pinens, über welche zum Theil bereits auf der diesjährigen Naturforscherversammlung in Moskau kurz berichtet wurde, und über die Resultate, welche Majewski beim Studium der Oxydationsproducte des Borneocampheus erhalten hat, Mittheilung machen. Diese beiden Untersuchungen, wie auch die in vorliegender Abhandlung angeführten, werden fortgesetzt.

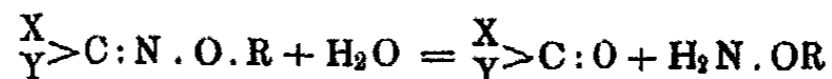
Warschau, <sup>8.</sup>/<sub>20.</sub> Juni 1894.

### 319. A. Werner: Ueber Dinitrophenyläther von Oximen.

(Eingegangen am 23. Juni.)

Die Darstellung aromatisch substituierter Hydroxylamine, d. h. von Verbindungen, die den Formeln  $\text{HO.NH.C}_6\text{H}_5$  und  $\text{H}_2\text{N.O.C}_6\text{H}_5$  entsprechen würden, bietet Interesse und ist deshalb schon öfters versucht worden. Bei der Darstellung der im Folgenden beschriebenen Verbindungen hoffte ich zu Körpern zu gelangen, welche nach der zweiten Formel zusammengesetzt gewesen wären.

Die erhaltenen Substanzen sind Dinitrophenyläther von Oximen, entsprechen also der allgemeinen Formel  $\frac{\text{X}}{\text{Y}}>\text{C:N.O.C}_6\text{H}_3<\frac{\text{NO}_2}{\text{NO}_2}$ . Dieselben sollten nach der, den Oximäthern charakteristischen Spaltungsreaction



bei der Einwirkung von Säuren den Dinitrophenyläther des Hydroxylamins,  $\text{H}_2\text{N.O.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ , als Spaltungsproduct erzeugen.

Dies ist jedoch an der Beständigkeit der Dinitrophenyläther, die sich gegen die spaltende Wirkung, sogar kochender Säuren, fast indifferent verhalten, wie im Folgenden gezeigt werden wird, gescheitert.

Es ist schon in zahlreichen Fällen darauf hingewiesen worden, dass die Ortho- und Parastellung von Nitrogruppen die Reactionsfähigkeit der Halogensubstituenten des aromatischen Kernes bedeutend erhöhen.

Es war somit nicht ausgeschlossen, dass *o-p*-Chlornitrobenzole mit den Salzen von Oximen reagieren würden. Dies ist in der That der Fall. Die Versuche wurden mit *o-p*-Dinitrochlorbenzol ausgeführt; dasselbe reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Leichtigkeit mit den Alkalisalzen der Oxime, unter Bildung schön krystallisirender Dinitrophenyläther.

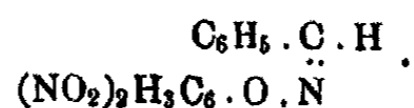
Durch ihre leichte Bildung erscheinen diese Verbindungen in hohem Grade zur Charakterisirung von Oximen geeignet und können vielleicht auch zur Trennung isomerer, speciell stereoisomerer Oxime Verwendung finden.

#### Experimenteller Theil.

Das Chlordinitrobenzol wurde aus Chlorbenzol dargestellt; man verwendet mit Vortheil einen Ueberschuss von rauchender Salpetersäure bei der Darstellung des *o*- und *p*-Mononitrochlorbenzols. Das Gemisch dieser letzteren, das sich beim Eingiessen in Wasser ausscheidet, wird in einer Mischung von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure ( $d = 1.48$ ) und conc. Schwefelsäure in der Wärme gelöst und etwa eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt.

Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich das Dinitrochlorbenzol als bald erstarrendes Oel ab; man krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff um; grosse Krystalle Schmp.  $49^{\circ}$ .

#### Dinitrophenyläther von Antibenzaldoxim,



1 Mol. Antibenzaldoxim wird in absolutem Alkohol gelöst und dazu die absolut alkoholische Lösung von 1 Mol. Natriumalkoholat gegeben. Zu dieser Mischung giebt man die alkoholische Lösung von 1 Mol. Chlordinitrobenzol. Es tritt schwache Erwärmung und Dunkel-färbung der Flüssigkeit ein, die bald zu einem schwach gefärbten Krystallbrei erstarrt, der aus Alkohol, in welchem die Verbindung in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt wird.

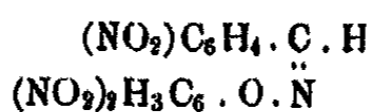
Man erhält feine, rosettenartig gruppirte, gelb gefärbte Nadeln vom Schmp.  $139-140^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6$ .

Procente: N 14.63.

Gef. » » 14.74.

In Ligroin ist die Verbindung auch in der Hitze unlöslich, in Benzol dagegen leicht löslich.

Dinitrophenyläther von Anti-*m*-Nitrobenzaloxim,

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie oben. Das Reactionsproduct scheidet sich sofort ab; es ist sowohl in kaltem als auch in heissem Alkohol äusserst schwer löslich. Man krystallisirt aus Eisessig um und erhält so weisse Blättchen vom Schmp. 188°.

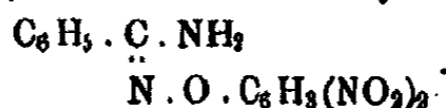
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_7$ .

Procente: C 46.98, H 2.41.

Gef. » » 47.24, » 2.44.

In Wasser, Aether und Ligroin ist die Verbindung unlöslich auch beim Erwärmen, schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Benzol. In kaltem Alkohol ist sie unlöslich und nur wenig löslich in heissem.

## Dinitrophenyläther von Benzenylamidoxim,



Versuchsanordnung wie oben. Die ganze Lösung erstarrt nach kurzer Zeit zu einem gelben Krystallbrei. Man krystallisirt aus Alkohol um und erhält stark gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 181°.

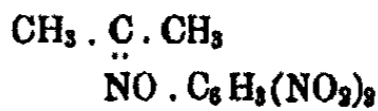
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_5$ .

Procente: C 51.6, H 3.3.

Gef. » » 51.7, » 3.3.

Der Körper ist unlöslich in Wasser und Ligroin sogar bei Erwärmen und nur spurenweise löslich in Aether. Schwer löslich in kaltem, doch ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in kaltem Benzol, sehr leicht in heissem Benzol.

## Dinitrophenyläther von Acetoxim,



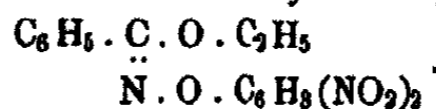
Versuchsanordnung wie oben. Der Reactionsverlauf unterscheidet sich wesentlich von den früheren dadurch, dass derselbe von einer starken Wärmeentwicklung begleitet ist; beim Metanitrobenzaloxim und Benzenylamidoxim tritt keine oder nur schwache Wärmeentwicklung auf. Das Reactionsproduct wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt und bildet lange weisse Nadeln vom Schmp. 90°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$ .

Procente: C 45.18, H 3.76.

Gef. » » 44.18, 45.0, » 3.58, 3.7.

## Dinitrophenyläther der Antiäthylbenzhydroximsäure,



Darstellungsweise wie früher; der Aether wird aus abs. Alkohol umkrystallisirt. Der Körper ist äusserst stark elektrisch; wenn man

mit dem Platinspatel über denselben hinstreicht, so zerstäubt er nach allen Richtungen. Schmp. 150—152°.

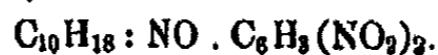
Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{13}N_3O_6$ .

Procente: N 12.68.

Gef. » » 12.83.

Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter beim Erwärmen; in Benzol leicht löslich schon in der Kälte.

Dinitrophenyläther des Linksmenthonoxims,



Darstellungsweise genau dieselbe, nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmilzt er bei 112° und krystallisirt in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{21}N_3O_5$ .

Procente: C 57.31, H 6.26.

Gef. » » 57.12, » 6.53.

Dinitrophenyläther des Rechtsmenthonoxims.

Dargestellt wie die anderen — schöne weisse Blättchen vom Schmp. 72°.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{21}N_3O_5$ .

Procente: C 57.31, H 6.26.

Gef. » » 57.53, » 6.42.

Sämmtliche Versuche, die angestellt wurden, um aus den Dinitrophenyläthern Dinitrophenylhydroxylamin abzuspalten, gaben ein negatives Resultat; wenn durch Säuren Spaltung eintritt, so erhält man nur Dinitrophenol.

Von der Ueberlegung ausgehend, dass die Beständigkeit der Dinitrophenyläther durch die Anwesenheit der Nitrogruppen bedingt wird, versuchte ich, dieselben mittels alkoholischem Schwefelammonium zu reduciren. Dabei zeigte es sich jedoch, dass das Schwefelammonium spaltend wirkt. Bei kurzer Einwirkung des Schwefelammoniums entsteht Dinitrophenol, bei längerer Einwirkung Amidonitrophenol.

Die Darstellung von Phenyläthern des Hydroxylamins scheint somit auf diesem Wege nicht durchführbar zu sein.

Bei den obigen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Napieralski unterstützt worden, dem ich hiermit meinen Dank ausspreche.

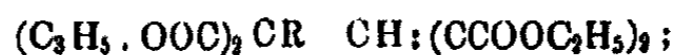
Universitätslaboratorium Zürich.



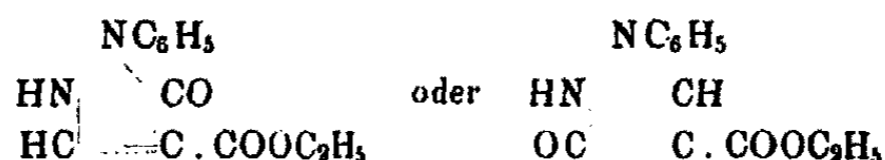
## 310. S. Ruhemann: Ueber die Isopyrazolone.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Die Spaltung des Dicarboxyglutaconsäureesters und seiner Homologen, welche unter dem Einflusse von Ammoniak und Phenylhydrazin erfolgt<sup>1)</sup>, tritt nicht, wie v. Rothenburg<sup>2)</sup> annimmt, an der Stelle der Doppelbindung ein, sondern an dem in folgendem Schema angedeuteten Platze:



denn es wurde gezeigt, dass jene Ester durch Ammoniak unter Bildung von Amidoäthylendicarbonsäureester einerseits und andererseits in Malonamid, bezüglich dessen Homologe zerlegt werden. Phenylhydrazin bewirkt die Sprengung der Kette an der nämlichen Stelle, und es entstehen der Ester der Phenylisopyrazoloncarbonsäure<sup>3)</sup> auf der einen Seite, auf der anderen Malonsäureester resp. dessen Alkylsubstitutionsproducte. In einer Notiz<sup>4)</sup> haben wir, Hr. Morrell und ich, die beiden Möglichkeiten des Verlaufs der unter der Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Dicarboxyglutaconsäureester und dessen Alkylderivate sich vollziehenden Reaction zusammengestellt, welche zu den Formeln für den Phenylisopyrazoloncarbonsäureester:



führen, aus denen sich die entsprechenden Symbole für das bei 118° schmelzende Phenylisopyrazolon ergeben<sup>5)</sup>.

Das Verhalten des Dicarboxyglutaconsäureesters und seiner Homologen gegen Phenylhydrazin liess erwarten, dass das Hydrazin selbst jene Ester in analoger Weise zerlegen und dass sich der Gleichung gemäss:

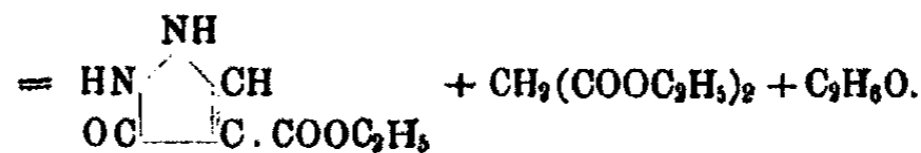
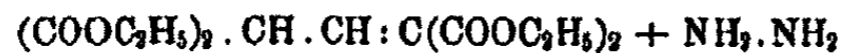
<sup>1)</sup> Ruhemann und Morrell, Journ. Chem. Soc. 1891, 743; 1892, 791. Ruhemann, Journ. Chem. Soc. 1893, 874.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1099.

<sup>3)</sup> Ich bezeichne die aus dem Dicarboxyglutaconsäureester entstehenden Verbindungen, dem Vorschlage v. Rothenburg's gemäss, als Isopyrazolon-derivate.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 1090.

<sup>5)</sup> Durch ein Versehen wurde gegen die von v. Rothenburg für das Phenylisopyrazolon aufgestellte Constitution Einspruch erhoben, während derselbe der Formel für den Carbonsäureester gelten sollte, die er seitdem (diese Berichte 27, 1099) richtig gestellt hat.



der Ester der Isopyrazoloncarbonsäure bilden würde. Diese Reaction geht in der That leicht von statten.

#### Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dicarboxyglutaconsäureester.

Bringt man den Ester mit einem Ueberschuss von Hydrazinhydrat zusammen, so geht die Einwirkung alsbald unter starker Wärmeentwicklung vor sich und die Mischung geseht beim Erkalten zu einer nahezu festen Masse. Behufs Entfernung des ihr anhaftenden Oeles wird jene mit etwas Aether verrieben und an der Pumpe abgesaugt. Das ätherische Filtrat hinterlässt nach dem Waschen mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat und Abdunstung des Aethers eine Flüssigkeit, welche bei  $192^\circ$  siedet. Ihre Analyse gab Werthe, welche der Formel  $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  für Malonsäureester entsprechen.

Analyse: Ber. Procente: C 52.50, H 7.50.  
Gef. » » 52.46, » 7.48.

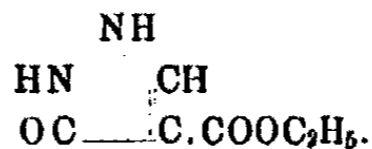
Das feste Product der Einwirkung von Hydrazin auf das Glutaconsäurederivat stellt ein Gemenge von drei Substanzen dar, nämlich von:

- a) Isopyrazoloncarbonsäureester,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8$ ,
- b) seinem Hydrazinsalz,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8, \text{N}_2\text{H}_4$  und
- c) Malonylhydrazid,  $\text{CH}_2(\text{CONH} \cdot \text{NH}_2)_2$ .

Die Trennung erfolgt zweckmässig in der Weise, dass man die Reaktionsmasse zunächst mit Wasser wäscht, in welchem sich das Malonylhydrazid und das Hydrazinsalz des Isopyrazoloncarbonsäureesters ausserordentlich leicht lösen, während der Ester selbst nur wenig von dem kalten Lösungsmittel aufgenommen wird. Die von dem Ester der Isopyrazoloncarbonsäure abfiltrirte wässrige Lösung wird nunmehr auf dem Wasserbade eingedampft und die zurückbleibende Krystallmasse mit absolutem Alkohol gekocht; derselbe nimmt das Hydrazinsalz des Isopyrazolonderivates sehr leicht auf, während das Malonylhydrazid darin schwer löslich ist und sich alsbald aus der Lösung in glänzenden Blättchen abscheidet. Aus dem eingeeengten alkoholischen Filtrate schießt das Hydrazinsalz in farblosen Nadeln an, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel analysenrein sind.

## a) Isopyrazoloncarbonsäureester.

Der Ester ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht jedoch in kochendem und scheidet sich daraus in flachen Prismen ab, welche bei 180—181° schmelzen. Die Analyse bestätigte die Formel:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: C 46.15, H 5.12, N 17.95.

Gef. » » 46.07, » 5.16, » 18.09.

Der Ester löst sich in Alkohol, besonders in der Hitze, und seine wässrige sowohl wie alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rothviolett gefärbt, eine Reaction, welche der entsprechende phenylirte Ester gleichfalls zeigt.

b) Das Hydrazinsalz des Isopyrazoloncarbonsäureesters, welches neben dem Ester entsteht und in der oben angedeuteten Weise isolirt wird, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 140° erweichen und allmählich, augenscheinlich unter Verlust von Hydrazin, schmelzen. Wie zu erwarten, reducirt seine wässrige Lösung Fehling's Reagens.

Der Formel dieses Salzes,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{H}_4$ , entspricht folgende Bestimmung:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$ .

Procente: N 29.78.

Gef. » » 29.84.

Diese Zusammensetzung wird überdies durch das Verhalten der Verbindung bestätigt: Auf Zusatz verdünnter Salzsäure zu ihrer wässrigen Lösung fällt der Isopyrazoloncarbonsäureester, welcher als solcher durch seinen Schmelzpunkt und die Eisenchloridreaction erkannt wurde. Das saure Filtrat reducirt die alkalische Kupferoxydlösung, es enthält salzsaures Hydrazin.

## c) Malonylhydrazid.

Wie erwähnt, wird ein Theil des Malonsäureesters, welcher als Spaltungsproduct des Dicarboxyglutaconsäureesters auftritt, durch das Hydrazin in Malonylhydrazid umgewandelt. Dasselbe ist in Alkohol sehr schwer löslich, und diese Eigenschaft gestattet die leichte Trennung von den anderen Substanzen, welche in der Reaction entstehen. Das in farblosen glänzenden Blättchen krystallisirende Hydrazid schmilzt bei 154°, wird sehr leicht von Wasser aufgenommen und seine wässrige Lösung reducirt Fehling's Reagens.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$ .

Procente: C 27.27, H 6.06, N 42.42.

Gef. » » 27.58, » 6.07, » 42.53.

Zum Vergleich wurde das Malonylhydrazid direct aus dem Malonsäureester durch Erhitzen seiner alkoholischen Lösung mit Hydrazinhydrat dargestellt. Aus der erkaltenden Flüssigkeit scheiden sich farblose Blättchen ab, welche die oben angeführten Eigenschaften des Malonylhydrazids zeigen.

Wie der Dicarboxylglutaconsäureester, so werden auch seine Homologen durch Hydrazinhydrat in analogem Sinne zersetzt. Das methylirte Derivat reagirt sehr leicht mit der Base; aus dem Reactionsproducte wurde nur die bei 180—181° schmelzende Verbindung isolirt und durch ihre Eigenschaften mit dem Isopyrazoloncarbonsäureester identificirt. Die anderen Producte der Reaction habe ich nicht weiter untersucht, da das Princip der Sprengung des Dicarboxylglutaconsäureesters und seiner alkylirten Derivate hinlänglich gekennzeichnet ist.

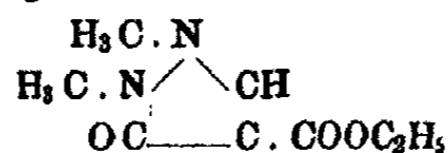
*Dimethylisopyrazoloncarbonsäureester.*

Wie das phenylirte Derivat des Isopyrazoloncarbonsäureesters, so hat auch dieser selber saure Eigenschaften, er wird von Alkalien und Ammoniak leicht aufgenommen und seine wässrige Lösung röthet Lakmus. Auf Zusatz von Silbernitrat zu seiner schwach ammoniakalischen Lösung wird ein gelatinöses, schwer filtrirbares Silbersalz gefällt, welches bei der Analyse Werthe lieferte, die in Folge der Schwierigkeit, welche seine Reinigung bietet, nur annähernd auf die Formel  $C_6H_6Ag_2N_2O_3$  stimmen.

Analyse: Ber. Procente: Ag 58.38.

Gef. » » 57.57, 57.62.

Dass jedoch in diesem Salze zwei Wasserstoffatome des Isopyrazoloncarbonsäureesters durch Silber ersetzt sind, folgt aus dem Umstande, dass es durch Methyljodid in den Dimethylisopyrazoloncarbonsäureester übergeführt wird, dem die Constitution:



zukommt. Derselbe bildet sich beim Erhitzen des trockenen Silbersalzes mit Methyljodid auf dem Wasserbade und lässt sich dem Reactionsproducte durch mehrmaliges Behandeln mit Aether entziehen. Aus dem concentrirten ätherischen Auszuge krystallisirt der Ester in farblosen, bei 88—89° schmelzenden Prismen, die in Aether, Alkohol und kochendem Wasser löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{13}N_2O_3$ .

Procente: C 52.17, H 6.52, N 15.21.

Gef. » » 52.12, » 6.51, » 15.19.

Die Lösung dieses Esters wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Die charakteristische Farbreaction mit diesem Reagens zeigen nur diejenigen Isopyrazolonderivate, in welchen, wie im Isopyrazolon-

carbonsäureester und dem unten beschriebenen Isopyrazolon, die Imidwasserstoffatome nicht vertreten sind, oder in denen nur eins derselben ersetzt ist, wie dies bei den entsprechenden phenylirten Derivaten des Isopyrazolons der Fall ist. Der Phenylmethylisopyrazoloncarbonsäureester, über den vor einiger Zeit berichtet wurde<sup>1)</sup>, giebt jedoch mit Eisenchlorid keine Färbung; in ihm sind, wie in dem Dimethylisopyrazoloncarbonsäureester, beide Imidwasserstoffatome substituirt.

#### Isopyrazolon.

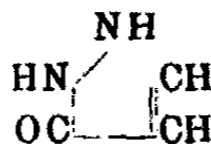
Der Isopyrazoloncarbonsäureester wird durch Erhitzen seiner Lösung in Kalilauge leicht hydrolysiert. Aus der abgekühlten alkalischen Flüssigkeit fällt beim Ansäuern mit Salzsäure die Isopyrazoloncarbonsäure als weisser Niederschlag. Die Säure ist ebenso wenig beständig, wie ihr Phenylsubstitutionsproduct; sie ist unlöslich in kaltem Wasser, von heissem jedoch wird sie zersetzt und es bildet sich unter Abspaltung von Kohlensäure das Isopyrazolon. In Folge der leichten Zersetzlichkeit der Säure wurde dieselbe für die Analyse mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Trübung mit Silbernitrat gab, und alsdann in vacuo getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_4H_4N_2O_3$ .

Procente: N 21.87.

Gef. » » 21.70.

Die Isopyrazoloncarbonsäure verliert Kohlensäure beim Erwärmen, besonders leicht, wenn man sie in kochendes Wasser einträgt; unter Aufperlen der Flüssigkeit erfolgt Lösung, aus der beim Concentriren und Stehen über Schwefelsäure farblose Nadelchen krystallisiren, welche bei  $165^\circ$  schmelzen. Die Verbindung ist das Isopyrazolon, dem die Constitutionsformel



zukommt.

Analyse: Ber. für  $C_3H_4N_2O$ .

Procente: C 42.85, H 4.76, N 33.33.

Gef. » » 43.04, » 4.85, » 33.27.

Das Isopyrazolon sublimirt unter theilweiser Zersetzung, ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Aether, wird besonders leicht von Alkohol aufgenommen und giebt mit Eisenchlorid die charakteristische Farbreaction. Es hat saure Eigenschaften, und seine schwach ammoniakalische Lösung liefert auf Zusatz von Silbernitrat ein weisses Silbersalz.

<sup>1)</sup> Ruhemann und Morrell, Journ. Chem. Soc. 1892, 798.

Interessant ist die Thatsache, dass das von v. Rothenburg<sup>1)</sup> dargestellte Pyrazolon eine bei ca. 77° siedende Flüssigkeit ist, während ihr Isomeres ein fester, bei 165° schmelzender Körper ist. Ausserdem ist der Umstand bemerkenswerth, dass diejenigen Isopyrazolonverbindungen die höchsten Schmelzpunkte zeigen, in welchen die mit dem Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome nicht durch Alkylgruppen vertreten sind, und dass die Schmelzpunkte herabgedrückt werden, wenn Substitution der Wasserstoffatome stattfindet. Dies erhellt aus folgender Tabelle:

Isopyrazolon . . . . .	Schmp.	165°
Isopyrazoloncarbonsäureester . . . . .	›	180—181°
Phenylisopyrazolon . . . . .	›	118°
Phenylisopyrazoloncarbonsäureester . . . . .	›	116°
Dimethylisopyrazoloncarbonsäureester . . . . .	›	88—89°
Phenylmethylisopyrazoloncarbonsäureester . . . . .	›	71—72°

Cambridge. Gonville and Caius College.

### 320. M. Jaffé und B. Kühn:

#### Einwirkung von Thiophosgen auf Aethylendiamin<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Nach Analogie aromatischer Diamine sollte man bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Aethylendiamin die Bildung von Aethylen-disenföl erwarten. Die Reaction verläuft jedoch nach der Gleichung:



Das Reactionsproduct besteht vorwiegend aus einem Gemenge von salzsaurem und schwefelwasserstoffsauerm Aethylendiamin und dem salzsaurem Salze einer basischen wohlkrystallisirten Verbindung von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$ .

Dieselbe giebt äusserst leicht ihren Schwefel ab, z. B. schon durch längeres Kochen in wässriger Lösung. Glatt wird der Schwefel abgespalten unter dem Einfluss gelinder Oxydationsmittel, wie kalten Bromwassers und wässrigen Wasserstoffsuperoxyds.

Der Verbindung gegenüber versagen die Reactionen primärer und secundärer Amine, wie die Isonitrit-, Senföl- und Salpetrigsäure-Reactionen, wie auch die Benzoylirungsversuche; sie bildet mit Mineralsäuren wohlcharakterisirte Salze, welche schon durch Ammoniak

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3444.

<sup>2)</sup> Siehe Jaffé, Inaugural-Dissertation Basel, 1894.

zersetzt werden. Das Pikrat, welches sich sehr gut zur Analyse eignet, bildet prachtrvolle Nadeln.

Schichtet man käufliches Aethylendiamin (10 g) auf 200 g Chloroform<sup>1)</sup> und setzt tropfenweise Thiophosgen (16 g) hinzu unter tüchtigem Umschütteln und Kühlung des Reaktionskolbens, so scheidet sich in heftiger Reaction eine gelblich-schmierige Masse ab, welche allmählich fest wird. Dieselbe wird abfiltrirt, durch Waschen mit kaltem Alkohol von schwefelwasserstoffsauerm Aethylendiamin befreit und in heissem Wasser aufgelöst. Nach dem Erkalten fällt durch Uebersättigen mit Ammoniak die Base  $C_6H_{10}N_4S$  krystallinisch nieder. Zur Analyse wurde der Körper einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt und darauf zwei Male abwechselnd in verdünnter warmer Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}N_4S$ .

Procente: C 42.35, H 5.88, N 32.95, S 18.8.  
Gef. » » 42,7, 42,4, 42,1, » 6,1, » 32,5, 32,94, » 18,8.

Das Moleculargewicht nach der Raoult'schen Methode in Eisessig ergab:

Ber. 170.  
Gef. 182, 158.

Der Körper löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, schwer in Wasser und Alkohol; er ist unlöslich in Aether. Er tritt bei langsamem Krystallisiren in wasserhellen, rhombischen Prismen auf, welche bei  $218-220^\circ$  unter Verkohlunng schmelzen, bei schnellem Krystallisiren in Nadeln, deren Schmelzpunkt bei  $227^\circ$  liegt. Beide Modificationen geben völlig identische Derivate.

Das salzsaure Salz,  $C_6H_{10}N_4S \cdot HCl$ , schmilzt bei  $270^\circ$  unter Zersetzung. Weisse Blättchen. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: C 34.86, H 5.35, N 27.12, S 15.49, Cl 17.18.  
Gef. » » 35.00, » 5.50, » 27.30, » 15.20, » 17.20.

Das Nitrat,  $C_6H_{10}N_4S \cdot HNO_3$ , bildet feine Nadeln aus Alkohol vom Schmelzpunkt  $246-247^\circ$  unter Zersetzung. Die Darstellung muss in der Kälte geschehen, weil Salpetersäure sonst den Schwefel abspaltet.

Analyse: Ber. Procente: N 30.0.  
Gef. » » 30.0.

Das Sulfat,  $C_6H_{10}N_4S \cdot H_2SO_4$ , schmilzt bei  $230-331^\circ$ . Feine weisse Nadeln; aus der alkoholischen Lösung der Base durch verdünnte Schwefelsäure zu erhalten.

<sup>1)</sup> Destillirt man käufliches Aethylendiamin mehrmals über metallischem Kalium, so entsteht wasserfreies Aethylendiamin, welches sich klar in Chloroform löst. Die wasserfreie Base eignet sich besser zu dem Versuch.

Analyse: Ber. Procente: N 20.8.  
Gef. » » 20.7.

Die Doppelverbindung,  $C_6H_{10}N_4S \cdot HgCl_2$ , ein mikrokristallinisches Pulver, ist zu erhalten durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Componenten.

Analyse: Ber. Procente: Hg 45.4.  
Gef. » » 46.3.

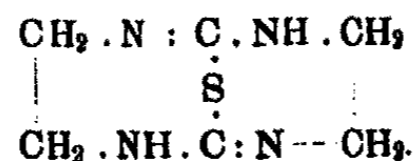
Die Doppelverbindung,  $C_6H_{10}N_4S \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$ , fällt durch Vermischen der wässrigen Lösungen der Componenten nieder.

Analyse: Ber. Procente: C 9.65, H 1.30, N 7.48.  
Gef. » » 10.00, » 1.60, » 7.40.

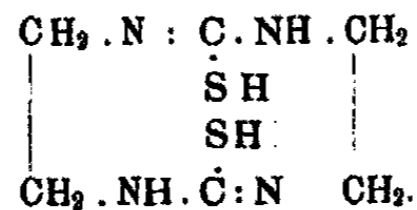
Das Pikrat,  $C_6H_{10}N_4S \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$ , bildet prachttvolle Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt  $229-230^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: C 24.5, H 8.00.  
Gef. » » 24.3, » 7.98.

Zur Ermittlung der Constitution der Base  $C_6H_{10}N_4S$  ist zunächst die Frage nach der Verkettung des Schwefels von Wichtigkeit. Wegen der ungemein leichten Abspaltbarkeit desselben ist die Gruppierung  $C \backslash S$  ausgeschlossen; auch kann eine SH-Gruppe nicht vorhanden sein, da die Base keine Mercaptanreaction giebt. Es bleibt also nur die Verkettung .C.S.C. übrig. Hiernach halten wir folgende Strukturformel für die wahrscheinlichste:



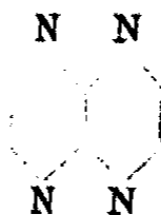
Dieser Körper ist entstanden zu denken aus dem bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Aethylendiamin gebildeten Diäthylendithioharnstoff,  $CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2$ , durch Austritt von Schwefelwasserstoff aus seiner tautomeren Form:



Man könnte noch andere Strukturformeln aufstellen z. B.  $CH_2N \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} C \cdot S \cdot C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} NHCH_2$  (entstanden zu denken aus zwei Molekülen des einfachen Aethylthioharnstoffes durch Schwefelwasserstoffabspaltung aus seiner tautomeren Form); die oben angenommene Formel illustriert aber am besten die Labilität des Schwefelatomes.



Sie stellt einen siebengliedrigen Doppelring vor, dessen Tendenz zum Uebergang in ein stabileres sechsgliedriges Ringssystem die leichte Eliminirung des Schwefels zur Folge hat. Es müsste dabei ein Doppelring mit vier Stickstoffatomen entstehen:



Bisher haben wir die schwefelfreie Verbindung  $C_6H_{10}N_4$  erst in Form ihres bromwasserstoffsäuren Salzes erhalten können. Es wurden 0.25 g der schwefelhaltigen Base in 10 Tropfen Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) unter Zusatz von 50 ccm Wasser gelöst und darauf mit gesättigtem Bromwasser tropfenweise versetzt, bis Entfärbung nicht mehr eintrat. Der nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade zurückgebliebene Syrup wurde in 3 ccm absoluten Alkohols gelöst und mit ca. 50 ccm wasserfreien Aethers versetzt. Die dabei ausgefallenen schwefelfreien Krystallnadeln ergaben:

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}N_4 \cdot HBr$ .

Procente: Br 36.50.

Gef. » » 36.39.

Der Körper ist in kaltem Wasser äusserst leicht löslich und giebt beim Erhitzen mit Natron stechenden basischen Geruch. Die Versuche zur Isolirung der freien Base blieben bis jetzt ohne Erfolg; sie sollen aber fortgesetzt werden.

Zu bemerken ist noch, dass Propylendiamin in ähnlicher Weise reagirt wie Aethylendiamin, während die Versuche mit Trimethylen-diamin negativ ausfielen.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch aromatische *o*-Diamine in ähnlicher Weise reagiren; denn Billeter<sup>1)</sup> hat die Beobachtung gemacht, dass bei der Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Thiophosgen nur ganz geringe Mengen Senföl entstehen, während aus *m*- und *p*-Diaminen die erwarteten Senföle in normalen Mengenverhältnissen sich gebildet hatten.

Berlin, Dr. Kühn's Chem. Laboratorium.

<sup>1)</sup> Billeter, diese Berichte 20, 231.

321. Ernst Lomnitz: Ueber das Trimethyl-trimethylen-trisulfon.

(Eingeg. am 19. Juni; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Bereits vor längerer Zeit haben Baumann und Fromm<sup>1)</sup> die Oxydation der beiden, mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -bezeichneten, Trithioacetaldehyde ausgeführt, ihre Ueberführung in Trisulfon beschrieben und dabei gefunden, dass die aus den beiden Trithioderivaten erhaltenen Producte so ähnlich seien, dass sich scharfe Unterschiede zwischen den aus der Cis- und der Cis-transform erhaltenen Verbindungen nicht recht erkennen liessen. Indessen eine eingehende Untersuchung der in Betracht kommenden Körper wurde damals nicht angestellt und es konnte somit eine sichere Beantwortung der principiell wichtigen Frage, ob die Oxydationsproducte der Trithioaldehyde stereoisomere Modificationen bilden können, nicht gegeben werden. Nachdem nun inzwischen E. Baumann<sup>2)</sup> die Identität zunächst nur der aus den beiden Trithioacetaldehyden gewonnenen Disulfonsulfide in überzeugender Weise nachgewiesen hatte, erübrigte noch eine Untersuchung in gleicher Richtung für die zugehörigen Trisulfone, welche aus mancherlei Gründen, z. B. infolge der hochliegenden Schmelzpunkte, der Schwerlöslichkeit, der geringen Unterschiede in den Krystallformen der Derivate, sich auf die Darstellung zahlreicher Verbindungen erstrecken musste. Da überdies bisher nur ein einziges Glied aus dieser Gruppe äusserst reactionsfähiger Körper genauer beschrieben worden, so galt es ausserdem auch festzustellen, wie weit die von Camps<sup>3)</sup> hinsichtlich der Salzbildung, Alkylierung, Halogensubstitution, wie überhaupt der Beständigkeit und Reactionsfähigkeit beim Trimethylen-trisulfon gemachten Beobachtungen und Erfahrungen auch für die Oxydationsproducte der Trithioacetaldehyde Geltung besässen.

Diese Oxydationsproducte wurden aus reinem, trockenem krystallisirten Trithioacetaldehyd mittels verdünnter Schwefelsäure und fünfprocentiger Kaliumpermanganatlösung nach der von Baumann und Fromm<sup>4)</sup> hierfür angegebenen Methode hergestellt — und zwar behufs Beschränkung der Bildung von Disulfonsulfiden ohne Anwendung besonderer Kühlung<sup>5)</sup> — und alsdann die Trennung der beiden Körper auf Grund des Umstandes bewerkstelligt, dass nur das Trisulfon mit starken Alkalien krystallisierende Salze zu bilden vermag, während das Disulfonsulfid zwar in starken Alkalien, bes. in der Wärme, sich auch löst, aber keine krystallisierenden Salze bildet. Es sei übrigens bemerkt, dass für obigen Zweck auch schon eine Be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 2607.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2073.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 233 ff.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 22, 2598.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 25, 235.

handlung des Oxydationsgemisches mit 5 pCt. Kalilauge in der Kälte genügt, wobei sich nur das sauerstoffreichste Product löst, während das Disulfonsulfid und der noch unveränderte Trithioaldehyd zurückbleiben.

Das Trimethyltrimethylentrisulfon aus  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd  $C_6H_{12}S_3O_6$  stellt, aus seinem Kaliumsalz mittels Salzsäure abgeschieden, eine weisse, undeutlich krystallinische Masse dar. Es ist in kaltem Wasser und verdünnten Säuren so gut wie gar nicht, in heissem Weingeist, Benzol, Aether, Chloroform sehr schwer, leichter in Eisessig, in Ammoniak und kohlensauren Alkalien beim Erwärmen löslich, und krystallisirt dann beim Erkalten in feinen, blendend weissen seidenglänzenden wolligen Nadelchen aus. In starken Alkalien wird es sehr leicht schon in der Kälte gelöst, aus allen diesen Lösungen durch jede Säure, selbst Kohlensäure, wieder ausgefällt. Auch in concentrirter Schwefelsäure löst sich das Trisulfon leicht auf und wird beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder abgeschieden. Es zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt; noch bei  $300^\circ$  ist es unverändert, bei  $340^\circ$  beginnt es unter Bräunung zu erweichen, bei noch höheren Temperaturen aber sublimirt es zum grössten Theil in leichten wolligen Flocken, welche lange in der Luft schwimmen; nur zum geringen Theil zersetzt es sich unter Verkohlung.

Das Trimethyltrimethylentrisulfon aus  $\beta$ -Trithioacetaldehyd, auf die gleiche Art wie die  $\alpha$ -Verbindung dargestellt, zeigt ganz genau dieselben Eigenschaften, und weicht weder im Aussehen, noch in der Beständigkeit gegen Hitze und concentrirte Säuren, noch in seinem Löslichkeitsvermögen irgend wie von dem erstbeschriebenen Körper ab. Eine Vergleichung der Löslichkeit beider Substanzen ergab übereinstimmend, dass in beiden Fällen 1800 Theile siedenden Wassers zur Lösung erforderlich waren.

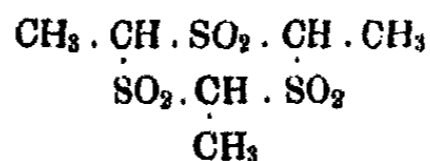
Analyse<sup>1)</sup>: Ber. Procente: C 26.08, H 4.34, S 34.78.  
 Gef. für  $\alpha$  » » 25.99, » 4.57, » 34.73.  
 » »  $\beta$  » » 26.10, » 4.48, » 34.66.

Die Constitution der beiden Trimethyltrimethylentrisulfone — zunächst mit Ausserachtlassung etwa vorhandener räumlicher Lagerungs-differenzen bei den Substituenten der Methylengruppen — leitet sich in natürlicher Weise aus der durch Guareschi<sup>2)</sup>, Klinger<sup>3)</sup> und

<sup>1)</sup> Der grösseren Uebersichtlichkeit und Kürze wegen sind hier und im Folgenden die Analysenbefunde von beiden Reihen der Derivate direct untereinander gestellt und die des Trisulfons aus  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd und des Trisulfons aus  $\beta$ -Trithioacetaldehyd nur mit  $\alpha\alpha$  und  $\beta\alpha$  bezeichnet.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 222, 301.      <sup>3)</sup> Diese Berichte 11, 1023.

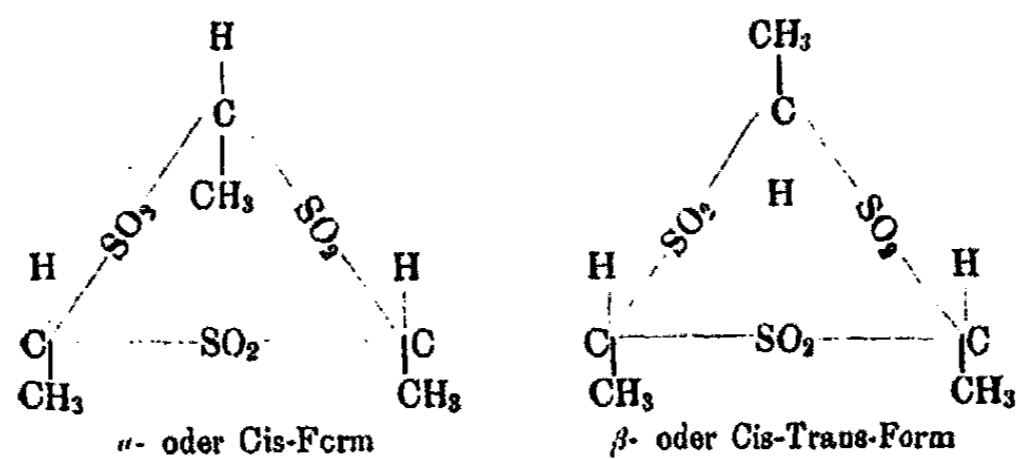
Marckwald<sup>1)</sup> für die Trithioacetaldehyde aufgestellten Formel her, da sich jene Trisulfone aus letzteren direct durch Aufnahme von sechs (wie die Disulfonsulfide durch Anlagerung von vier) Sauerstoffatomen an die Schwefelatome bilden:



Der Umstand, dass immer zwei Sulfurylgruppen an demselben Kohlenstoffatom angreifen, bedingt — im Einklang mit der Stafferschen Regel<sup>2)</sup> einmal die grosse Beständigkeit dieser Trisulfone gegen Alkalien, durch welche sie keine Verseifung erleiden; sodann hat die Stellung der Methenylgruppen je zwischen zwei stark sauren Atom-complexen die leichte Ersetzbarkeit von drei Wasserstoffatomen durch Alkyl und Halogen zur Folge, wie dies schon früher bei den Disulfonen von der allgemeinen Formel:  $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{R})^2$  und  $\text{CHR}(\text{SO}_2\text{R})^2$  und den Trisulfonen  $\text{CH}(\text{SO}_2\text{R})^3$ <sup>3)</sup>, sowie dem Trimethyltrisulfon<sup>4)</sup> erwiesen wurde.

Der ringförmige Zusammenschluss dreier Sulfurylgruppen und die Concentrirung des Einflusses derselben im Molekül zu gemeinsamer Wirksamkeit befähigt ausserdem auch eines der verfügbaren Wasserstoffatome zur Substitution durch Metall unter Bildung gut krystallisirender Salze.

Würde die bei den Trithioacetaldehyden zu Tage tretende Stereoisomerie auch in den Oxydationsproducten erhalten bleiben, so liesse sich dieselbe nach dem Vorgange von Baumann und Camps<sup>5)</sup> am besten in folgenden Formelbildern veranschaulichen:



Nachdem die beiden Trisulfone selbst keine Anhaltspunkte für das Vorhandensein einer derartigen Isomerie geboten, wurde zur Darstellung von Derivaten, zunächst der wichtigeren Salze, geschritten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1330.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 3240.

<sup>3)</sup> Fromm, Inaugural-Dissert., Erlangen 1888.

<sup>4)</sup> Camps, l. c.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 24, 1425.

Das Kaliumsalz des Trimethyltrimethylentrisulfons,  
 $C_6S_3O_6H_{11}K$ .

I. Aus  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd wird es gewonnen durch Auflösen des  $\alpha$ -Trisulfons in der berechneten Menge reiner, chlorfreier, concentrirter Kalilauge unter Erwärmen, am besten unter Zusatz eines ganz minimalen Ueberschusses von Alkali und möglichstem Luftausschluss. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in grossen, durchsichtigen, monoklinen Prismen ab; es ist krystallwasserfrei und eignet sich durch seine Krystallisationsfähigkeit besonders zur Reinigung des Trisulfons. In kaltem Wasser und in kalter, verdünnter Natronlauge ist es schwer löslich, beim Erwärmen geht es leicht in Lösung. Durch wiederholtes Umkrystallisiren oder beim Erwärmen der wässerigen Lösung erleidet es eine theilweise Spaltung in Trisulfon und Kaliumhydroxyd. Das ausgeschiedene Trisulfon wird in solchem Falle durch Zusatz von ein bis zwei Tropfen Kalilauge wieder in Lösung gebracht.

II. Aus  $\beta$ -Trithioacetaldehyd. In gleicher Weise darstellbar; Krystallform und Eigenschaften stimmen mit denjenigen des  $\alpha$ -Körpers völlig überein.

Analyse:	Berechnet	Procente:	K	12.42.
	Gef. für $\alpha$	»	»	12.54, 12.40.
	» $\beta$	»	»	12.43.

Das Natriumsalz des Trimethyltrimethylentrisulfons,  
 $C_6S_3O_6H_{11}Na + 2H_2O$ .

I. Aus  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd. Dasselbe wird in ähnlicher Weise, wie das Kaliumsalz, durch Auflösen von  $\alpha$ -Trisulfon in sehr concentrirter, reiner, kohlenstoffreier Natronlauge von berechneter Menge, und zwar unter möglichstem Luftausschluss, dargestellt und scheidet sich bei richtiger Concentration der Lösung in Form von kleinen Tafeln mit zwei Molekülen Krystallwasser aus. Es ist ausserordentlich leicht löslich und zieht mit grösster Begierde aus der Luft Kohlenstoff an, wobei es verwittert und an der Oberfläche Sulfon abscheidet. Auch beim Erhitzen der kein freies Alkali enthaltenden Lösung des Salzes tritt reichliche Abscheidung von Trisulfon ein.

II. Aus  $\beta$ -Trithioacetaldehyd. In derselben Weise erhältlich wie der  $\alpha$ -Körper; von gleicher Krystallform, demselben Krystallwassergehalt, den gleichen Löslichkeitsverhältnissen.

Analyse:	Berechnet	Proc.:	$H_2O$	10.77,	Na	(im entwässerten Salz)	7.71.
	Gef. für $\alpha$	»	»	10.23,	»	»	7.69.
	» $\beta$	»	»	10.23,	»	»	—

Das Baryumsalz des Trimethyltrimethylentrisulfons,  
 $(C_6S_3O_6H_{11})_2Ba + 6H_2O$ .

I. Aus  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd wird es nach derselben Methode, wie die bereits besprochenen Salze, durch Auflösen von Trisulfon in

der berechneten Menge einer concentrirten Lösung von Baryumhydroxyd, in Gestalt von feinen, seidenglänzenden, zu Büscheln und Rosetten gestellten Nadelchen mit sechs Molekülen Krystallwasser erhalten. Nur aus concentrirter, heiss filtrirter Lösung krystallisirt es in dieser Form. Unter andern Bedingungen giebt es mit grosser Leichtigkeit die Hauptmenge seines Krystallwassergehaltes ab. Es ist überaus leicht löslich und kann ebenso wenig wie das Natriumsalz auf dem Wege der doppelten Umsetzung gewonnen werden. Gleich diesem zieht es auch begierig Kohlensäure an.

II. Aus  $\beta$ -Trithioacetaldehyd. Unter den gleichen Bedingungen wie das obige Präparat darstellbar; von gleichem Aussehen und gleichen Eigenschaften.

Analyse: Ber.	Proc.: H <sub>2</sub> O	13.85	Ba (im entwässerten Salz)	19.94
Gef. für $\alpha$	»	»	»	»
» » $\beta$	»	13.58	»	19.91
		13.53	»	—

Das Strontiumsalz des Trimethyltrimethylentrisulfons,  
 $(C_6S_3O_6H_4)_2Sr + \times H_2O$ .

I. Aus  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd. Es bildet durchsichtige vierseitige Prismen, deren Krystallwassergehalt je nach Concentration und Temperatur der Krystallisationsflüssigkeit verschieden ist. Aus einer verdünnten kälteren Lösung scheidet es sich mit sechs Molekülen, aus einer heiss gesättigten mit einem Molekül Krystallwasser aus. Der Körper verwittert sehr rasch und zieht, wie das Baryumsalz, begierig Kohlensäure an.

II. Das aus  $\beta$ -Trithioacetaldehyd gebildete Strontiumsalz krystallisirt aus der siedend heissen, gesättigten Lösung ebenfalls mit einem Molekül Krystallwasser und besitzt die gleichen Eigenschaften wie das vorher genannte Salz.

Analyse: Ber.	Proc.: H <sub>2</sub> O (bei 6 Mol.)	14.48:
Gef. für $\alpha$	»	»
» » $\beta$	»	»
		—

Ber.	(bei 1 Mol. Krystallwasser)	2.74	Sr	13.72	(im entwässerten Salz).
Gef. für $\alpha$	»	»	2.70	»	13.85
» » $\beta$	»	»	2.75	»	13.69

Das Silbersalz des Trimethyltrimethylentrisulfons,  
 $C_6S_3O_6H_{11}Ag + 1 H_2O$ .

I. Aus  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd. Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Salzen gelingt die Darstellung des Silbersalzes durch directe Umsetzung von Kalium- oder Natriumsalz des Trisulfons mit concentrirter Silbernitratlösung in der Wärme. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet es sich dann in wohlausgebildeten, ansehnlichen, hexagonalen Säulen aus, welche ziemlich lichtbeständig sind. Es ist

in Wasser schwerer löslich als das Kaliumsalz, noch weniger in heissem Alkohol und in Ammoniak. Aus letzterem Lösungsmittel kann es auch gut umkrystallisirt werden, ohne dass es dabei eine Verbindung mit Ammoniak eingeht. In seinen wässrigen Lösungen wird es durch Salzsäure zersetzt unter Abscheidung von Chlorä Silber und Trisulfon. — Es enthält ein Molekül Krystallwasser. Im Exsiccator über Schwefelsäure giebt es die Hälfte <sup>1)</sup> desselben ab, beim Erwärmen auf 100° das gesammte Wasser; dabei zerfällt es zu einem glanzlosen, weisslichen Krystallmehl.

II. Das Trisulfon aus  $\beta$ -Trithioacetaldehyd liefert ein Silbersalz, welches mit dem oben beschriebenen Salze durchaus identisch ist.

Analyse: Ber.	Proc.: Ag 26.84	im entwässert. Salz 28.10.
Gef. für $\alpha$	» » 26.66—26.73—26.91	» » » 28.76.
» » $\beta$	» » 26.63	» » » 28.17.
	Ber. Proc.: H <sub>2</sub> O 4.49.	
	Gef. für $\alpha$	» » 4.37.
	» » $\beta$	» » 4.40.

Da die beiden Trisulfone an sich selbst keine wahrnehmbaren Unterschiede aufweisen, und ferner ihre Salze nirgends auch nur den geringsten Anhaltspunkt für das Vorhandensein einer Stereoisomerie bieten, endlich auch die Methyl-, Aethyl-, Benzyl-Verbindungen keine Merkmale eines verschiedenen Verhaltens erkennen lassen, so ist dadurch der Nachweis der Identität der Oxydationsproducte aus den zwei isomeren Trithioacetaldehyden als hinreichend erbracht anzusehen, und es ist danach nicht nöthig, eine Scheidung der beiden Präparate fernerhin noch aufrecht zu erhalten. Für die noch folgenden Versuche hat demzufolge auch das Ausgangsmaterial ohne Rücksicht auf seine Provenienz Verwendung gefunden. Die Oxydation der beiden Trithioacetaldehyde verläuft also genau so, wie die des Trithioformaldehyds. Bei Anwendung von saurer Permanganatlösung wird immer nur ein Trisulfon (neben einem Disulfonsulfid) erhalten und die beiden isomeren Trithioaldehyde liefern hierbei ein und dasselbe Trisulfon.

#### Alkylderivate des Trimethyltrimethylentrisulfons.

Im Gegensatz zu der Salzbildung, die stets nur auf eines der vorhandenen sauren Wasserstoffatome beschränkt bleibt, sind sämtliche Methylenwasserstoffatome der ringförmig gebundenen Trisulfone einer Alkylierung zugänglich, welche, wie Camps <sup>2)</sup> für das einfache

<sup>1)</sup> Gewichtsabnahme im Exsiccator am ersten Tage 1.36 pCt., am zweiten 1.89 pCt., am vierten 2.13 pCt. Wasser; von da ab blieb das Gewicht constant.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 238.

Trimethyltrisulfon nachgewiesen, auch einen successiven Verlauf nimmt. Es ist aber wohl zu beachten, dass das Oxydationsproduct der Trithioacetaldehyde einen Trimethylenkörper darstellt, welcher bereits mit drei Methylgruppen beladen ist, und dass mit steigender Anzahl der eingeführten Alkyle, die Fähigkeit, weitere Reste aufzunehmen, sich verringert. — Auch der Kohlenstoffreichthum der Substituenten spielt dabei eine bemerkenswerthe Rolle. Während der Ersatz der drei Wasserstoffatome des Trimethyltrimethyltrisulfons durch Methylgruppen sich glatt und vollständig schon in der Kälte vollzieht, lässt sich die Aethylirung, sowie die Substitution durch Allyl, selbst unter Anwendung von Wärme, nur für einen geringen Theil der angewandten Substanz zu Ende führen, bei gleichzeitiger Bildung niederer Substitutionsproducte. Der Eintritt kohlenstoffreicherer Radicale der aliphatischen Reihe in den Kern kann überhaupt nicht bewerkstelligt werden. Isobutylbromid reagirt mit dem Natriumsalz des Trisulfons weder in der Kälte, noch bei zehnstündigem Erhitzen am Rückflussekühler, selbst nicht bei mehrtägigem Erhitzen in Druckflaschen; und ebenso resultatlos verläuft auch der Versuch einer Substitution mittels tertiären Amylbromids, welches zudem beim Erwärmen Amylen abspaltet.

Hexamethyltrimethyltrisulfon,  $C_3 S_3 O_6 (CH_3)_6$ .

Dieser Körper, der sich beim Schütteln einer wässrig-alkoholischen Lösung des Natriumsalzes vom Trimethyltrimethyltrisulfon mit einem reichlichen Ueberschuss von Natronlauge und Jodmethyl schon beim Schütteln in der Kälte nach kurzer Zeit bildet, ist vollkommen identisch mit dem von Camps<sup>1)</sup> auf die gleiche Weise aus dem Trimethyltrisulfon erzielten Endproduct, sowie mit dem von Baumann und Fromm<sup>2)</sup> bei der Oxydation des Trithioacetons gewonnenen Triacetontrisulfon. Die Reaction verläuft in kurzer Zeit und liefert theoretische Ausbeuten.

Analyse: Ber. Procente: C 33.97, H 5.66.  
Gef. » » 33.87, » 5.72.

Aethylderivate des Trimethyltrimethyltrisulfons.

Triäthyltrimethyltrisulfon,



Der Reactionsverlauf der Aethylirung ist viel träger, als der der Methylirung. Beim Schütteln einer wässrig-alkoholischen Lösung des Trisulfonnatriumsalzes mit einem grossem Ueberschuss sowohl an Natronlauge, wie an Jodäthyl scheidet sich erst nach Verlauf mehrerer Tage ein weisser feinkrystallinischer Niederschlag aus, der noch nicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 238.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 2598.



2 pCt. des Ausgangsmaterials beträgt und auch innerhalb zwei bis drei Wochen nicht zunimmt.

Beim mehrstündigen Erhitzen des Gemisches am Rückflusskühler, unter erneuter Zugabe von Jodäthyl, erfolgt zwar eine weitere Abscheidung des krystallinischen Productes, doch erreicht die Gesamtmenge desselben noch nicht den zehnten Theil der theoretisch zu erwartenden Ausbeute.

Die so gewonnene Substanz ist das Triäthylproduct des Trimethyltrimethyltrisulfons. Dasselbe ist in heissem Wasser nahezu unlöslich, in heissem Alkohol und in Aether ziemlich schwer löslich; dagegen wird es von Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff beim Erwärmen leicht aufgenommen. In Natronlauge ist es unlöslich, wird auch wie das Trisulfon selbst beim Kochen mit Alkalien nicht verseift, auch von concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen, sondern nur zur Lösung gebracht, aus der es beim Erkalten auskrystallisirt und auf Wasserzusatz sich unverändert abscheidet. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, erscheint es in feinen, weissen, seidenglänzenden Nadelchen, welche bei 269° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 40.00, H 6.66,  
Gef. » » 39.83, » 6.89.

Versetzt man die Mutterlauge des in der eben beschriebenen Weise dargestellten Triäthylderivats mit überschüssiger Salzsäure, so erfolgt — wie angesichts des unvollständigen Reactionsverlaufes nicht anders zu erwarten ist — eine reichliche Abscheidung. Dieselbe besteht ausschliesslich aus

Diäthyltrimethyltrimethyltrisulfon,  
 $C_3 S_3 O_6 H (C_2 H_5)_2 (CH_3)_3$ .

Ein Monoäthylderivat kommt auf diesem Wege nicht zustande.

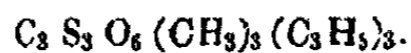
Analyse: Ber. Procente: C 36.14, H 6.02, S 28.91.  
Gef. » » 36.12, » 6.07, » 28.89.

Aus Alkohol, in welchem es, wie in Aether, ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt, bildet es schöne weisse, glänzende Nadeln vom Schmp. 239—240°. Reichlicher als in Alkohol löst es sich in Essigsäure, noch besser in Benzol und Chloroform. Da es noch eine Methenylgruppe enthält, so besitzt es noch saure Eigenschaften und bildet mit Metallen Salze. Das Natriumsalz krystallisirt in feinen, verfilzten Nadelchen, die Kaliumverbindung in wohl ausgebildeten Würfeln, beide ohne Krystallwasser. Ferner bildet es halogensubstituirte Derivate. Das Monobromdiäthyltrimethyltrimethyltrisulfon,  $C_3 S_3 O_6 (CH_3)_3 (C_2 H_5)_2 Br$ , krystallisirt aus Essigsäure in weissen, büschelig gestellten Nadelchen, welche bei 221° unter Bräunung schmelzen; es ist leicht in Alkohol, Benzol und Essigsäure, schwer in Aether löslich.

In Ammoniak und Alkalien findet auch Lösung des Bromkörpers statt, aber unter völliger Zerstörung des Moleküls. Es lässt sich dann in der Flüssigkeit Bromwasserstoff und Schwefelsäure nachweisen, beim Uebersättigen der Lösung mit Säuren wird kein unverändertes Trisulfon mehr abgeschieden.

Analyse: Ber. Procente: S 23.35, Br 19.46,  
Gef. » » 23.29, » 19.37.

Triallyltrimethyltrimethylentrisulfon.



Bei Einhaltung der für die Aethylierung angegebenen Reaktionsbedingungen wirkt Allylbromid auf das Trimethyltrimethylentrisulfon gleichfalls träge und unvollständig ein und es entstehen innerhalb mehrerer Tage nur ganz geringe Mengen eines krystallinischen Productes, die auch bei längerem Kochen des Gemisches am Rückflusskühler keine wesentliche Vermehrung erfahren.

Trotzdem lässt sich aus der Mutterlauge durch Uebersättigen mit Säure kein unverändertes Trisulfon zurückgewinnen, vielmehr werden beim Einengen der Flüssigkeit schmierige, verharzte Substanzen ausgeschieden, sodass die Annahme nahe liegt, es habe eine weitergehende Zersetzung stattgefunden. — Veranlassung zu derselben giebt, allem Anschein nach, wenn auch nicht ausschliesslich, die Anwesenheit des Alkohols. Denn wird unter Fortlassung desselben das Allylbromid direct auf eine Lösung des Trisulfons in Natronlauge zur Einwirkung gebracht, dann geht die Reaction in ganz kurzer Zeit zu Ende, und die Ausbeute ist eine wesentlich bessere, wenn auch nicht quantitative; geringe Mengen der verharzten Producte werden immerhin noch gebildet.

Der so erhaltene Körper ist das Triallylderivat. Niedrigere Homologe dieser Allylverbindung entstehen hierbei nicht.

Analyse: Ber. Procente: C 45.45, H 6.06, S 21.24.  
Gef. » » 45.12, » 6.10, » 24.14.

Das Triallyltrimethyltrimethylentrisulfon ist in Benzol und Eisessig leicht, in Aether schwer löslich. Ziemlich schwer wird es auch von siedendem Alkohol aufgenommen, aus dem es beim Erkalten der Flüssigkeit in feinen, weissen Nadelchen auskrystallisirt, welche bei 267° schmelzen.

Von Alkalien, in denen es unlöslich ist, wird es auch bei längerem Kochen nicht verändert, auch nicht durch Schwefelsäure oder concentrirte Salpetersäure. Dagegen bewirkt rauchende Salpetersäure leicht Oxydation. Beim Schütteln der essigsauren Lösung mit Bromwasser nimmt es, unter Auflösung der doppelten Bindung, Brom auf und bildet ein Bromadditionsproduct.

Substitution der sauren Wasserstoffatome durch  
aromatische Radicale.

Während die aliphatischen Gruppen mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt sich immer schwieriger an Stelle der freien Wasserstoffatome in den Sulfonylring einführen lassen, scheint bei der aromatischen Reihe eher das Entgegengesetzte der Fall zu sein. Schon das Benzylchlorid reagiert mit nahezu derselben Leichtigkeit, wie das Methyljodid, und ebenso energische und glatte Reactionswirkung zeigen auch die kohlenstoffreicheren höheren Homologen desselben.

Tribenzyltrimethyltrimethyltrisulfon,  
 $C_3S_3O_6(CH_3)_3(C_6H_5\cdot CH_2)_3$ .

Die Einwirkung von Benzylchlorid und Natronlauge im Ueberschuss auf die wässrig-alkoholische Lösung des Natriumsalzes vom Trimethyltrimethyltrisulfon geht in der Wärme nur unvollständig von statten. Ganz erheblich besser und einfacher verläuft der Process, wenn das Gemisch nur in der Kälte in einem verschlossenen Kolben unter bisweiligem Durchschütteln etliche Tage sich überlassen wird; in diesem Falle erhielt man die der Theorie entsprechenden Ausbeuten<sup>1)</sup>.

Substitutionsproducte, welche noch Methenylgruppen enthalten, werden dabei nicht gebildet. — Das Tribenzylderivat ist in Natronlauge gänzlich, in Wasser, Aether und Ligroin fast unlöslich, löst sich auch nur schwer in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht hingegen in Benzol und Chloroform. Auch von Eisessig wird es beim Erwärmen ziemlich reichlich aufgenommen und beim Erkalten in schönen, nadelförmigen Krystallen ausgeschieden. Sehr leicht erhält man es auch rein, wenn man es aus der concentrirten Benzollösung mittels Aether ausfällt. Dieses Verfahren, abwechselnd mit einer Umkrystallisation aus Alkohol zur Anwendung gebracht, liefert schliesslich feine, seidenglänzende Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 268°.

Analyse: Ber. Procente: C 59.34, H 5.49, S 17.58.  
Gef. » » 59.48, » 5.72, » 17.53.

Wird die Substanz nur ganz wenig über den Schmelzpunkt, etwa auf 270° erhitzt und einige Zeit bei dieser Temperatur erhalten, so entwickelt sich in Strömen schweflige Säure und es hinterbleibt ein dunkelbraunes Oel, aus dessen ätherischer Lösung sich keine Krystalle mehr abscheiden. Während das Tribenzylproduct von Schwefelsäure nicht angegriffen, sondern nur gelöst wird, liefert es beim Erwärmen mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure

<sup>1)</sup> 1.05 g Trisulfon lieferten auf diese Weise nach Verlauf einer Woche 2.057 g Tribenzylproduct. — Berechnet: 2.075 g.

ein Trinitroderivat, das aus mässig concentrirter Essigsäure in schwach gelblich gefärbten Prismen auskrystallisirt, die oberhalb  $132^{\circ}$  Zersetzung erleiden.

Analyse: Ber. Procente: N 6.16, S 14.09.  
Gef. » » 6.23, 6.05, » 14.00.

Diese Nitroverbindung zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus und wird von Oxydations- wie Reductionsmitteln kaum angegriffen.

Trixylyltrimethyltrimethylen-trisulfon,  
 $C_3S_3O_6(CH_3)_3(CH.C_6H_4.CH_3)_3$ .

Wird eine Lösung von Trimethyltrimethylen-trisulfon in einer grösseren Menge Natronlauge mit einem Ueberschuss von *o*-Xylylbromid geschüttelt, so entsteht schon nach kurzer Zeit ein reichlicher krystallinischer Niederschlag von Trixylyltrimethyltrimethylen-trisulfon, der weiterhin noch zunimmt und schliesslich die berechnete Ausbeute erreicht. Der in Wasser unlösliche Körper löst sich schwer in Alkohol und Aether, wird dagegen leicht von Benzol aufgenommen. Aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol krystallisirt er in stern- und rosettenförmig gruppirten dicken Nadeln aus, welche bei  $206^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 61.22, H 6.12, S 16.33.  
Gef. » » 60.76, » 6.37, » 16.26.

Von Alkalien wird der Trixylylkörper weder gelöst, noch angegriffen, auch in der Wärme nicht; dagegen löst er sich, wie das Trisulfon selbst, ohne Zersetzung in heisser Schwefelsäure, aus welcher er beim Verdünnen der Lösung wieder ausfällt. Durch Salpeterschwefelsäure wird er, wie das Tribenzylderivat, nitriert, und bildet dabei ein Hexanitrotrixylyltrimethyltrimethylen-trisulfon, das aus mässig starker Essigsäure in schwach gelblich gefärbten, mikroskopisch kleinen, bei  $191^{\circ}$  unter lebhafter Gasentwicklung schmelzenden Nadelchen krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 41.95, S 11.18, N 9.79, H 3.50.  
Gef. » » 42.13, » 11.04, » 9.81, » 3.70.

#### Halogensubstitutionsproducte.

Der Eintritt von Chlor und Brom in das Trimethyltrimethylen-trisulfon an Stelle des Methenylwasserstoffs erfolgt verhältnissmässig leicht, derart, dass sogleich Trisubstitutionsproducte gebildet werden, während halogenärmere Verbindungen dabei garnicht entstehen. — Das Halogen ist nicht sehr fest gebunden und wird bei höherer Temperatur theilweise abgespalten.

Tribromtrimethyltrimethylen-trisulfon,  $C_3S_3O_6(CH_3)_3Br_3$ .

Da das Trimethyltrimethylen-trisulfon in Essigsäure nur sehr wenig, in Mineralsäuren aber ganz unlöslich ist, so muss das Brom

direct auf die feinverteilte Substanz zur Einwirkung gebracht werden. Dies wird dadurch erreicht, dass man aus einer Lösung seines Kaliumsalzes das Sulfon mittels verdünnter Salzsäure abscheidet und dann sogleich ein grösseres Quantum frisch bereiteten Bromwassers hinzufügt, das Gemisch eine Reihe von Tagen öfters tüchtig durchschüttelt und so lange weitere Mengen Bromwassers hinzufügt, bis auch bei längerem Stehen im Sonnenlicht keine Entfärbung der Flüssigkeit mehr bemerkbar wird. Das gut ausgewaschene Reactionsproduct, an der Luft getrocknet, bildet, aus Essigsäure (bei Vermeidung zu langen Kochens) umkrystallisirt, gut ausgebildete Prismen, welche bei  $240^{\circ}$  unter Entwicklung von Bromdämpfen schmelzen. Ausser in Eisessig ist dieser Bromkörper auch in Chloroform und Benzol ziemlich gut löslich, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Aether. — Die Benzollösung färbt sich rasch dunkelgelb; auf Zugabe von absolutem Alkohol verschwindet die gelbe Farbe für einige Zeit, dabei macht sich Aldehydgeruch bemerkbar, es wird also Brom abgespalten und durch dieses der Alkohol oxydirt. Gegen Alkalien, kausische und kohlensaure, auch gegen Ammoniak ist das Tribromid wenig beständig. Es wird von denselben beim Erwärmen gelöst, wobei völliger Zerfall unter Abspaltung von Schwefelsäure und Bromwasserstoff eintritt. Aus der alkalischen Lösung wird beim Ansäuern kein unverändertes Sulfon mehr abgeschieden, wie es bei der Zersetzung von anderen Bromderivaten von Sulfonen der Fall ist<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. Procente: C 14.07, S 18.78, H 1.75, Br 46.78.  
Gef. » » 14.37, » 18.32, 18.71, » 2.21, » 46.84, 46.97.

Trichlortrimethyltrimethyltrisulfon,  $C_3S_3O_6(CH_3)_3.Cl_3$ .

In ähnlicher Weise, wie das Tribromid, erhält man das Trichlorsubstitutionsproduct, wenn man auf das in salzsaurem Wasser fein vertheilte Trisulfon einige Zeit unter öfterem Umschütteln einen kräftigen Chlorstrom wirken lässt und diese Operation erforderlichenfalls wiederholt, sofern beim Stehen die gelbe Farbe der Flüssigkeit noch verschwindet. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich schwer in Benzol und Aether, ziemlich leicht in Eisessig und Alkohol. Aus letzterem krystallisirt es in fast zolllangen, glänzend weissen, spiessigen Nadeln, welche bei  $270^{\circ}$  unter Gasentwicklung schmelzen. Durch Alkalien und Ammoniak wird es ebenso wie der Bromkörper, unter Abspaltung von Schwefelsäure völlig zerlegt.

Analyse: Ber. Procente: C 18.97, S 25.29, H 2.37, Cl 28.06.  
Gef. » » 19.23, 19.12, » 25.33, » 2.58, 2.40, » 27.92.

Während die Bildung von Salzen, Alkyl- und Halogenderivaten im allgemeinen sich glatt vollzieht, lässt sich eine Substitution der

<sup>1)</sup> vergl. Fromm, Ann. d. Chem. 253, 143.

sauren Wasserstoffatome durch Säureradicale (z. B. mittels Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Pikrylchlorid), Säurerester oder Ketonreste (mit Hilfe von Aethylmonochloracetat, Monochloraceton, Benzolsulfochlorid u. a.), — in der Weise, wie es bei dem Acetessig- und Malonsäureester oder dem Desoxybenzoïn (Desylsäure) leicht gelingt — nicht erzielen, sodass man auf diesem Wege weder zu einem Sulfonketon,  $C_6(SO_2)_3H_{11}K + ClCH_2.CO.CH_3$ , noch zu einem Tetrasulfon,  $C_6(SO_2)_3H_{11}Ag + ClSO_2.C_6H_5$ , gelangen kann.

Freiburg i. Br. Univers.-Laborator. (Prof. E. Baumann).

322. H. v. Pechmann: Studien über gemischte Formazylverbindungen.

[Aus dem chemisch. Laborat. der Akad. d. Wissensch. zu München.]

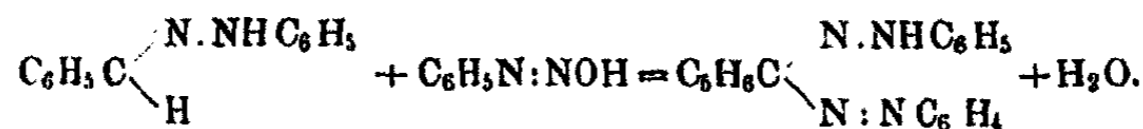
(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Annahme, dass in den Formazylverbindungen die sogenannte

Formazylgruppe  $C \begin{matrix} \diagup N.NC_6H_5 \\ \diagdown N:NC_6H_5 \end{matrix}$  enthalten sei, steht mit den bisher

bekanntem Bildungsweisen und Reactionen jener Körper in vollkommenem Einklang. Bedenken gegen die Richtigkeit dieser Anschauung musste jedoch folgende Beobachtung hervorrufen.

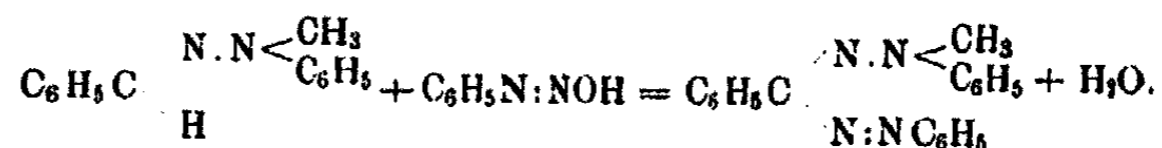
Die wichtigste Bildungsreaction der Formazylverbindungen<sup>1)</sup>, nach welcher fast alle zu dieser Gruppe gehörigen Glieder dargestellt worden sind, beruht auf der Einführung der Benzolgruppe in Phenylhydrazone mittels Diazobenzol, z. B. nach der Gleichung:



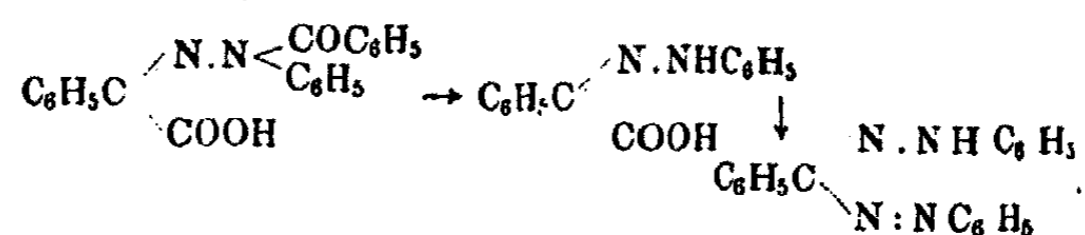
Da nach dieser Formulirung der Imidwasserstoff des Hydrazons an der Reaction gänzlich unbetheiligt erscheint, sollte man erwarten, dass Hydrazone, in welchen Alkyle oder Acyle an Stelle jenes

<sup>1)</sup> Vergl. v. Pechmann, diese Berichte 27, 320. Ich möchte die Gelegenheit benutzen, ein begangenes Versehen wieder gut zu machen. Es war mir leider, wie es scheint auch anderen Fachgenossen, bis vor Kurzem entgangen, dass A. Pinner schon vor längerer Zeit die erste Formazylverbindung, nämlich Formazylbenzol, aus salzsaurem Benzinidoäther und Phenylhydrazin dargestellt und als Benzonyldiphenylazidin beschrieben hat, diese Berichte 17, 182. Ich bitte, mein Versehen gefälligst entschuldigen zu wollen.

Wasserstoffatome stehen, sich gegen Diazobenzol analog verhalten und entsprechende, in Imid substituirte Formazylderivate liefern, z. B.:



Dies ist jedoch nicht der Fall. Hydrazone von dem eben angeführten Typus, d. h. Hydrazone, welche sich von secundären Hydrazinbasen ableiten — der Versuch wurde mit einer grösseren Anzahl dieser Körper ausgeführt — reagiren unter den angewandten Bedingungen nicht mit Diazobenzol und die benutzten Hydrazone können vielmehr unverändert wieder zurückgewonnen werden. Acylirte Hydrazone zeigen insofern ein abweichendes Verhalten, als sie in Gegenwart von viel überschüssigem Alkali unter Abspaltung des Acyls zuerst verseift und dann in ein gewöhnliches Formazylderivat verwandelt werden, z. B.:



Aus alledem geht hervor, dass nur die Hydrazone primärer Hydrazine die Fähigkeit zur Formazylobildung besitzen und der Imidwasserstoff derselben in irgend welcher Weise an der Reaction theiligt ist oder dieselbe beeinflusst oder ermöglicht.

Unter Betonung dieses Umstandes sind die bei der Entstehung von Formazyilverbindungen aus Hydrazonen und Diazobenzol herrschenden Gesetzmässigkeiten jetzt folgendermaassen zu formuliren<sup>1)</sup>:

Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Hydrazone, welche einen primären Hydrazinrest enthalten und durch die allgemeine Formel  $\text{RNH.N:C} \begin{array}{l} \text{x} \\ \text{y} \end{array}$  veranschaulicht werden, können x und y durch den Benzolazorest ersetzt werden, wenn sich an Stelle von x und y Wasserstoff oder bewegliche Radicale befinden<sup>2)</sup>.

Zur Aufklärung des scheinbar anomalen Verhaltens der keine freie Imidgruppe enthaltenden Hydrazone gegen Diazobenzol wurde

<sup>1)</sup> Vergl. v. Pechmann, diese Berichte 25, 3182.

<sup>2)</sup> Zu den »beweglichen Radicalen« gehören zweifellos COOH und COCH<sub>3</sub>, für COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ist dies von Bamberger, diese Berichte 25, 3548, bestritten worden. Unter den bei der Ausführung der Reaction herrschenden Bedingungen werden bei längerer Versuchsdauer thatsächlich auch die letzteren abgespalten, wobei allerdings die verseifende Wirkung des freien Alkalis die Hauptrolle spielen mag. Dass alle Radicale mit derselben Leichtigkeit abgespalten werden, ist a priori unwahrscheinlich.

eine Reihe von Versuchen angestellt, von welchen in den folgenden Zeilen diejenigen mitgeteilt werden, welche das Studium gemischter Formazylverbindungen zum Gegenstand haben. Unter »gemischten Formazylkörpern« werden solche verstanden, in welchen die Stickstoffpaare mit ungleichen Radicalen verbunden sind.

Die Resultate dieser Untersuchung können folgendermaassen zusammengefasst werden:

1. Die angestellten Versuche haben keine Veranlassung geboten, die bisherigen Formeln der Formazylkörper abzuändern.

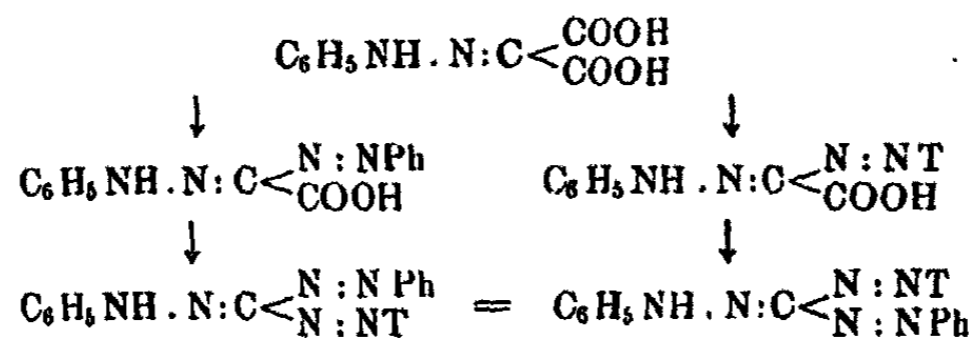
2. Die bisherigen Beobachtungen begründen keine einwandfreie Erklärung des bemerkenswerthen Verhaltens der von secundären Hydrazinen abgeleiteten Hydrazonen, auch nicht mit Zuhilfenahme stereochemischer Speculationen.

3. Als positives Resultat ergab sich unter Anderem, dass bei den gemischten Formazylverbindungen Tautomerieerscheinungen auftreten, welche an das ähnliche Verhalten der gemischten Diazoamidokörper erinnern.

Der Einzelschilderung der ausgeführten Versuche, bei welchen ich mich nach einander der ausgezeichneten Mitarbeiterschaft von Dr. K. Jenisch und Paul Runge zu erfreuen hatte, sei folgende Darlegung vorausgestellt.

*Ueber gemischte Formazylverbindungen.*

Wenn die bisherige Annahme über die Constitution der Formazylgruppe richtig ist, so müssen die substituirten Benzolazoformazyle, welche entstehen, wenn man in Phenylhydrazonmesoxalsäure in verschiedener Reihenfolge einen Benzolazorest (N:N Ph) und einen Toluolazorest (N:NT)<sup>1)</sup> einführt, identisch sei:



Der Versuch ergab die Gleichheit der auf beiden Wegen dargestellten Endverbindungen, an welcher zu zweifeln keine Veranlassung gegeben ist, und spricht somit für die Richtigkeit der angeführten Formeln.

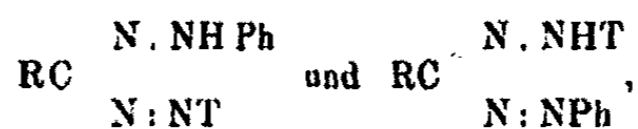
Um dem Einwand zu begegnen, dass die beiden Körper trotzdem isomer seien und dass diese Isomerie ihrer Feinheit wegen nur

<sup>1)</sup> Wenn im Text von Toluolderivaten die Rede ist, sind immer die der Parareihe gemeint.



nicht mehr zum Ausdruck in den Eigenschaften komme, wurden mehrere Reihen gemischter Formazylverbindungen dargestellt, welche nach ihrer Bildungsweise isomer sein mussten und auf ihre physikalischen und chemischen Verschiedenheiten hin untersucht.

Die nach bekannten Methoden dargestellten Verbindungen entsprechen den allgemeinen Formeln:



worin Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, T = C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> und R = H oder COOH oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N:N sind. Die correspondirenden Isomeriepaare sind einander zum Verwechseln ähnlich (rothe, bronceglänzende Nadeln oder Blättchen), zeigen die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und merkwürdigerweise fast identische Schmelzpunkte<sup>1)</sup>, wie folgende Uebersicht zeigt:

Formeln	Schmp.	Formeln	Schmp.
HC \begin{array}{l} \text{N. NH Ph} \\ \text{N: NT} \end{array}	116—117°	HC \begin{array}{l} \text{N. NHT} \\ \text{N: N Ph} \end{array}	116—117°
COOHC \begin{array}{l} \text{N. NH Ph} \\ \text{N: NT} \end{array}	164—165°	COOHC \begin{array}{l} \text{N. NHT} \\ \text{N: N Ph} \end{array}	165—166°
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C \begin{array}{l} \text{N. NH Ph} \\ \text{N: NT} \end{array}	155.5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C \begin{array}{l} \text{N. NHT} \\ \text{N: N Ph} \end{array}	155°
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N:NC \begin{array}{l} \text{N. NH Ph} \\ \text{N: NT} \end{array}	174—175°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N:NC \begin{array}{l} \text{N. NHT} \\ \text{N: N Ph} \end{array}	173—174°

Die Ungewissheit, ob die vorstehenden Verbindungspaare ihrer Entstehungsweise gemäss als isomer oder auf Grund ihrer grossen Aehnlichkeit als tautomer oder identisch zu betrachten sein, konnte nur durch die chemische Untersuchung beseitigt werden.

Diese erstreckte sich zunächst auf die Spaltung der auf verschiedenen Wegen dargestellten Verbindungen gleicher Zusammensetzung:

1. Durch conc. Mineralsäuren nach der von Bamberger und Wheelright<sup>2)</sup> entdeckten Reaction in Aminbase und Phen-triazin;

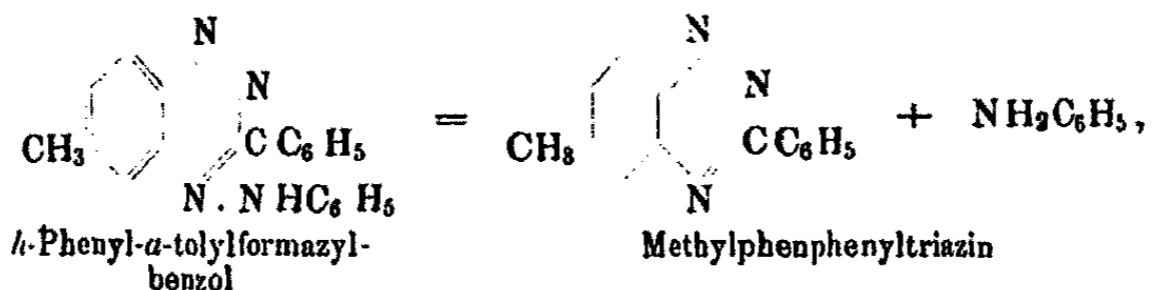
<sup>1)</sup> Je nach der Art des Erhitzens differiren die Schmelzpunkte um mehrere Grade. Es wurde daher immer so verfahren, dass das Bad zuerst rasch bis in die Nähe (bis auf 10°) des Schmelzpunktes und dann langsamer erhitzt wurde, so dass der Quecksilberfaden in dem Augenblick des Schmelzens stationär blieb.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3205.

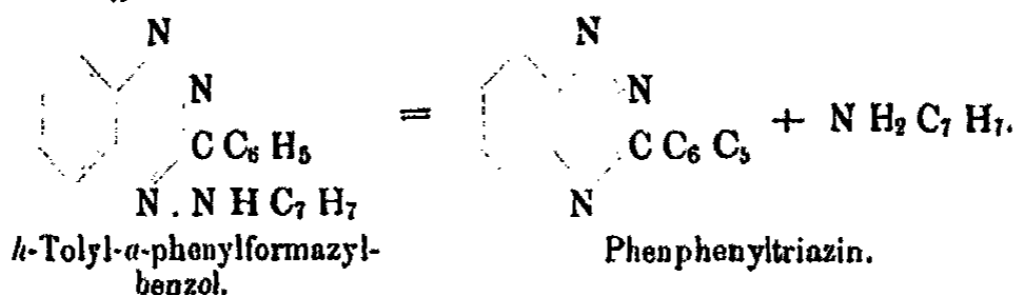
2. Durch Reduction in saurer Lösung in Hydrazin und symmetrisches Acylhydrazin.

*Spaltung durch Säuren.*

Nachdem ein vorläufiger Versuch ergeben hatte, dass die Condensation des Formazylbenzols zu Phenphenyltriazin unter Abspaltung von Anilin mit grosser Leichtigkeit erfolgt, wurde die Untersuchung an den beiden Phenyltolylformazylbenzolen vorgenommen<sup>1)</sup>. Nach der Formulierung von Bamberger und Wheelright sollte *h*-Phenyl-*a*-tolylformazyl ein methylieres Phenphenyltriazin und Anilin:



das isomere *h*-Tolyl-*a*-phenylformazyl dagegen Phenphenyltriazin und Toluidin geben:



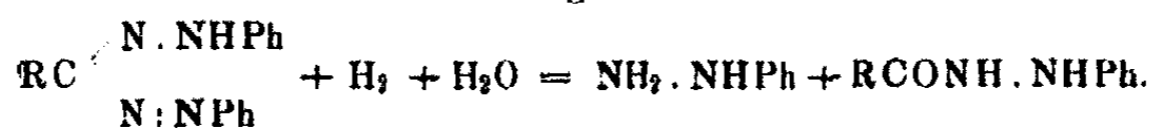
Der Versuch ergab jedoch überraschender Weise, dass beide Phenyltolylformazylbenzole dieselben Spaltungsproducte, nämlich Methylphenphenyltriazin und Anilin — das Nichtauftreten von Toluidin wurde mit besonderer Sorgfalt nachgewiesen — liefern.

*Spaltung durch Reduction.*

Mit Paul Runge habe ich festgestellt, dass Formazylkörper durch Behandlung mit Zinkstaub und Schwefelsäure zwei Wasserstoff-

<sup>1)</sup> Die Bezeichnung Formazylbenzol für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{N} \text{ Ph} \\ \diagdown \\ \text{N} : \text{N} \text{ Ph} \end{array}$  ist zweckmässiger als die früher gebrauchte »Phenylformazyl«. Die Formazylgruppe selbst wäre eigentlich richtiger als Diphenylformazyl zu bezeichnen, jedoch kann das »Diphenyl« unbeschadet der Präcision vorläufig weggelassen werden.  $\text{C} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{N} \text{ HT} \\ \diagdown \\ \text{N} : \text{N} \text{ T} \end{array}$  ist dagegen Ditolylformazyl. Die gemischte Gruppe  $\text{C} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{N} \text{ H Ph} \\ \diagdown \\ \text{N} : \text{N} \text{ T} \end{array}$  ist *h*-Phenyl-*a*-tolylformazyl,  $\text{C} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{N} \text{ H T} \\ \diagdown \\ \text{N} : \text{N} \text{ Ph} \end{array}$  ist *h*-Tolyl-*a*-phenylformazyl. Vgl. auch Bamberger, diese Berichte 25, 3207.

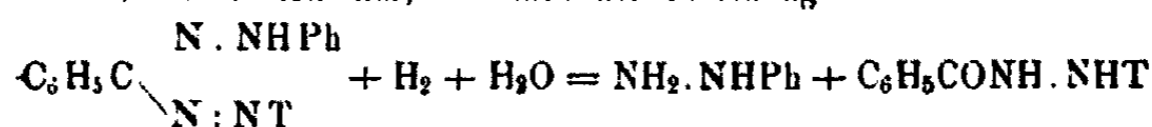
atome addiren und gleichzeitig die normale »Hydrazonspaltung« erleiden können, nach der Gleichung:



Als Spaltungsproducte entstehen ein Hydrazin und ein symmetrisches Säurehydrazid — also die Componenten, aus welchen Formazylverbindungen unter Umständen auch aufgebaut werden können<sup>1)</sup>. Formazylwasserstoff z. B. liefert Formylphenylhydrazin und Phenylhydrazin.

Anders, im Sinne der »Azospaltung« werden Formazylkörper nach Bamberger und de Gruyter<sup>2)</sup> durch Reduction mit Schwefelammon zerlegt.

Gemischte Formazylverbindungen zerfallen bei der Behandlung mit Zinkstaub und Schwefelsäure auf zweierlei Weise. *h*-Phenyl-*o*-tolylformazylbenzol, mit welchem der Versuch ausgeführt wurde, liefert nicht nur, wie nach der Gleichung:



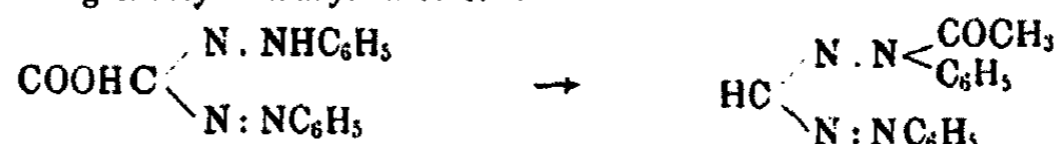
zu erwarten, Phenylhydrazin und *s*-Benzoyltolylhydrazin, sondern neben dem letzteren auch *s*-Benzoylphenylhydrazin; das Basengemisch wurde nicht näher untersucht.

Die Reaction wurde nicht verfolgt, weil aus der Natur der Spaltungsproducte in diesem Fall kein sicherer Schluss auf die Constitution der zerlegten Verbindung gezogen werden kann, was mit dem von Wallach und Bernthsen beobachteten Verhalten der Amidine (vergl. die beiden folgenden Mittheilungen) unter dem Einfluss von Spaltungsmitteln in Einklang steht.<sup>3)</sup>

Die weitere Verfolgung der Reaction wurde ferner überflüssig durch die Untersuchung der

*Acetylderivate der gemischten Formazylverbindungen.*

Durch Erhitzen von Formazylameisensäure mit Essigsäureanhydrid erhält man bekanntlich unter gleichzeitiger Kohlendioxydabspaltung Acetylformazylwasserstoff:

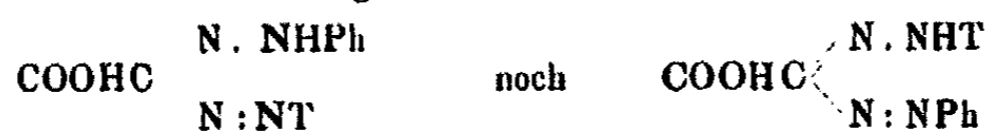


<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 25, 3179; 27, 321.

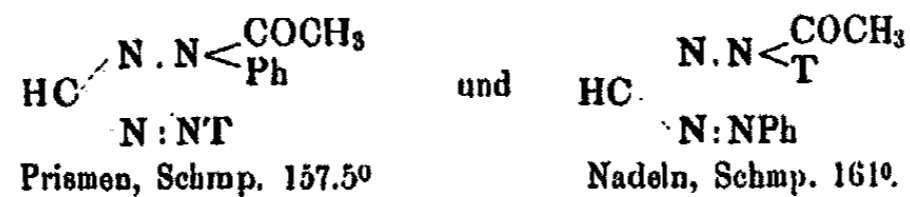
<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2783.

<sup>3)</sup> Interessant wäre es, zu untersuchen, ob gemischte Formazylverbindungen auch bei der Reduction durch Schwefelammon in zweierlei Sinn gespalten werden, was unter Berücksichtigung ihres merkwürdigen Verhaltens gegen Essigsäureanhydrid möglicherweise der Fall ist.

Derselben Behandlung unterworfen liefert weder

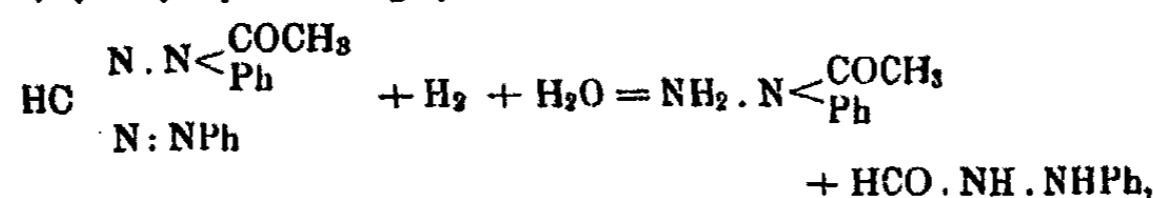


*h*-Phenyl-*a*-tolylformazylameisensäure    *h*-Tolyl-*a*-phenylformazylameisensäure  
ein homogenes Product, sondern beide geben ein Gemenge derselben zwei isomeren Acetylverbindungen:



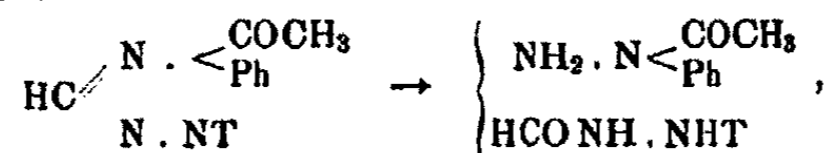
Die Constitution dieser beiden Acetylderivate steht nun zweifellos fest.

Nachdem ein orientirender Versuch ergeben hatte, dass Acetylformazylwasserstoff durch Zinkstaub und Schwefelsäure glatt in *s*-Formylphenylhydrazin und das bisher unbekannte *as*-Acetylphenylhydrazin gespalten wird:

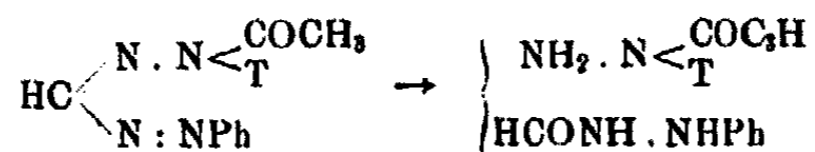


wurden die beiden isomeren homologen Acetylverbindungen in derselben Weise zerlegt.

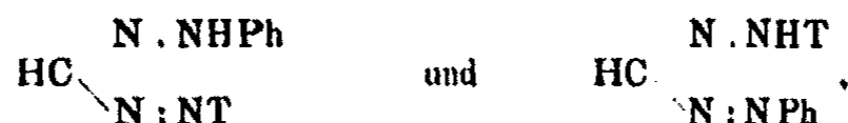
Die prismatische Acetylverbindung zerfiel dabei nur in *as*-Acetylphenylhydrazin und *s*-Formyltolylhydrazin:



während das nadelförmige Isomere lediglich *as*-Acetyltolylhydrazin und *s*-Formylphenylhydrazin lieferte:



Durch Verseifung der zwei reinen Acetylkörper erhält man zwei einander vollkommen ähnliche Phenyltolylformazylwasserstoffe:



welche durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink wieder acetyliert werden. Dabei liefern beide wiederum ein

Gemenge der prismatischen und nadelförmigen Acetylverbindung.

Das vorstehend geschilderte Verhalten der gemischten Formazylkörper kann auf verschiedene Weise erklärt werden. Am einfachsten erscheint folgende Annahme: Gemischte Formazylverbindungen, welche sich durch die Stellung der in der Formazylgruppe enthaltenen Radicale von einander unterscheiden, sind trotz der grossen Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften nicht als identisch oder tautomer sondern als isomer zu betrachten. Unter dem Einfluss von Reagenzien können sie in einander umgelagert werden, weshalb unter Umständen aus jeder Verbindung auch Derivate des damit isomeren Körpers entstehen.

Wie schon eingangs erwähnt, erinnert dies Verhalten der gemischten Formazylverbindungen an die gemischten Diazoamidkörper, welche bekanntlich die Eigenthümlichkeit zeigen, dass Verbindungen, welche nach ihren Bildungsweisen verschieden sein sollen, identisch erscheinen, und dass scheinbar homogene Körper Spaltungsproducte liefern, als ob sie ein Gemenge zweier Isomeren wären. Trotz vielseitiger Bemühungen sind diese Verhältnisse bei den Diazoamidkörpern noch nicht vollkommen aufgeklärt. Nach Abschluss einiger in Angriff genommener Versuche möchte ich auf diese Frage zurückkommen.

Die Aehnlichkeit der Formazyl- und Diazoamidkörper kommt auch in ihrer Structur zum Ausdruck. In beiden Körpergruppen ist je eine  $C_6H_5N$ - und eine  $NHC_6H_5$ -Gruppe mit drei Stickstoffvalenzen verbunden, aber mit dem Unterschied, dass diese bei den Diazoamidverbindungen einem Stickstoffatom



bei den Formazylkörpern der Atomgruppe:  $N . CR : N .$



angehören.

#### Experimentelles.

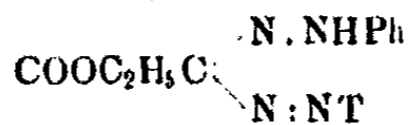
Die folgenden Zeilen enthalten Darstellung und Beschreibung der angeführten gemischten Formazylverbindungen und ihre Spaltung durch Säuren. Die übrigen mit Hrn. Paul Runge ausgeführten Versuche werden in der nächsten Mittheilung beschrieben.

#### *Phenyl-p-tolylformazylameisensäuren.*

Diese können sowohl aus den Hydrazonen des sauren Mesoxal-esters (Pechmann) als aus Acetessigester, resp. dessen  $\alpha$ -Hydrazonen (Bamberger und Wheelright) unter der Einwirkung der entsprechenden Diazoverbindung gewonnen werden. Sie wurden nach

beiden Methoden dargestellt, von Paul Runge nach der ersteren, welche die bessere ist, weil sie leichter zu einem reinen Product führt.

*h*-Phenyl-*a*-tolylformazylameisenester

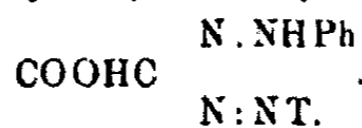


Darstellung aus Phenylhydrazonmesoxalestersäure. Diese wurde aus Acetondicarbonsäure<sup>1)</sup> dargestellt. 5 Th. Hydrazon werden in 200 Th. Wasser und 3 Th. Soda gelöst, dann mit weiteren 7.5 Th. Soda und endlich bei ca. 5° mit einer aus 2.2 Th. *p*-Toluidin bereiteten Diazolösung versetzt. Unter Kohlensäureentwicklung scheidet sich der neue Körper in hellrothen Flocken ab, welche sich allmählich in ein dunkles Harz verwandeln. Nach ca. 3 Stunden wird letzteres aus der Flüssigkeit genommen, unter Wasser ausgeknetet und aus Alkohol umkrystallisirt oder direct auf Säure verarbeitet.

Darstellung aus *a*-Phenylhydrazonacetessigester (»Benzolazoacetessigester«). In die Lösung von 46.8 g des Hydrazons in der 10fachen Menge 96 procentigen Alkohols wird eine Diazolösung aus 21.4 g *p*-Toluidin, 46 g Salzsäure spec. Gew. 1.19, 90—100 g Wasser und 14—15 g Natriumnitrit gegossen und das Gemisch unter Kühlung allmählich zu einer Auflösung von 112 g Aetzkali in der 10fachen Menge Wasser gebracht. Nach 1—2 Stunden wird die dunkelrothe Flüssigkeit zweimal ausgeäthert, das rothe Extract mehrmals mit Wasser gewaschen und tüchtig mit trockner Pottasche durchgeschüttelt. Löst man das nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende schwarzrothe Oel in der gleichen Gewichtsmenge heissen Alkohols, so scheidet sich nach achttägigem Stehen unter 0° ein Theil des Esters in dunkelrothen Krystallen ab, welche nun leicht aus Alkohol umkrystallisirt werden können.

Granatrothe Prismen, Schmp. 85°. Etwas leichter löslich als der Formazylameisenester, im Uebrigen demselben vollkommen ähnlich.

*h*-Phenyl-*a*-*p*-tolylformazylameisensäure,



Am einfachsten aus dem rohen, syrpförmigen Ester durch Verseifung gewonnen. Dieser wird in 5—6 Th. heissem Alkohol gelöst, mit 4—5 Th. 12 procentiger Natronlauge 2—3 Minuten gekocht, bis sich eine Probe klar in Wasser löst und in das doppelte Volumen

<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 24, 860.

Wasser gegossen. Es erwies sich als zweckmässig, nun mit Kohlensäure zu sättigen, warm von dem ausgefallten Harz abzufiltriren und jetzt erst durch Essigsäure auszufällen. Eventuell wird die Säure noch einmal in Pottasche aufgenommen, filtrirt und wieder niedergeschlagen. Dann wird sie aus ihrer Lösung in möglichst wenig heissem Chloroform durch das 3—4 fache Volumen Alkohol ausgefällt und aus kochendem Aceton oder Alkohol umkrystallisirt.

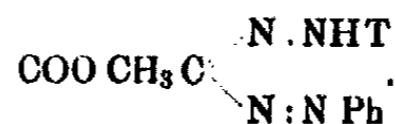
Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}N_4O_2$ .

Procente: N 19.9.

Gef. » » 20.3.

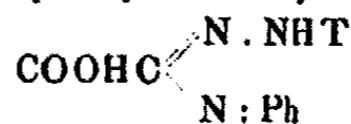
Braunrothe Blättchen, Schmp. 164—165°. Leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, schwerer in Aceton und Alkohol, unlöslich in Wasser. Der Formazylameisensäure äusserst ähnlich.

*h-p*-Tolyl- $\alpha$ -phenylformazylameisenmethylester,



Da der entsprechende Aethylester aus Acetessigester, resp. *p*-Tolylhydrazonacetessigester ( $\rightarrow$ Toluolazoacetessigester $\leftarrow$ ) und Diazobenzol nicht krystallisirt, die durch Verseifung des Rohproductes entstehende Säure aber nicht frei von Tolyhydrazonacetessigsäure erhalten werden konnte, wurde der leicht zu reinigende Methylester dargestellt. *p*-Tolylhydrazonacetessigmethylester<sup>1)</sup> wurde in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Diazobenzol behandelt und im Uebrigen wie oben verfahren. Löst man schliesslich in kochendem Ligroin und trennt von den ersten harzigen Abscheidungen, so erhält man die gesuchte Verbindung in zu Drusen vereinigten langen, feinen rothen Nadeln, welche nun aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Schmp. 98°.

*h-p*-Tolyl- $\alpha$ -phenylformazylameisensäure,



wurde durch Verseifung des Methylesters und später von Hrn. Paul Runge auch aus *p*-Tolylhydrazonmesoxalestersäure<sup>2)</sup> und

<sup>1)</sup> Diese auf bekannte Art aus Acetessigmethylester und *p*-Diazotoluol dargestellte, noch nicht beschriebene Verbindung bildet verfilzte gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 100°.

<sup>2)</sup> Dem Phenylhydrazinderivat analog dargestellt. Verfilzte, gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp. 139.5°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{14}N_2O_4$ .

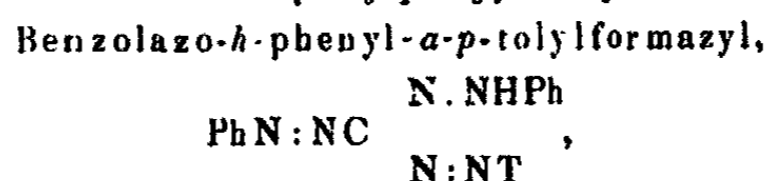
Procente: N 11.2.

Gef. » » 11.5.

Diazobenzol und directe Verseifung des so gewonnenen rohen Aethyl-esters dargestellt. Letzterer schied sich — die Arbeitsmethode war im Uebrigen die oben geschilderte — erst auf Zusatz von Kochsalz aus der Reaktionsflüssigkeit ab.

Die wie die isomere Verbindung gereinigte Säure bildet granat-rothe Blättchen, ist jener äusserst ähnlich und scheint etwas höher, bei 165—166°, zu schmelzen.

*Benzolazophenyl-p-tolylformazyle.*



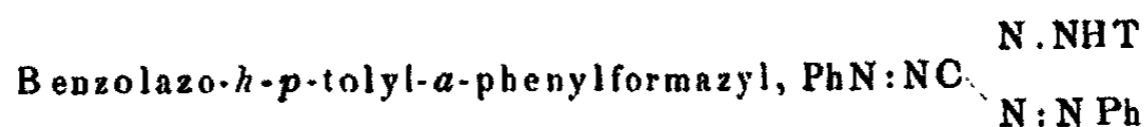
welches natürlich auch als *p*-Toluolazoformazyl bezeichnet werden kann, wurde sowohl aus Formazylameisensäure und *p*-Diazotoluol als aus *h*-Phenyl-*a*-*p*-tolylformazylameisensäure und Diazobenzol dargestellt, indem die Säuren nebst der 1—1½ fachen Menge Aetzkali in der 80—100 fachen Menge Wasser gelöst und bei 0—5° mit der äquimolekularen Menge Diazoverbindung versetzt wurden. Nach ½ stündigem Stehen wurde das schaumige Reactionsproduct abgesaugt und aus der filtrirten, stark eingeeengten Lösung in Chloroform durch das 4—5 fache Volumen heissen Alkohols ausgefällt. Das Präparat für die erste Analyse war nach dem ersten, für die zweite nach dem zweiten Verfahren gewonnen worden.

Analyse: Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>.

Procente: N 24.6.

Gef. » » 24.7. 24.4.

Dunkelrothe bronceglänzende Blättchen aus Alkohol oder Aceton. Schmp. 174—175°. Verhält sich wie Benzolazoformazyl.



wurde aus *h*-Tolyl-*a*-phenylformazylameisensäure und Diazobenzol gewonnen.

Analyse: Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>.

Procente: N 24.6.

Gef. » » 24.5.

Von der vorstehenden Verbindung nicht zu unterscheiden. Schmelzpunkt 173—174°.

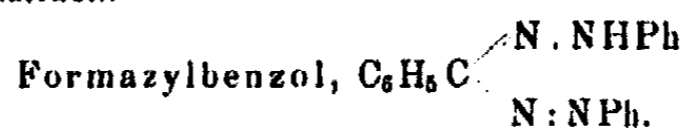
*Formazylbenzole.*

Sie entstehen, wie schon früher flüchtig erwähnt<sup>1)</sup>, bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Benzaldehyd- oder Phenylglyoxyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3180.



säurehydrazon und wurden nach beiden Methoden dargestellt. Zur Gewinnung im Kleinen ist vielleicht die erste, im Grossen die zweite Methode vorzuziehen.



Aus Benzaldehydphenylhydrazon. Man bereitet: 1) Eine Lösung dieses Hydrazons, indem man 21.2 g Benzaldehyd in 100 g Alkohol mit 21.6 g Phenylhydrazin vermischt und das nach einiger Zeit erstarrte Reactionsproduct in 2 Litern Alkohol löst; 2) eine Diazolösung aus 18.6 g Anilin, 150 g Alkohol, 20 g rauchender Salzsäure und 14—15 g Natriumnitrit in wenig Wasser. Beide Lösungen lässt man gleichzeitig im entsprechenden Tempo zu einer Auflösung von 56 g Aetzkali in 200—250 g Alkohol fliessen, wobei man Sorge trägt, dass die Temperatur 20—30° beträgt. Nach 1—2stündigem Stehen hat sich der grösste Theil des Reactionsproductes als rother Bodensatz abgeschieden. Stumpft man in der Mutterlauge das freie Alkali mit Essigsäure ab und engt auf  $\frac{1}{3}$  ein, so erhält man eine zweite kleinere, durch Benzylidenhydrazon verunreinigte Portion. Zur Reinigung wird in warmem Chloroform aufgenommen, von dem nach einiger Zeit eventuell auskrystallisirten unveränderten Benzylidenhydrazon abgossen und nach dem Einengen mit Alkohol gefällt. Das abgeschiedene Formazylbenzol wird aus kochendem Aceton, zur Analyse aus Alkohol umkrystallisirt.

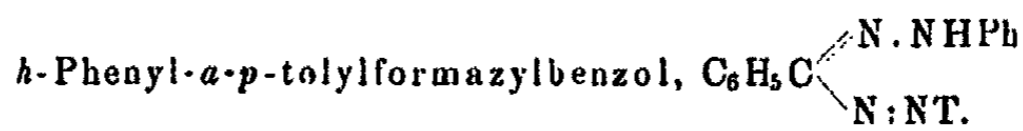
Aus Phenylglyoxylsäurephenylhydrazon. 48 Th. dieses Hydrazons werden mit 110—120 Th. Krystallsoda oder 30—35 Th. Aetznatron in ca. 2 Litern Wasser gelöst und bei ca. 5° allmählich mit der aus 19 g Anilin bereiteten Diazolösung versetzt. Nach 2 bis 3 Stunden wird abgesaugt und wie angegeben gereinigt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4$ .

Procente: C 76.0, H 5.3, N 18.7.

Gef. » » 75.7, » 5.5, » 19.0.

Rothe Blättchen von grünlichem Metallglanz. Schmp. 173.5°. Leicht löslich in Chloroform und Aether, weniger in Aceton, schwer in Alkohol. Diese Substanz hat Pinner<sup>1)</sup> zuerst in der Hand gehabt, von W. Wislicenus<sup>2)</sup> und Bamberger<sup>3)</sup> ist sie mittlerweile beschrieben worden.



Aus Benzaldehydhydrazon und *p*-Diazotoluol. Fast schwarze, grün reflectirende Nadeln aus Alkohol oder Aceton. Schmp. 155.5°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 182.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3456.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 159.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{18}N_4$ .

Procente: C 76.4, H 5.7, N 17.8.

Gef. » » 76.3, » 5.7, » 18.05.

*h-p*-Tolyl-*a*-phenylformazylbenzol,  $C_8H_5C \begin{matrix} \diagup N.NHT \\ \diagdown N:NPh. \end{matrix}$

Aus Benzaldehyd-*p*-tolylhydrazon und Diazobenzol. Der vorstehenden Verbindung äusserst ähnlich. Schmp. 155°.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{18}N_4$ .

Procente: C 76.4, H 5.7, N 17.8.

Gef. » » 76.2, » 5.7, » 17.8.

Di-*p*-tolylformazylbenzol,  $C_8H_5C \begin{matrix} \diagup N.NHT \\ \diagdown N:NT. \end{matrix}$

Aus Benzaldehyd-*p*-tolylhydrazon und *p*-Diazotoluol. Vorstehenden Verbindungen ähnlich. Schmp. 166°.

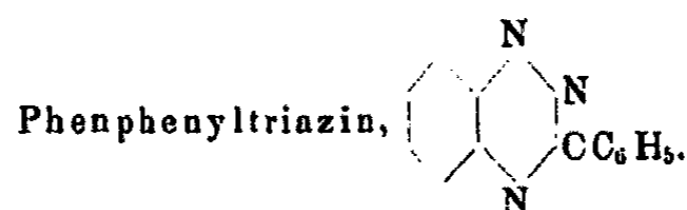
Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{20}N_4$ .

Procente: N 17.1.

Gef. » » 17.0.

#### Phentriazine.

Wie <sup>7</sup>eingangs erwähnt, gehen die oben beschriebenen Formazylbenzole mit grösster Leichtigkeit in Phentriazine über; im Kleinen braucht man nur in conc. Schwefelsäure zu lösen und nach eingetretenem, fast augenblicklich eintretendem Farbumschlag mit viel Wasser zu versetzen, um das Condensationsproduct in gelben, aus feinen Nadelchen bestehenden Flocken zu erhalten.



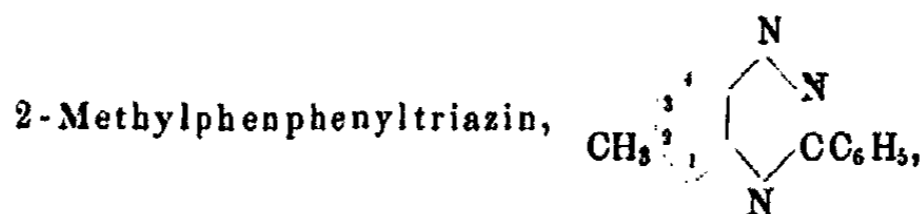
Formazylbenzol wird in der 15fachen Menge heissen Eisessigs gelöst und die rasch abgekühlte, zu einem Krystallbrei erstarrte Flüssigkeit unter Kühlung mit 4 Th. conc. Schwefelsäure vermischt. Nun erwärmt man auf dem Wasserbad, bis nach 1—2 Minuten die violette Lösung braungelb geworden ist, und giesst in die 100fache Menge Wasser. Nach längerem Stehen saugt man den braungelben krystallinischen Niederschlag ab und krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Benzol-Ligroin um.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9N_3$ .

Procente: N 20.3.

Gef. » » 20.4,

Gelbe Prismen, Schmp. 123°. In den meisten Solventien leicht löslich, spurenweise in Wasser. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.



entsteht aus den beiden isomeren Phenyltolylformazylobenzolen nach dem oben beschriebenen Verfahren. Zur Reinigung wurde in Aether aufgenommen, aus der filtrirten Lösung der Aether abdestillirt, der nicht ganz homogene Rückstand mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben und endlich aus verdünntem Alkohol oder Ligroin umkrySTALLISIRT.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}N_3$ .

Procente: C 76.0, H 5.0, N 19.0.

Gef. » » 76.2, » 4.7, » 19.3, 19.2.

Die Analysen beziehen sich auf ein aus *h*-Tolyl- $\alpha$ -phenyl-, die zweite Stickstoffbestimmung auf ein aus *h*-Phenyl- $\alpha$ -tolylformazylobenzol dargestelltes Präparat.

Gelbe Nadeln, Schmp. 95—96°. Die anfangs braungelbe Lösung in conc. Schwefelsäure wird beim Stehen grün.

Es war, wie in der Einleitung discutirt wurde, zu erwarten, dass *h*-Phenyl- $\alpha$ -tolylformazylobenzol bei der Einwirkung von Säuren Methylphenphenyltriazin und Anilin, die isomere *h*-Tolyl- $\alpha$ -phenylverbindung dagegen Phenphenyltriazin und Toluidin liefern würde. Vorstehende Versuche haben jedoch nur für den ersten Fall die Richtigkeit dieser Voraussetzung ergeben, während im zweiten Fall gleichfalls Methylphenphenyltriazin und Anilin entstanden war.

Durch eine sorgfältige Untersuchung wurde nachgewiesen, dass in beiden Fällen Methylphenphenyltriazin und Anilin die einzigen Spaltungsproducte — von anderweitigen Nebenreactionen abgesehen — waren. Das charakteristische Phenphenyltriazin wäre im Falle seiner Entstehung leicht erkannt worden. Die ausschliessliche Bildung von Anilin ohne gleichzeitiges Auftreten von *p*-Toluidin wurde folgendermaassen festgestellt. Die Filtrate von den aus beiden Formazylobenzolen gebildeten Phentriazinen wurden alkalisch gemacht und mit Wasserdampf behandelt. Die im Destillat befindlichen Basen wurden in Aether aufgenommen, diese Lösung scharf getrocknet und mit ätherischer Oxalsäure ausgefällt. Aus dem Oxalatniederschlag wurden die Basen nochmals mit Natronlauge und Wasserdampf abgetrieben, wiederum in Aether aufgenommen, durch trockene Salzsäure als Hydrochlorate gefällt und bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Bei

der Titration mit Phenolphthaleïn und  $\frac{1}{100}$ -Kalilauge<sup>1)</sup> ergab sich, dass reines, toluidinfreies Anilin vorlag.

Hrn. Dr. K. Jenisch, welcher vorstehende Versuche im Winter 1893 ausgeführt hat, schulde ich für seine werthvolle Unterstützung besten Dank.

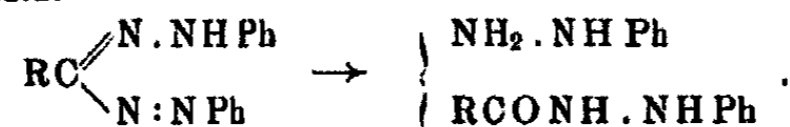
### 328. H. v. Pechmann und Paul Bunge: Ueber Spaltungsproducte der Formazylverbindungen.

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

(Eingeg. am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die folgenden Zeilen enthalten die Beschreibung der bereits in der vorstehenden Abhandlung discutirten Versuche über die Spaltung der Formazylverbindungen, durch welche die Stellung des Imidwasserstoffes und damit auch die Constitution der gemischten Formazylkörper aufgeklärt werden sollte.

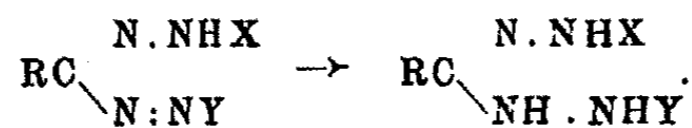
Es wurde schon mitgetheilt, dass Formazylkörper bei der Behandlung mit Zinkstaub und Schwefelsäure Wasserstoff aufnehmen und gleichzeitig im Sinne der »Hydrazonspaltung« hydrolytisch gespalten werden in ein primäres Hydrazin und ein symmetrisches Säurehydrazid:



Der Spaltung durch Reduction mit Zinkstaub und Schwefelsäure wurden unterworfen:

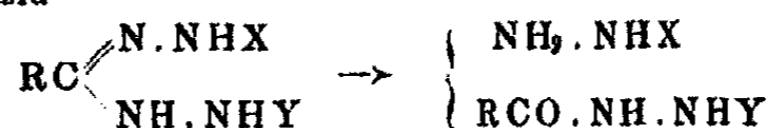
Formazylwasserstoff, Acetylformazylwasserstoff, *h*-Phenyl- $\alpha$ -tolylformazylwasserstoff und die beiden Acetylphenyltolylformazylwasserstoffe,

und in allen Fällen konnte der angegebene Verlauf der Reaction festgestellt werden. Dabei wird zuerst jedenfalls Wasserstoff an die Azogruppe addirt:

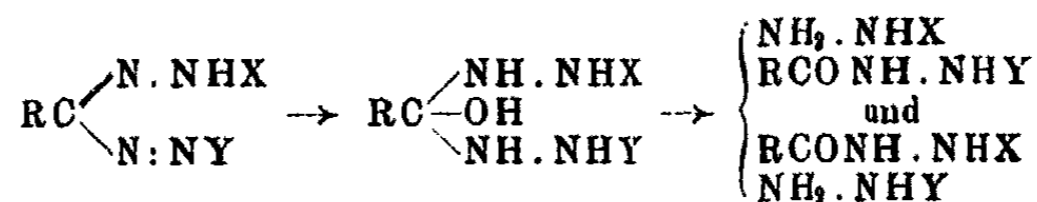


<sup>1)</sup> Lösungen von salzsaurem Anilin und Toluidin verhalten sich gegen Phenolphthaleïn und Kali wie freie Salzsäure, indem Rothfärbung erst eintritt wenn alle Säure an Alkali gebunden ist. Dieses Verhalten lässt sich natürlich sowohl zur Bestimmung des Anilins und Toluidins, als auch eines aus beiden Basen bestehenden Gemenges, welches selbstverständlich keine dritten Substanzen enthalten darf, verwerthen.

Ob dann aber ohne Weiteres hydrolytische Spaltung in Hydrazin und Hydrazid



stattfindet, oder ob derselben — wie es für die gemischten Amidine nachgewiesen ist, vergl. die nächste Mittheilung — die Anlagerung von Wasser vorangeht, in welchem Falle dann die Spaltung in zweierlei Weise stattfinden kann:



haben wir nicht zu entscheiden gesucht. Wir bemerken nur, dass für die letztere Annahme das Verhalten des Phenyltolylformazylwasserstoffes spricht, welcher nachgewiesenermaassen 2 Hydrazide und daher wahrscheinlich auch 2 Hydrazine liefert. Bei den reducirten gemischten Acetylverbindungen konnten wir dagegen nur einerlei Spaltungsproducte auffinden.

Der Verlauf der Reaction wird ein anderer, wenn schwächere Säuren als Schwefelsäure, z. B. Essigsäure oder Ameisensäure, als Wasserstoffquelle benutzt werden. Während wir mit Schwefelsäure — entgegen unserer anfänglichen Erwartung — niemals Acetanilid oder Acetoluid unter den Spaltungsproducten gefunden haben, erhielten wir aus Acetylformazylwasserstoff bei Anwendung der genannten organischen Säuren Acetanilid.

#### *Spaltung des Formazylwasserstoffes.*

Formazylwasserstoff wurde nach dem im nächsten Absatz detaillirten Verfahren mit Alkohol, Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden der gelben Farbe behandelt. Die saure Flüssigkeit gab an Aether *s*-Formylphenylhydrazin,  $\text{XCO.NH.NHC}_6\text{H}_5$  mit allen charakteristischen Eigenschaften dieser Verbindung ab. In der ausgeätherten sauren Flüssigkeit wurde neben anderen Producten die Anwesenheit von Phenylhydrazin mittels Fehling'scher Lösung nachgewiesen.

#### *Spaltung des Acetylformazylwasserstoffes.*

Zu 5 g feingeriebener Acetylverbindung<sup>1)</sup> werden 40 g Alkohol, 15 g Zinkstaub und — zunächst unter Kühlung mit kaltem Wasser und häufigem Umschütteln — 10procentige Schwefelsäure in kleinen Antheilen zugesetzt in der Art, dass eine weitere Zugabe erst erfolgt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3187.

wenn die Flüssigkeit Tropfölinpapier nur mehr schwach violet färbt. Nach 15—20 Minuten hört man auf, zu kühlen, die letzten gelben Partikelchen verschwinden allmählich und nach weiteren 10 Minuten erwärmt man gelinde auf dem Wasserbad. Nachdem im Ganzen 40 g Schwefelsäure verbraucht sind und die Lösung dauernd farblos geworden ist — vorher färbt sie sich beim Stehen von der Oberfläche her immer wieder rothgelb —, wird heiss vom Zinkstaub getrennt, mit Wasser versetzt und der sauren Flüssigkeit durch zehnmaliges Schütteln mit Aether

*s*-Formylphenylhydrazin,  $\text{XCONX} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ ,

entzogen. Die Extracte befreit man nach kurzem Durchschütteln mit Chlorcalcium von Aether und Alkohol, streicht den nach längerer Zeit krystallinisch gewordenen Rückstand auf Thon, nimmt in Benzol auf und fällt mit Ligroin. Aus Wasser mit verdünntem Alkohol erhält man dann farblose, glänzende Blättchen, welche dem Formylhydrazin in jeder Beziehung gleichen. Schmp. 145°. Löslich in Alkalien. Fehling'sche Lösung wird in der Wärme reducirt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird mit Eisenchlorid rothviolett. Concentrirte Salzsäure verseift zu salzsaurem Phenylhydrazin, welches mit Benzaldehyd Benzylidenhydrazon, Schmp. 152.5°, liefert.

*as*-Acetylphenylhydrazin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{COCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ .

Die ausgeätherte saure Flüssigkeit wird mit Natronlauge übersättigt und wiederum zehnmal mit Aether extrahirt. Die Auszüge hinterliessen ein braunes Oel, aus welchem sich nach einiger Zeit die neue Verbindung in farblosen Krystallen abscheidet. Mit Aether gewaschen, wird sie aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt. 15 g Formazylverbindung lieferten 4 g Hydrazin.

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

Procente: C 64.0, X 6.7, N 18.7.

Gef. » » 63.6, 64.0 » 6.8, 6.9 » 18.7.

Farblose, glänzende, viereckige Täfelchen aus Benzol-Ligroin, grosse Prismen bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung. Schmp. 125—126°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, heissem Wasser, schwer in Aether, Ligroin. Unlöslich in Alkalien. Bildet mit Säuren leicht lösliche, zum Theil zerfliessliche Salze; aus diesem Grunde konnte wohl Widmann<sup>1)</sup> die Verbindung nach seinem eleganten Verfahren zur Herstellung asymmetrischer Hydrazide nicht erhalten. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt. Concentrirte Schwefelsäure und Ferrichlorid geben keine Farbenreaction. Mit Benzaldehyd entsteht dasselbe Benzylidenacetyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 945.

phenylhydrazon, welches Schröder<sup>1)</sup> durch Acetylieren des Benzylidenhydrazons dargestellt hat: glänzende Nadeln aus Alkohol, Schmp. 122° (Schmidt<sup>2)</sup>). Charakteristisch ist, dass die Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit Eisenchlorid nach einiger Zeit blau wird.

*Spaltung des *h*-Phenyl-*a*-tolylformazylbenzols.*

Wird dieses in der angegebenen Weise mit Zinkstaub und Schwefelsäure behandelt, so entzieht Aether dem sauren Reactionproduct eine Mischung zweier Hydrazide, welche auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol getrennt werden.

Das eine, *s*-Benzoylphenylhydrazin, schmolz bei 164—165° (aus Materialmangel konnte nicht noch einmal umkrystallisirt werden), wurde in conc. Schwefelsäure mit Ferrichlorid violett und zeigte alle übrigen verlangten Eigenschaften.

Das andere, *s*-Benzoyl-*p*-tolylhydrazin, identisch mit einem zum Vergleich aus *p*-Tolylhydrazin hergestellten Präparat — letzteres wurde analysirt:

Analys: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_2O$ .

Procente: N 12.4,

Gef. » » 12.5.

Farblose Nadeln, Schmp. 146°. Leichter löslich als die Phenylverbindung. Eisenchlorid färbt die Lösung in conc. Schwefelsäure nicht.

*Acetylphenyltolylformazylwasserstoffe.*

Jede der beiden Phenyltolylformazylameisensäuren liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Gemenge der beiden möglichen Acetyl-derivate.

Je 5 g der genannten Säuren werden mit 25 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhitzt, bis nach 8—10 Minuten die Kohlensäureentwicklung nachlässt und die rothe Farbe der Lösung in Braungelb umgeschlagen ist. In Wasser gegossen erstarrt das Product gewöhnlich nach einiger Zeit. Nach gründlichem Auswaschen, zuletzt mit Sodalösung, wird aus wenig heissem Aceton oder Alkohol umkrystallisirt.

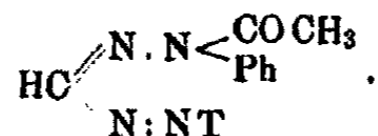
Die Trennung des so erhaltenen Gemenges der beiden Acetyl-derivate geschieht wie folgt. Man nimmt in möglichst wenig kochendem Alkohol auf und filtrirt, sobald die Flüssigkeit erkaltet ist, von der inzwischen ausgefallenen prismatischen Acetylverbindung ab, welche durch Umkrystallisiren aus Holzgeist gereinigt wird. Die von den Prismen abgezogene Mutterlauge lässt auf Zusatz von Wasser ein Gemenge fallen, worin das nadelförmige Acetylproduct vorherrscht und bei vorsichtiger Behandlung mit Aether in Lösung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 209.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 252, 304.

geht, während eine zweite Portion von Prismen zurückbleibt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Holzgeist werden die Nadeln gereinigt. In Folge des häufigen verlustreichen Umkrystallisirens erhielten wir aus je 20 g der beiden Säuren jedesmal nur 3 g reiner prismatischer und 2 g reiner nadelförmiger Acetylverbindung.

*h*-Acetylphenyl-*α*-*p*-tolylformazylwasserstoff,



Orangegelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt nach vielmaligem Umkrystallisiren 157.5°. Lösung in conc. Schwefelsäure braun. Das Material für die erste Analyse war aus *h*-Phenyl-*α*-tolyl-, das für die zweite aus *h*-Tolyl-*α*-phenylsäure dargestellt.

Analyse: Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O.

Procente: N 20.0.

Gef. » » 20.2, 20.1.

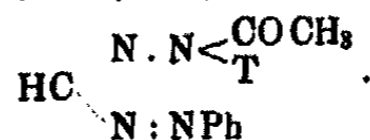
Die Spaltung durch Zinkstaub und Schwefelsäure, an Präparaten aus den beiden Säuren nach dem oben präcisirten Verfahren, jedes Mal mit 1.8 g Substanz, durchgeführt, lieferte in beiden Fällen *s*-Formyltolylhydrazin und *αs*-Acetylphenylhydrazin, wodurch die Constitution der prismatischen Acetylverbindung bewiesen ist.

*s*-Formyl-*p*-tolylhydrazin, HCONH.NHC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, wurde in beiden Fällen durch einen genauen Vergleich mit der bereits bekannten Verbindung identificirt. Schmp. 164°. Charakteristisch ist das Ausbleiben einer Farbenreaction mit conc. Schwefelsäure und Ferrichlorid<sup>1)</sup>. Das durch Verseifen mit rauchender Salzsäure entstehende Hydrazin lieferte mit Benzaldehyd ein in glänzenden Nadeln krystallisirendes Hydrazon, welches Schmelzpunkt 126—127° und indifferentes Verhalten des Benzyliden-*p*-tolylhydrazons gegen Schwefelsäure und Eisenchlorid zeigte.

*αs*-Acetylphenylhydrazin wurde in beiden Fällen in so geringer Menge gewonnen, dass es — aber mit vollständiger Schärfe — nur durch seine Benzylidenverbindung, Schmp. 120—121°, und deren charakteristische Blaufärbung durch Schwefelsäure und Eisenchlorid identificirt werden konnte.

<sup>1)</sup> Das Verhalten gegen conc. Schwefelsäure und Ferrichlorid bietet überhaupt ein äusserst bequemes und sicheres Hilfsmittel zur Unterscheidung von Hydraziden oder Hydrazonen der Phenyl- und der Paratolylreihe, weil erstere dabei roth, violet oder blau, letztere dagegen gar nicht gefärbt werden.



*h*-Acetyl-*p*-tolyl- $\alpha$ -phenylformazylwasserstoff,

Gelbe, mehr oder weniger gekrümmte Nadeln aus verdünntem Alkohol, leichter löslich als die prismatische Verbindung. Schmelzpunkt nach vielmaligem Umkrystallisiren 161°. Lösung in conc. Schwefelsäure blau. Das Präparat für die erste Analyse war aus der *h*-Phenyl- $\alpha$ -tolyl-, das für die zweite Analyse aus der *h*-Tolyl- $\alpha$ -phenylsäure gewonnen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ .

Procente N 20.0.

Gef. " " 20.2, 20.4.

Auch hier wurde die Spaltung mit Präparaten aus den beiden isomeren Säuren, wozu leider nur je 1 g reiner Substanz zur Verfügung stand, vorgenommen. In beiden Fällen wurden im Gegensatz zum prismatischen Acetylproduct *s*-Formylphenylhydrazin und *as*-Acetyltolylhydrazin erhalten, wodurch die Constitution der nadelförmigen Acetylverbindung erwiesen ist.

*s*-Formylphenylhydrazin wurde durch seine Reactionen, namentlich die deutliche Rothfärbung mit Schwefelsäure und Eisenchlorid identificirt.

*as*-Acetyl-*p*-tolylhydrazin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{N} < \begin{array}{l} \text{CO CH}_3 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{array}$ , bildet farblose Blättchen aus Benzol-Ligroin vom Schmp. 122°. Zur Analyse reichte der winzige Vorrath nicht aus. Zur Identification wurde die Benzylidenverbindung dargestellt, welche bei 132.5° schmelzende Nadeln bildet und mit Schwefelsäure und Eisenchlorid keine Reaction giebt. Dieselben Eigenschaften besass ein zum Vergleich aus Benzylidentolylhydrazon (1 Th.) durch 2—3stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid (2 Th.) und Natriumacetat (1/2 Th.) dargestelltes Präparat von

Benzylidenacetyl-*p*-tolylhydrazon,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{N} \cdot \text{N} < \begin{array}{l} \text{CO CH}_3 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{array}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: N 11.1.

Gef. " " 11.4.

*Phenyltolylformazylwasserstoffe*

entstehen durch Verseifung der beiden Acetylverbindungen, wenn diese in alkoholischer Lösung mit der nöthigen Menge Natronlauge bis zum Aufkochen erhitzt werden. Der durch viel Wasser hervorgerufene Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt. Sowohl der aus dem prismatischen Acetat entstandene

*h*-Phenyl-*a*-*p*-tolylformazylwasserstoff, als der aus der nadelförmigen Acetylverbindung erhaltene

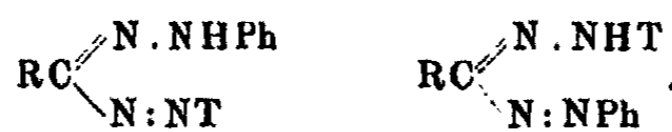
*h*-*p*-Tolyl-*a*-phenylformazylwasserstoff bilden rubinrothe, schimmernde Blättchen vom Schmp. 116—117°, welche sich wie Formazylwasserstoff verhalten.

Bei der Einführung der Acetylgruppe zeigen die beiden Körper das Verhalten der gemischten Formazylameisensäuren, indem sie dabei ein Gemenge der prismatischen und nadelförmigen Acetylverbindung liefern. Je 1.5 g der beiden isomeren Formazylwasserstoffe wurden durch einmaliges Aufkochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink acetyliert. Die sorgfältig mit Soda gewaschenen Reactionsproducte konnten in beiden Fällen in die zwei isomeren Acetylverbindungen mit den Schmelzpunkten 157.5° und 161° zerlegt werden.

#### 324. H. v. Pechmann: Ueber Eigenschaften und Spaltung isomerer Amidine.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.]  
(Eingeg. am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

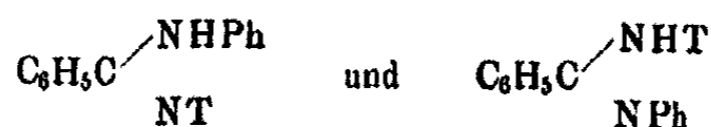
Die Isomerie der in den vorstehenden Artikeln discutirten gemischten Formazylverbindungen beruht auf der Stellungsverschiedenheit der mit den Stickstoffpaaren verbundenen Radicale Phenyl (Ph) und *p*-Tolyl (T):



Sowohl in den physikalischen Eigenschaften, welche, wie Krystallform, Löslichkeit, Schmelzpunkt, für die Identification chemischer Verbindungen von Bedeutung sind, als auch in ihren Spaltungsproducten zeigen sie eine so auffallende Aehnlichkeit, dass sich die Frage aufdrängt, ob auch in anderen Körperklassen diese Art von Isomerie die Eigenschaften der betreffenden Verbindungen so wenig beeinflusst.

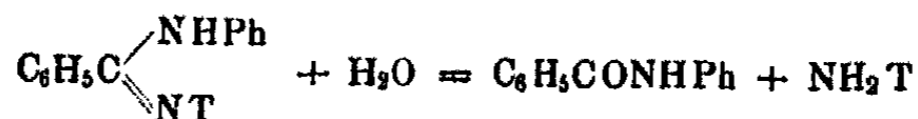
Am nächsten liegt der in einer der vorstehenden Mittheilungen schon angezogene Vergleich mit den gemischten Diazoamidoverbindungen, welche in der That ein den Formazylkörpern ganz ähnliches Verhalten an den Tag legen.

Die folgenden Zeilen handeln über einen analogen Isomeriefall bei substituirten Amidinen, welche in ihrer Structur eine gewisse Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Formazylgruppe besitzen. Die vergleichende Untersuchung der beiden isomeren Amidine:

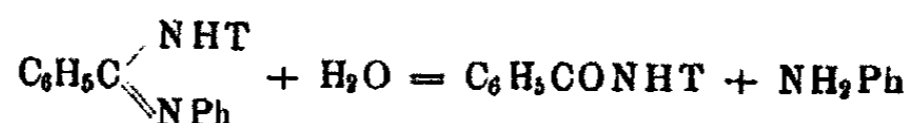


ergab, dass diese sich zwar auch fast zum Verwechseln ähnlich sind, jedoch durch ihre Schmelzpunkte, welche um 5° differiren, sicher unterschieden werden können. Daraus folgt aber unzweifelhaft, dass die beiden Verbindungen verschieden, d. h. isomer sind, obwohl sie sich in chemischer Beziehung, nämlich bei der Spaltung durch Säuren völlig gleich erhalten und Spaltungsproducte liefern, als ob jede ein Gemenge der beiden Isomeren wäre.

Während Benzenylphenylamidtolylimidin nach der Gleichung:

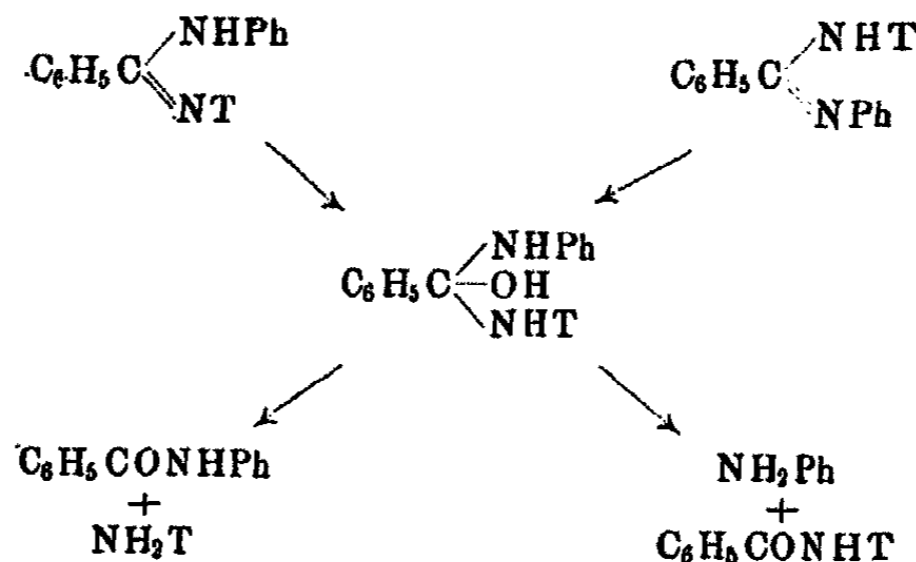


in Benzanilid und Toluidin, das isomere Benzenyltolylamidphenylimidin dagegen



in Benztoluid und Anilin zerfallen sollte, liefern beide Amidine ein Gemenge von Anilid und Toluid, Anilin und Toluidin.

Dieses Verhalten ist indessen, ohne Annahme einer Umlagerung, einfach durch die schon von Wallach<sup>1)</sup> und Bernthsen<sup>2)</sup> gemachte Annahme zu erklären, dass der hydrolytischen Spaltung eine Anlagerung von Wasser vorangeht, durch welche beide Amidine in das gleiche Additionsproduct übergehen, welches letzteres in zweierlei Weise in Base und Anilid zerfallen kann:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 184, 126.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 184, 368; 192, 4.

Benzenylphenylamid-*p*-tolylimidin,  $C_6H_5C.NHC_6H_5:NC_7H_7$ .

10 Th. scharf getrocknetes gepulvertes Benz-*p*-toluid und 10 Th. Phosphorpentachlorid werden im Wasserbade bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erhitzt und zuletzt im Vacuum vom Phosphoroxychlorid befreit. Der Rückstand wird in niedrig siedendem Ligroin aufgenommen und mit 9—10 Th. Anilin erwärmt. Schliesslich wird das Lösungsmittel abdestillirt, und der getrocknete Rückstand mit verdünnter kalter Salzsäure ausgewaschen. Das Zurückbleibende wird durch Kochen mit 30 Th. Wasser und  $\frac{1}{2}$  Th. conc. Schwefelsäure in Lösung gebracht; Ammoniak fällt aus dem Filtrat das Amidin, welches aus verdünntem Alkohol bis zur Constanz des Schmelzpunktes umkrystallisirt wird.

Farblose Nadeln, Schmp.  $133^\circ$ , dem schon bekannten *s*-Benzenyldiphenylamidin sehr ähnlich.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{18}N_2$ .

Procente: C 83.9, H 6.3, N 9.8.

Gef. » » 84.0, » 6.4, » 9.7.

Salzsaures Salz. Die Base wird in sehr verdünnter Salzsäure unter Erwärmen in Lösung gebracht. Auf Zusatz von mehr Salzsäure fällt das Salz schon in der Wärme aus, der Rest kann auch mit Kochsalz ausgesalzen werden. Farblose Prismen. Schwer löslich auch in kaltem Wasser.

Spaltung. Die Spaltung des Amidins durch Kochen mit Wasser oder Säuren findet weniger leicht statt, als die Worte Wallach's<sup>1)</sup> vermuthen lassen.

5 g reines salzsaures Salz wurden mit der 60 fachen Menge Wasser 25 Stunden ununterbrochen unter Rückfluss gekocht und der nach längerem Stehen in der Kälte abgeschiedene Niederschlag abfiltrirt. Er bestand aus einem Gemenge von Benzanilid und Benztoluid; sein Gewicht betrug 1.4 g, was ungefähr 2.5 g salzsaurem Amidin, also der Hälfte der angewandten Substanz entspricht. Die andere Hälfte musste also unzersetzt geblieben sein, und das war auch der Fall, denn aus dem Filtrat konnten durch Kochsalz 2.4 g unverändertes salzsaures Amidin ausgesalzen werden. Im Filtrat konnte leicht Anilin nachgewiesen werden. Die Prüfung auf Toluidin, welches ebenfalls vorhanden sein musste, war unter den Umständen überflüssig.

Benzenyl-*p*-tolylamidphenylimidin,  $C_6H_5C.NHC_7H_7:NC_6H_5$ .

Aus Benzanilid (10 Th.), Phosphorpentachlorid (11 Th.) und *p*-Toluidin (10—11 Th.) wie das Isomere dargestellt. Aus verdünntem Alkohol Nadeln, Schmp.  $128^\circ$ ; sonst von dem Isomeren nicht zu unterscheiden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 184, 85.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}N$ .

Procente: C 83.9, H 6.3, N 9.8.

Gef. » » 84.0, » 6.4, » 10.0.

Salzsaures Salz. Wie das Isomere gewonnen. Farblose Prismen.

Spaltung. Die gleichzeitig mit dem Isomeren mit derselben Gewichtsmenge und unter den gleichen Bedingungen ausgeführte Spaltung verlief genau so, wie oben geschildert. 5 g Hydrochlorat lieferten 1.6 g Anilidgemenge, während 2.2 g salzsaures Amidin zurückgewonnen wurde.

Im Filtrat vom letzteren wurde Anilin nachgewiesen, die besondere Prüfung auf Toluidin war auch hier überflüssig.

Die vorstehenden Versuche sind grösstentheils von Hrn. Dr. K. Jenisch im März 1893 ausgeführt worden, wofür ich ihm bestens danke. Bei den Spaltungen bin ich von Hrn. Dr. A. Loose auf's Wirksamste unterstützt worden.

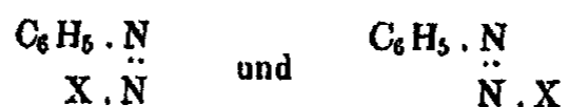
### 325. A. Hantzsch: Ueber Stereoisomerie bei Diazverbindungen und die Natur der »Isodiazokörper«.

(Kingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich in den folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Es bestehen zwei structuridentische Formen von Diazverbindungen; dieselben entsprechen beide der bekannten allgemeinen Structurformel  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot X$ .

2. a) Diese beiden Diazverbindungen sind stereoisomer im Sinne der Raumformeln:



als »Syndiazverbindungen« und »Antidiazverbindungen«.

b) Die gewöhnlichen, längst bekannten Diazverbindungen sind »Syndiazverbindungen« von der ersteren Configuration; die als structuridentisch nachgewiesenen isomeren Diazverbindungen — im Wesentlichen mit den sogen. »Isodiazverbindungen« identisch — entsprechen der zweiten Configuration; sie sind Antidiazverbindungen.

3. Ueber die Natur dieser »Isodiazverbindungen« gilt Folgendes: Es giebt nach meinen Untersuchungen gemäss den obigen Sätzen unzweifelhaft »Isodiazoderivate« von der Structurformel  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot X$  bzw.  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OX$ ; dieselben haben

eben als experimentelle Basis für die obigen Entwicklungen gedient. Aber auch die freien Isodiazohydrate,  $C_6H_5(N_2OH)$ , welche von Bamberger bezw. Schraube und Schmidt entdeckt worden und für die den echten Diazohydraten,  $C_6H_5.N:N.OH$ , structurisomeren Nitrosamine,  $C_6H_5.NH.NO$ , gehalten, bezw. angeblich erwiesen worden sind, stellen höchst wahrscheinlich nicht diese structurisomeren Nitrosamine, sondern ebenfalls echte Diazohydrate,  $C_6H_5.N:N.OH$ , dar; sie sind die stereoisomeren Antidiazohydrate,  $C_6H_5.N$   
 $N.OH$ . Durch die experimentell ausgezeichneten

Versuche der genannten Forscher ist nur die Tautomerie der Isodiazoverbindungen, aber durchaus nicht ihre Strukturverschiedenheit von den gewöhnlichen Diazoverbindungen nachgewiesen worden; d. i. es ist nur gezeigt worden, dass die sogen. Isodiazoverbindungen in Form ihrer Hydrate mit der Gruppe  $N_2OH$  ähnlich wie Oxime mit der Gruppe  $CNOH$  im Sinne zweier Atomgruppierungen  $N:N.OH$  und  $NH.NO$  unter grossen Bedingungen zu reagiren scheinen. Die »Nitrosaminformel« der Isodiazokörper hat somit nur die Bedeutung einer »Nebenform«, die bei einigen, aber durchaus nicht etwa bei allen Reactionen der Isodiazokörper vorübergehend angenommen werden kann.

Diese Sätze sind naturgemäss auf inductivem Wege zu beweisen; die ihnen zu Grunde liegenden Thatsachen werden daher im Wesentlichen in umgekehrter Reihenfolge behandelt werden. Die Arbeit gliedert sich demnach in drei Theile:

I. Kritik und Widerlegung der angeblichen Beweise für die Natur der Isodiazokörper als Nitrosamine.

II. Beweise der Structuridentität von Diazo- und Isodiazoverbindungen.

III. Stereoisomerie und Configuration von Diazo- und Isodiazoverbindungen.

IV. Allgemeine Stereochemie der Diazoverbindungen.

Als Einleitung und zugleich als Ueberleitung zu dem von mir eingeschlagenen Gedankengang, der auch für die Darlegung der folgenden Entwicklungen zweckmässig erscheint, sollen diese Sätze zunächst in Beziehung zu bekannten und von allen maassgebenden Chemikern anerkannten Thatsachen gebracht werden. Es geschieht dies durch Verfolgung einer bereits von Werner und mir gezogenen Parallele zwischen stereoisomeren Körpern mit sogen. Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, solchen mit sogen. Doppelbindung zwischen einem Kohlen- und einem Stickstoffatom und endlich solchen mit sogen. Doppelbindung zwischen zwei Stickstoffatomen. Dieser allgemeinen Betrachtung wird eine specielle Parallele zwischen den best-

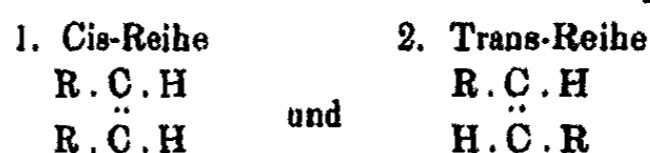
bekannten stereoisomeren Körpern mit Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, den Oximen (z. B.  $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot OH$ ) und den hier behandelten Körpern mit Doppelbindung zwischen zwei Stickstoffatomen, den Diazoverbindungen (z. B.  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot OH$ ) folgen.

Geometrisch-isomere Kohlenstoffverbindungen, geometrisch-isomere Kohlenstickstoffverbindungen, und endlich geometrisch-isomere Stickstoffverbindungen — ihre zu beweisende Existenz vorausgesetzt — lassen sich auf Grund der nachgewiesenen Aequivalenz, d. i. der formellen Substituierbarkeit einer Methingruppe  $(CH)^m$  durch den dreiwertigen Stickstoff  $N^m$  in eine genetische Reihe bringen; jede Gruppe kann in zwei Configurationen existiren. Diese Stereoisomeren sind mit ihren Bezeichnungsweisen und wichtigsten Repräsentanten in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

### I. Geometrisch-isomere Kohlenstoffverbindungen.

Allgemeinste Strukturformel  $R_1R_2C:CR_3R_4$ .

Einfachste Strukturformel  $RHC:CHR$  mit den Configurationen der

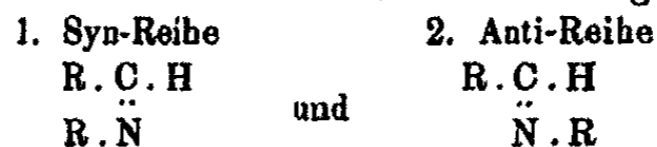


Einmalige Substitution von CR bez. CH durch N würde erzeugen:

### II. Geometrisch-isomere Kohlenstickstoffverbindungen.

Allgemeinste Strukturformel  $R_1R_2C:NR_3$ .

Einfachste Strukturformel  $RHC:NR$  mit den Configurationen der



Wichtigste Repräsentanten:

- a) geometrisch-isomere Oximderivate von der Strukturformel  $R_1R_2C:N \cdot OH$ ,
- b) geometrisch-isomere Hydrazone von der Strukturformel  $R_1R_2C:N \cdot NHC_6H_5$ ,
- c) geometrisch-isomere Imidoverbindungen (Anile) von der Strukturformel  $R_1R_2C:N \cdot C_6H_5$ .

Nochmalige Substitution von CR bzw. CH durch N würde erzeugen:

### III. Geometrisch-isomere Stickstoffverbindungen.

Allgemeinste Strukturformel  $R_1N:NR_2$ .

Einfachste Strukturformel  $RN:NR$  mit den Configurationen der

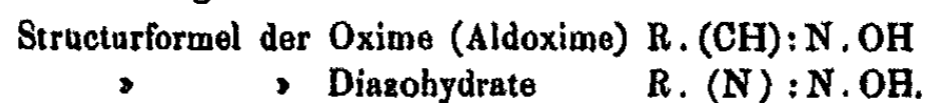


## Wichtigste Repräsentanten:

- a) geometrisch-isomere Diazoverbindungen von der Formel  $R.N:N.X$   
 b) „ Azoverbindungen „ „ „  $R.N:N.R$

Es besteht nun eine specielle und sehr weit gehende Analogie zwischen den Oximen und den Diazoverbindungen.

Dieselbe ist zunächst formeller Art, und wird am deutlichsten, wenn man die freien Oxime mit den freien, als Hydrate gedachten Diazoverbindungen vergleicht; die letzteren erscheinen alsdann geradezu als Oxime, in welchen die obige, typische Substitution von CH (bezw. CR) durch H vorgenommen ist.



Diese Parallele ist aber nicht nur formeller Art; sie ist zweitens historischer Art und geht aus einem kritischen Ueberblick über die Entwicklungsgeschichte beider scheinbar so heterogenen Körperklassen aufs Ueberraschendste hervor. Ich betrachte es daher als meine nächste Aufgabe, diese Parallele zu entwickeln, um so mehr, als dieselbe von den auf dem Gebiete der Diazoverbindungen neuerdings mit experimentell sehr bedeutendem Erfolge thätigen Forschern — durch unrichtige Deutung ihrer Beobachtungen — bisher gänzlich unbeachtet geblieben zu sein scheint.

In der Geschichte der Oxime haben drei Strukturformeln eine Rolle gespielt; denn die typische Oximgruppe  $(C.N.O)H$  lässt drei Atomverbindungen als möglich erscheinen:

1. Echte Oximidoverbindungen, mit Bindung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff:  $R_1R_2:C:N.OH$ .
2. Sogen. Iso-Oxime, mit Bindung zwischen Wasserstoff und Stickstoff:  $R_1R_2:C-NH$   
 $\quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup$   
 $\quad \quad \quad \quad \quad O$
3. Echte Nitrosoverbindungen, mit Bindung zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff:  $R_1R_2.CH.NO$ .

Formel 1 ist gegenwärtig unbestritten; Formel 3 nur vorübergehend discutirt worden. Immerhin ist daran zur erinnern, dass zur Zeit der Entdeckung der »Isonitrosoverbindungen« als Abkömmlinge der salpetrigen Säure, die echte »Nitrosoformel« vorübergehend angenommen und erst dann durch die »Isonitrosoformel« verdrängt wurde.

Formel 2 ist wohl allgemein in Erinnerung, ebenso wie die an dieselbe geknüpfte lebhaft Discussion. Mit ihrer Beseitigung verschwanden bekanntlich die gegen die Stereoisomerie asymmetrischer Oxime von verschiedener Seite geltend gemachten Bedenken. Trotzdem muss der Verlauf dieser Streitfrage, gerade um danach die oben

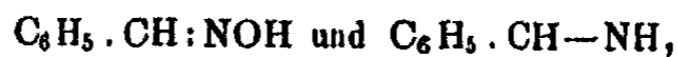


angedeutete Parallele ziehen zu können, kurz nochmals angeführt werden:

Die anfangs nicht beachtete »Isooximformel«<sup>2</sup> trat mit der Auffindung zweier verschiedener Benzaloxime in den Vordergrund; das gewöhnliche Oxim sollte danach der Formel 1,  $C_6H_5 \cdot CH : NOH$ , das neue aber der Formel 2,  $C_6H_5 \cdot CH \text{---} NH$ , als »Isobenzaloxim« ent-

sprechen, und zwar deshalb, weil es bei der Alkylierung einen unzweifelhaften »Stickstoffäther«,  $C_6H_5 \cdot CH \text{---} NR$ , erzeugte. Allein,

wie sich später zeigte, schloss man aus der Thatsache, dass bei der Alkylierung (Behandlung des Natriumsalzes mit Benzylchlorid) das eingeführte Alkyl wirklich am Stickstoff gebunden wird, sehr mit Unrecht, dass deshalb in dem ursprünglichen Salze das Metall, und in dem ursprünglichen Oxim der Wasserstoff ebenfalls an Stickstoff gebunden sein müsse. Es wurde alsbald, namentlich durch Goldschmidt's Untersuchungen, bekannt, dass dieselben Oxime (also auch das »Isobenzaloxim«), welche als Alkalisalze Stickstoffäther liefern, in Form ihrer Silbersalze alkylirt, vorwiegend echte »Sauerstoffäther«,  $C_6H_5CH : NOR$ , liefern; es wurde schliesslich allgemein bekannt und anerkannt, dass fast alle »Isooxime« je nach den Bedingungen und nach der Natur des eingeführten Metalls, sowohl Sauerstoff- als auch Stickstoffäther, häufig sogar beide Aether gleichzeitig neben einander, erzeugen. Das Ergebniss war also folgendes: Es ist unzulässig und unmöglich, die Alkylierungsmethode zur Constitutionsbestimmung in dem Sinne zu verwerthen, dass man aus der Stellung des eingeführten Alkyls auf die Stelle des ursprünglich vorhandenen Wasserstoffs schliessen dürfte: das Alkyl tritt bei ein und demselben Isoxim entweder an Sauerstoff oder an Stickstoff: man ist nur berechtigt, zu schliessen: das betr. Isoxim, z. B. »Isobenzaloxim« verhält sich bei der Alkylierung im Sinne der beiden Formeln:



es ist bei den herrschenden Reactionsbedingungen eine tautomere Substanz.

Es wurde ferner nachgewiesen, dass sowohl die gewöhnlichen, als auch die »Iso«-Oxime zwei von einander verschiedene, also isomere Sauerstoffäther und zwei von einander verschiedene, also isomere Acetate liefern. Beide entsprechen derselben Structurformel



Daher kann deren Verschiedenheit, da hier das die Tautomerie verursachende, bewegliche (d. i. abdissoziirbare) Wasserstoff- oder Metall-

atom durch ein unbewegliches (d. i. nicht abdissoziierbares) kohlenstoffhaltiges Radical ersetzt ist, nur eine räumliche sein.

Endlich ist nachgewiesen worden, dass die »Tautomerie« der Isoxime, also deren Reaktionsfähigkeit in zweierlei Sinne, dann verschwindet, wenn man bei den Reaktionsbedingungen das umlagernd (d. i. dissociierend wirkende) Wasser principiell, und zwar nicht nur mechanisch, sondern vor allem chemisch ausschliesst; wenn man also mit wasserzerstörenden Substanzen, wie Essigäthydrid (Hantzsch) oder Phenylisocyanat (Goldschmidt) arbeitet. Alsdann reagiren auch die Isoxime nicht tautomer, sondern einheitlich; und zwar stets als Hydroxylderivate; sie erzeugen nämlich alsdann nur Verbindungen von der Structur  $C_6H_5CH:NO \cdot X$ . Damit ist also nachgewiesen: auch die »Isoxime« besitzen im freien Zustande die Gruppe  $>C:NOH$ , sie sind den gewöhnlichen Oximen isomer. Die »Isoformel« mit der Gruppe  $-C \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} NH$  erscheint nur bei gewissen, nicht unter abso-

lutem Wasserausschluss durchführbaren Reactionen und gerade bei der Alkylierung. Die Isoformel besitzt somit nur die untergeordnete Bedeutung einer tautomeren Nebenform; sie hat nur der Erkenntnis der Thatsache längere Zeit Schwierigkeiten bereitet, dass die Verbindungen von der Formel  $C_6H_5CH:NOH$  wirklich in zwei Stereoisomeren auftreten.

Wir gehen nunmehr zu den Diazoverbindungen über und gelangen damit zur

I. Kritik und Widerlegung der angeblichen Beweise für die Natur der Isodiazoverbindungen als Nitrosamine.

Auch für die Diazoverbindungen wären, wenn man die Formeln an ihren den Oximen am nächsten vergleichbaren Hydraten,  $C_6H_5NNOH$ , entwickelt, drei den obigen Oxim-Structurformeln völlig vergleichbare Structurformeln möglich.

Auch die typische Diazogruppe,  $(N \cdot N \cdot O)H$ , lässt, je nach der Bindung des Wasserstoffs an eines der drei in Klammern geschlossenen Atome, drei Atomgruppierungen zu:

1. Echte Diazoverbindungen,  $R \cdot N:N \cdot OH$ , mit Bindung des Wasserstoffs am Sauerstoff, den echten Oximen,  $R \cdot CH:N \cdot NO$ , vergleichbar;
2. Verbindungen  $R \cdot N \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} NH$ , mit Bindung des Wasserstoffs

am ersten Stickstoff, den »Isoximen«,  $R \cdot CH \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} NH$ , ver-

gleichbar und daher eigentlich als »Isodiazoverbindungen« zu bezeichnen.

3. Verbindungen  $R.NH.NO$ , d. i. mit Bindung des Wasserstoffs am zweiten Stickstoff, den echten Nitrosoverbindungen  $R.CH_2.NO$  vergleichbar; Nitrosamine, oder sogen. Isodiazverbindungen nach Pechmann, Bamberger und Schraube.

Aus der Geschichte der Diazverbindungen ergibt sich nun bezüglich dieser Formeln Folgendes:

Das allgemeine Verhalten der Diazkörper entspricht, genau wie das der Oximkörper, der ersten Formel; dementsprechend ihre, seit Widerlegung der Strecker'schen Formel  $R.N.OH$  durch E. Fischer,

N

bis vor Kurzem allgemein gültige Auffassung als echte Diazverbindungen.

In neuerer Zeit ist jedoch die bereits von V. Meyer für möglich erachtete Nitrosaminformel 3 durch Versuche von Bamberger und Pechmann discutirt, von Schraube und Schmidt angeblich bewiesen und deshalb von den genannten Forschern für eine Reihe von Diazverbindungen wirklich angenommen worden. Für diese Formel sprachen — scheinbar — folgende Thatsachen:

Pechmann fand, dass Diazverbindungen in alkalischer Lösung in wirkliche Nitrosaminkörper, nämlich deren acylirte Derivate, übergehen; so z. B. Diazobenzolhydrat durch Benzoylchlorid in Benzoylphenylnitrosamin,  $C_6H_5.N(COC_6H_5).NO$ ; Pechmann und Bamberger fanden, dass die aus Diazverbindungen in alkalischer Lösung mit Aldehyden oder Ketonen gebildeten Condensationsproducte, gemäss der Auffassung von Japp und Klingemann, sowie von Claisen, ganz vorwiegend, bezw. ausschliesslich als Hydrazone gemäss der Formel  $C_6H_5.NH.N:C \begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix}$  und nicht, oder nur ganz untergeordnet,

als Diazverbindungen gemäss der Formel  $C_6H_5.N:N.CH \begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix}$  reagiren. Diese beiden Reactionen lassen sich allerdings am einfachsten formuliren, wenn man sich auf die Nitrosaminformel  $C_6H_5.NH.NO$  bezieht; danach würde bei der ersten Reaction das Wasserstoffatom der Imidgruppe, bei der zweiten Reaction das Sauerstoffatom der Nitroso-Gruppe substituirt worden sein. Diese »Isodiazkörper« sollen danach in der alkalischen Lösung als vorübergehend gebildete Umwandlungsproducte vorhanden sein, anfangs nur als hypothetische Verbindungen. Allein Bamberger entdeckte bekanntlich das freie »Isodiazonaphthalin«,  $C_{10}H_7N_2OH$ ; Schraube und Schmidt isolirten das recht beständige freie »Paranitroisodiazobenzol«,  $C_6H_4NO_2.N_2OH$ ; beide Forscher fassten diese Verbindungen als die reellen Nitrosamine, als Naphtylnitrosamin,  $C_{10}H_7.NH.NO$  und als Nitrophenylnitrosamin,  $C_6H_4NO_2.NH.NO$  auf; von beiden wurde auch die höchst beachtenswerthe Thatsache constatirt, dass diese angeblichen »Nitrosamine« im Gegensatz zu den

echten Diazoverbindungen, nicht mit Phenolen und Aminen zu Azorbstoffen gekuppelt werden können, dass sie vielmehr keinerlei Farbenreaction geben.

Die Chemie der Diazoverbindungen war damit in dieselbe Phase getreten, wie die Chemie der Oximidverbindungen zu der Zeit, als nach Entdeckung des »Isobenzaldoxims« dessen Structurverschiedenheit vom gewöhnlichen Benzaldoxim von verschiedenen Seiten eifrig verfochten wurde. Dort sollte das Isoxim im Sinne einer jetzt für tautomer erkannten Structurformel constituirt sein, hier wird das Gleiche für die Isodiazokörper behauptet.

Allein Schraube und Schmidt glauben auch in ihrer durch ihre experimentelle Kühnheit geradezu bewundernswerthen Arbeit den positiven Beweis für die Auffassung dieser Isodiazokörper als Nitrosamine erbracht zu haben. Auf diesen Beweis wird nach einer kurzen Einschaltung eingegangen werden.

Vorher muss noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass diese experimentell unanfechtbare Arbeit für denjenigen, welcher nicht auf Structurformeln schwört, sondern einen etwas allgemeineren Standpunkt einnimmt, theoretisch zwei schwache Punkte enthält.

Das erste Bedenken richtet sich gegen die den Alkalisalzen der Isodiazoverbindungen ertheilte Formel. Das Isodiazobenzolkalium bezw. dessen Paranitroderivat soll das Alkalimetall am Stickstoff gebunden enthalten gemäss der Structur  $C_6H_5 \cdot NK \cdot NO$  bezw.  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NK \cdot NO$ ; nur das echte Diazobenzolkalium soll nach der Formel  $C_6H_5 \cdot N : NOK$  ein echtes Sauerstoffsalz sein. Danach müsste also bei der Umwandlung von Diazobenzolkalium in Isodiazobenzolkalium das Kalium, welches doch die grösste Affinität zu Sauerstoff, und nur eine minimale Affinität zum Stickstoff hat, trotzdem den Sauerstoff verlassen und sich an den Stickstoff begeben!<sup>1)</sup> Und dabei vergegenwärtige man sich, dass sich diese Umlagerung (wenigstens bisweilen, z. B. bei der Bildung des Paranitroisodiazobenzolkaliums) sogar bei gewöhnlicher Temperatur und in rein wässriger Lösung vollziehen soll — während doch gemäss Werner's Auffassung über den Zustand eines Salzes in wässriger Lösung die

<sup>1)</sup> Diese Bedenken sind natürlich ganz allgemeiner Art und können nicht genug betont werden. Nach meiner Ueberzeugung, deren Berechtigung man durch die vorliegende Untersuchung erkennen wird, enthalten nicht nur alle Alkaliverbindungen von Estern säureähnlicher Natur (Acetessigester, Malonsäureester u. s. w.) das Alkalimetall »an Sauerstoff gebunden« (richtiger ausgedrückt: in der Bindungssphäre des Sauerstoffs), sondern auch die Alkaliverbindungen von Säureamiden, von Urethan, selbst von Nitroäthanen u. s. w. Die bisweilen gezwungene Formulirung dieser Thatsache durch Structurformeln bedeutet nur, dass rein structurechemische Vorstellungen unzulänglich und zur Lösung gewisser Probleme überhaupt unfähig sind.

Gruppen ( $C_6H_5N_2O$ ) und K gemäss des Symbols  $C_6H_5N_2O \cdot (H_2O)_n \cdot K$  durch eine Hülle von Wasser von einander getrennt sind.

Das zweite Bedenken richtet sich gegen eine in der Abhandlung von Schraube und Schmidt, sowie auch von Bamberger angenommene Thatsache, die, wenn sie richtig wäre, die grösste allgemeine Bedeutung besässe: nämlich gegen die angeblich nachgewiesene Existenz von structurisomeren Salzen überhaupt.

Sicher ist soviel nachgewiesen, dass zwei isomere Kaliumverbindungen von der Formel  $(C_6H_5N_2O)(K)$  bestehen; das echte, farbstoffbildende Diazobenzokaliun und das nicht farbstoffbildende Isodiazobenzokaliun. Allein welche Consequenzen zieht der angebliche Beweis nach sich, dass nur ersteres der Formel  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OK$ , letzteres aber der Formel  $C_6H_5 \cdot NK \cdot NO$  entsprechen soll?

Alsdann dürften auch, da es sich um eine Isomerie innerhalb des »anorganischen« Theiles der Molekel, d. i. der Gruppe NNOK handelt, den isomeren Diazobenzokaliunsalzen  $(C_6H_5N_2O)K$  vergleichbare isomere salpetrigsaure Salze  $(ONO)K$  existiren, nämlich

echte Nitrite,  $O : N \cdot OK$ , und Isonitrite,  $\overset{O}{\underset{O}{>}}N \cdot K$ ,

vergleichbar dem

echten Diazobenzokaliun und Isodiazobenzokaliun,

$C_6H_5N : N \cdot OK$

$\overset{NO}{C_6H_5} > N \cdot K$ .

Es wären dann ebenso Cyanate, Cyanide, Sulfite u. s. w., kurz alle Salze, welche bisher als tautomere Verbindungen erwiesen wurden, wirklich in gesonderten Structurisomeren denkbar. — Nun wäre dies, wenigstens gerade nach dem deductiven Schema der Structurtheorie allerdings nicht unmöglich; es wäre dies aber dennoch nach allen inductiv gesammelten Erfahrungen höchst unwahrscheinlich. Es hat sich im Gegentheil überall gezeigt, dass — in der Ausdrucksweise der Dissociationstheorie gesprochen — Isomerie nie aufgefunden ist und deshalb nicht zu bestehen scheint, wenn die Ursache der Isomerie in der Verschiedenheit der Bindungsweise einer als Ion abdissoziirbaren Gruppe (H oder Me) beruhen würde.

Eine Bestätigung dieser Ansicht von weittragender Bedeutung ist bekanntlich durch Werner auf anorganischem Gebiete erbracht worden: die von Jörgensen u. a. für structurisomer angesehenen Metallammoniakverbindungen sind von Werner als stereoisomer erwiesen worden. Eine zweite Bestätigung liegt vor in dem Nachweis, dass isomere Salze der Oxime, z. B.  $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot ONa$ , eben nicht, wie früher angenommen, structurisomer, sondern stereoisomer sind — eine dritte Bestätigung wird in dieser Arbeit erbracht werden durch den Nachweis, dass auch die angeblich structurisomeren Salze von Diazo-

und sogen. Isodiazverbindungen, z. B. die beiden Salze  $C_6H_5.N_2OK$ , in Wirklichkeit stereoisomer sind. Diese Thatsachen scheinen meines Erachtens einen Hinweis auf ein allgemeines Gesetz zu enthalten, welches lauten dürfte:

Salze einer tautomeren Substanz bestehen ebensowenig als diese Substanz selbst in zwei structurisomeren Formen. Eine allfällig aufgefundene Verschiedenheit derartiger Verbindungen ist auf Stereoisomerie zurückzuführen.

Von diesem, mir bereits vorher wahrscheinlichen Standpunkte aus unternahm ich diese Untersuchung und ging zunächst an die Kritik der angeblichen Beweise für die Natur der Isodiazverbindungen als Nitrosamine. Schraube und Schmidt behaupten also, dass es ihnen gelungen sei, nicht nur die Existenz der Nitrosaminform für das Diazobenzol nachzuweisen, sondern auch das Phenylnitrosamin in Form seiner beständigen Alkalisalze abzuscheiden (diese Berichte 27, 515). Die genannten Forscher weisen allerdings in dieser Abhandlung aufs Eleganteste nach, dass Paranitrodiazobenzolchlorid in alkalischer Lösung keine »Diazoreactionen« mehr zeigt, dass beim Neutralisiren der alkalischen Lösung eine ebenfalls nicht kuppelnde Substanz von der Zusammensetzung  $C_6H_4NO_2.N_2OH$  entsteht, dass ein ebenfalls isolirtes Alkalisalz  $C_6H_4NO_2.N_2OK$  sich ebenso verhält; sie schreiben aber weiterhin (S. 516):

»Die aus der alkalischen Lösung sich ausscheidenden Krystalle sind nun, wie die Untersuchung gelehrt, nichts anderes als das Natriumsalz des Paranitrophenylnitrosamins, die aus der Lösung desselben bei Zusatz von Säure sich abscheidenden Krystalle aber das freie Nitrosamin. Der Beweis hierfür war unschwer zu erbringen. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Natronsalz musste entweder ein Aether des Nitrodiazobenzols  $NO_2C_6H_4.N:N.OCH_3$ , oder, falls die Diazoverbindung unter dem Einflusse des Alkalis eine Umlagerung in die Nitrosaminform erfahren hatte, das Nitrosamin einer secundären Base, des Nitromethylanilins  $NO_2C_6H_4.NCH_3.NO$ , erhalten werden. Der Versuch hat im letzteren Sinne entschieden.«

Ebenso liegt die Sache beim »Isodiazobenzolkalium«, welches Schraube und Schmidt mit bewundernswerthem Geschick durch Umlagerung des echten Diazobenzolkaliums bei  $130^{\circ}$  erhalten haben. Dasselbe bildet (S. 517), »mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung« zusammengebracht, das Nitrosamin des Monomethylanilins  $C_6H_5.NCH_3.NO$ , stellt somit das Kaliumsalz des Phenylnitrosamins  $C_6H_5NK.NO$  dar.

Wie man sieht, bildet bei den Diazoverbindungen die schon bei den Oximidverbindungen verhängnissvoll gewordene, trügerische Ansicht das Fundament des angeblichen Beweises für die Auffassung der Isodiazkörper als Nitrosamine, dass die Natur des erhaltenen

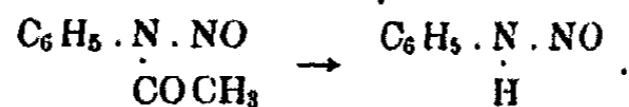
Alkylderivates für die Constitution der ursprünglichen Verbindung bestimmend sei: genau wie Beckmann anfangs deshalb,

weil er einen Stickstoffäther  $C_6H_5 \cdot CH - \overset{O}{\underset{|}{N}} C_7H_7$  aus dem Natrium-

salze des »Isobenzaldoxims« erhielt, auch das freie Oxim analog formulirte, glauben Schraube und Schmidt dadurch, dass aus Alkalisalzen der »Isodiazobenzole« Stickstoffäther,  $R \cdot NCH_3 \cdot NO$ , entstehen, auch für die freien Isodiazobenzole die Formel  $R \cdot NH \cdot NO$  bewiesen zu haben.

Allein bereits dieselben Forscher, welche diesen Beweis und damit die Nitrosaminformeln acceptirt haben, Bamberger und Pechmann, haben einige Beobachtungen gemacht, welche mit der Nitrosamin-Natur der Isodiazoverbindungen bei objektiver Betrachtung kaum vereinbar sind.

Wenn, wie nachgewiesen, aus Isodiazokörpern nicht nur alkylirte, sondern auch acylirte Nitrosamine entstehen, so sollten auch umgekehrt, wenn die Isodiazokörper Nitrosamine wären, durch Verseifung der acylirten Nitrosamine Isodiazokörper entstehen:



Diese Versuche sind gerade in dieser Absicht von Bamberger und zwar in alkalischer Lösung ausgeführt worden (diese Berichte 27, 915), »haben aber zu dem unerwarteten Resultat geführt, dass die Verseifungsproducte der acylirten Nitrosamine nicht Isodiazokörper sind«. Dieses Resultat erscheint allerdings unter der Voraussetzung, dass die Isodiazokörper Nitrosamine wären, um so auffallender, als gerade durch Pechmann's, Bamberger's und Schraube's Untersuchung bewiesen ist, dass die Isodiazoverbindungen die in alkalischer Lösung begünstigten Isomeren darstellen.

Weiterhin macht Bamberger in derselben Abhandlung selbst bereits darauf aufmerksam, dass »sich aus Isodiazoverbindungen sowohl Nitrosamine als auch Diazoäther erhalten lassen sollten«.

Allein wenn dies ausführbar wäre, so bedeuteten diese Worte doch nichts anderes als das Zugeständniss, dass die Bildung secundärer Nitrosamine aus Isodiazoverbindungen nicht mehr als Beweis für die Natur der Isodiazoverbindungen als Nitrosamine, sondern nur noch als Nachweis für die tautomere Natur der Isodiazoverbindungen angesehen werden könnte.

Und auch dieser Nachweis ist inzwischen von Pechmann geliefert worden: dasselbe Nitroisodiazobenzol, welches nach Schraube als Kaliumsalz den »Stickstoffäther«,  $C_6H_4NO_2 \cdot NCH_3 \cdot NO$ , erzeugt, bildet nach Pechmann als Silbersalz einen »Sauerstoffäther«, einen echten Nitrodiazobenzol-Methyläther,  $C_6H_4NO_2 \cdot N : N \cdot OCH_3$ .

Wie man sieht, lässt die Analogie zwischen den Diazoverbindungen und den Oximen nunmehr in dieser Hinsicht nichts zu wünschen übrig: gewisse Diazoverbindungen (die der Isoreihe) reagiren tautomer, genau wie gewisse Oxime (die der Isoreihe). Wie das Isobenzaloxim als Kaliumsalz einen Stickstoffäther, als Silbersalz aber einen Sauerstoffäther liefert, genau so verhält sich das freilich noch nicht im freien Zustande isolirte Isodiazobenzol und dessen wirklich isolirtes Paranitroderivat. Es ist daher, genau wie ich dies seinerseits im Gegensatz zu der üblichen aber irrigen Auffassung betr. der Oxime gethan habe, jetzt betr. der Isodiazokörper nur zu schliessen:

Die Nitrosaminformel der Isodiazokörper ist nicht bewiesen. Der angebliche Beweis ihrer Natur als Nitrosamine reducirt sich auf den Nachweis, dass Isodiazokörper nicht nur im Sinne der Hydroxylform als Diazoverbindungen, sondern unter gewissen Bedingungen, d. h. bei der Alkylierung, auch im Sinne einer Nitrosaminform zu reagiren vermögen. Die sogen. »Nitrosaminformel« hat den Charakter einer tautomeren Nebenform; das Verhalten der Isodiazoverbindungen vermag sie nicht zu erklären.

Was von dieser Structurformel gilt, welche in obiger Zusammenstellung an dritter Stelle steht, würde natürlich auch für die an zweiter Stelle befindliche Formel gelten. Diese zweite Formel,  $R.N.NH$

$\begin{array}{c} \vee \\ O \end{array}$ , ist aber überhaupt noch von keiner Seite berücksichtigt

worden. Das Molekül der Diazoverbindungen scheint diese Atomgruppierung bei keiner einfacher verlaufenden Umsetzung herzustellen. Sollte indess einmal ein Diazoderivat auf diese Formel zu beziehen sein, so würde dieselbe ebenfalls nur als tautomere Nebenform anzusehen sein, ähnlich wie sich auch einmal gewisse Derivate der Oxime auf die Nitrosoformel,  $R.CH_2.NO$ , könnten zurückführen lassen.

II. Beweise für die Structuridentität von Diazo- und Isodiazoverbindungen, d. i. für die Auffassung der letzteren als echte Diazoverbindungen gemäss der Formel  $R.N:N.X$ , werden im Principe auf analoge Weise zu führen sein, wie die Structuridentität von gewöhnlichen und Iso-Oximen bewiesen worden ist. Es musste nachgewiesen werden, erstens, dass zwei verschiedene Diazoverbindungen von der Structurformel  $C_6H_5.N:N.X$  bzw.  $C_6H_5.N:N.OX$  bestehen, welche in Folge der Natur des an die Diazogruppe gebundenen Radicales X bzw. OX keine Verschiebung desselben im Sinne einer tautomeren Structurformel gestatten; zweitens, dass die eine dieser structuridentischen Verbindungen das Verhalten der Diazoverbindungen, und die andere das Verhalten der Isodiazoverbindungen aufweist.



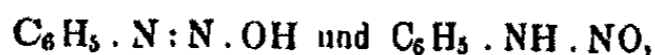
Die Structuridentität der Oxime wurde bekanntlich durch den Nachweis dargethan, dass jedes dieser isomeren Oxime einen bestimmten, von dem anderen verschiedenen Sauerstoffäther und ein ebensolches Acetat liefert; z. B. liefern die beiden verschiedenen Benzaldoxime zwei verschiedene Benzyläther  $C_6H_5CH = NOC_7H_7$  und zwei verschiedene Acetate  $C_6H_5CH = NOCOCH_3$ , bei welchen eben die Tautomerie ausgeschlossen ist.<sup>1)</sup>

Für die Diazoverbindungen wurde deshalb ebenfalls zunächst die Existenz zweier verschiedener echter Diazoäther z. B. zweier Diazobenzolmethyläther  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OCH_3$  nachzuweisen gesucht.

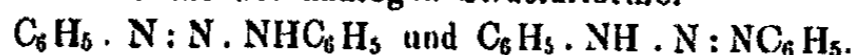
Diese Untersuchungen haben zwar bisher wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht das erwartete Resultat ergeben; wohl aber, als willkommener Ersatz, die Existenz isomerer Diazoamidverbindungen, also z. B. zweier Diazoamidobenzole dargethan. Die einen Isomeren, und zwar sind es hier die neu aufgefundenen, gleichen den echten Diazosalzen hinsichtlich ihrer bis zur Explosibilität steigenden Zersetzlichkeit und hinsichtlich ihrer Fähigkeit, direct Farbstoffe zu bilden. Die anderen Isomeren, die längst bekannten Diazoamidverbindungen, gleichen den »Isodiazoverbindungen« hinsichtlich ihrer viel grösseren Beständigkeit und hinsichtlich ihrer Unfähigkeit, direct Farbstoffe zu bilden. Ueber diese mit Hrn. Fred. M. Perkin begonnene Untersuchung wird demnächst berichtet werden; allein ihre Ergebnisse beweisen Folgendes:

Die isomeren Diazoamidverbindungen können nicht auf den »Nitrosamintypus« der Isodiazokörper bezogen werden.

Denn, wären Diazobenzol und Isodiazoenzol isomer im Sinne der Structurformel

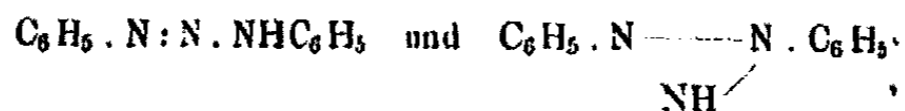


so müssten gewöhnliches Diazoamidobenzol und »Isodiazoamidobenzol« isomer sein im Sinne der analogen Structurformel



<sup>1)</sup> Deshalb dürfte auch die Aeusserung Bamberger's (Berichte 27, 916), »man wird für die acylirten Nitrosamine wohl neben der bisherigen Formel  $R \cdot N \cdot NO$  auch diejenige eines Diazoacetates  $R \cdot N : N \cdot OCOCH_3$  in Zukunft zu berücksichtigen haben« die Gefahr eines Missverständnisses und einer Verwechslung der Begriffe Tautomerie und Isomerie, sowie der Bedingungen ihres Eintretens, in sich tragen — wenigstens für dritte Personen. Denn Körper von den obigen Structurformeln entsprechen gesonderten Isomeren; bei dem Fehlen eines beweglichen H- oder Me-Atoms kann deshalb ein bestimmtes Nitrosaminderivat auch nur eine einzige bestimmte Structurformel besitzen und ein eindeutiges Verhalten zeigen. Allfällige scheinbare Ausnahmen von dieser Regel haben sich bisher stets auf das Vorhandensein von Stereoisomerie zurückführen lassen.

Diese Formeln sind aber nicht verschieden, sondern identisch. Immerhin gewähren dieselben dem Structurchemiker noch eine letzte Möglichkeit, die Structurisomerie der Diazoamidobenzole mit Hilfe des in ihnen noch enthaltenen beweglichen Wasserstoffatoms zu retten: man könnte diese Isomeren folgendermaassen formuliren:



wodurch man freilich den Nitrosamintypus für die »Isoreihe« aufgäbe und, wie voraus bemerkt wurde, mit dem ganzen Verhalten der beiden Isomeren in Widerspruch gerieth.

Allein diese Lücke in der Beweisführung hat mit Hilfe einer anderen Substanz vollständig ausgefüllt werden können.

Ausgehend von dem Gedanken, von den so sehr labilen und zersetzlichen Diazokörpern die relativ beständigsten als Objecte der Untersuchung zu wählen, wandte ich mich zur Untersuchung des sogen. »diazobenzolsulfonsauren Kaliums«, welches zur Verwechslung mit dem Salze der diazotirten Sulfanilsäure besser als Diazobenzolkaliumsulfid, oder noch richtiger als Salz der Benzoldiazosulfonsäure bezeichnet wird. Dieses relativ beständige Salz von der Structurformel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K}$  hat bekanntlich eine wichtige Rolle gespielt: es hat E. Fischer als Ausgangspunkt für seine Untersuchungen über die Hydrazine gedient.

Hierbei ist es mir in der That gelungen, nachzuweisen, dass das benzoldiazosulfonsaure Kalium in zwei isomeren Formen existirt; das eine Salz zeigt das Verhalten der echten Diazoverbindung, das andere das der Isodiazoverbindungen.

Das aus Diazosalzen und Kaliumsulfid gemäss der Gleichung



primär entstehende Salz ist das neue Isomere; es ist dunkler, orange-farbig und leichter löslich; es ist labil, sogar explosiv und geht unter gewissen Bedingungen in das zweite, secundäre Salz über; es zeigt aber, als wichtigste Reaction, das typische Verhalten der echten Diazokörper; es verbindet sich mit Phenolen in alkalischer Lösung zu Azofarbstoffen, genau wie das Diazosalz, aus welchem es erhalten wird und in welches es übrigens auch zurückverwandelt werden kann.

Das secundäre Salz ist identisch mit dem längst bekannten, bereits von Strecker beschriebenen; auf dasselbe beziehen sich auch die Angaben E. Fischer's, da er das aus heissem Wasser umkrystallisirte Salz untersuchte. Im Vergleich zu dem primären Salz ist es hellgelb gefärbt, schwerer löslich und stabiler. Es zeigt, als wichtigsten Unterschied vom primären Salz, die Reaction der Isodiazoverbindungen; es verbindet sich nicht mit Phenolen in alkalischer Lösung zu Azofarbstoffen.

Diese beiden Diazobenzokaliumsulfite  $(C_6H_5N_2)SO_3K$  können nun unmöglich structurisomer sein in dem Sinne, wie dies für die Kaliumsalze des Diazobenzols angeblich der Fall sein soll. Danach wäre allerdings wohl das erste »Diazosalz« normal constituirt, das zweite »Isodiazosalz« müsste aber die Strukturformel  $C_6H_5 \cdot N(SO_3K) \cdot NO$  erhalten, also zugleich Sulfinsäure und Nitrosamin sein. Und selbst der conservativste Structurchemiker dürfte die leicht und glatt stattfindende Umwandlung des primären Salzes in das secundäre wohl nicht gemäss diesen Strukturformeln deuten wollen: dass die Gruppe  $SO_3K$  sich von dem einen Stickstoff ablöste, an den anderen wanderte, ausserdem hierbei aber zugleich ein Sauerstoffatom abgäbe, und dadurch in den Sulfinsäurerest  $SO_2K$  überginge.

Hiermit fällt die Nitrosaminformel der Isodiazokörper. Aber auch die oben schon discutierte letzte Strukturformel kommt nicht in Betracht. Gegen die diesem Diazotypus nachgebildete Formel eines Diazobenzokaliumsulfits  $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot SO_3K$  bestehen nicht nur die

gegen die Nitrosaminformel bereits geltend gemachten Gründe; aus ihr würde ausserdem noch als weiterer Widerspruch folgen, dass die Isodiazoverbindungen nach diesem Structurtypus,  $C_6H_5 \cdot N \cdot NH$ , also

nicht einmal nach dem der Nitrosamine gebaut wären.

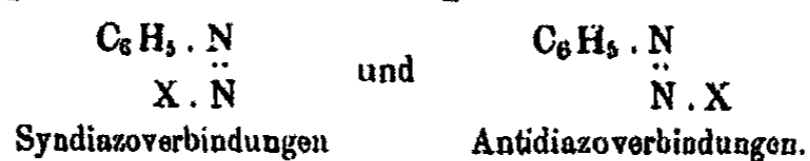
Derartige Versuche, die Structurisomerie dieser Diazoverbindungen retten zu wollen, scheitern also ebenso, als wie die zahlreichen Versuche, die isomeren Oxime und ihre Derivate als Structurisomere zu erweisen, stets verunglückt sind.

Ich halte damit für bewiesen: Die Salze der Benzoldiazosulfonsäure sind structuridentisch im Sinne der Formel  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_3K$ ; die isomeren Diazoamidverbindungen sind so gut wie sicher structuridentisch im Sinne der Formel  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NHC_6H_5$ . Danach bestehen also structuridentische Diazo- und Isodiazoverbindungen von der Formel  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot X$ .

### III. Stereoisomerie und Configurationsbestimmung von Diazo- und Isodiazoverbindungen.

Diazo- und Isodiazoverbindungen müssen demgemäss nach den von allen wissenschaftlichen Chemikern angenommenen Anschauungen stereoisomer sein. Sie repräsentiren damit überhaupt die ersten stereoisomeren Stickstoffverbindungen, bei denen der Stickstoff allein — und nicht wie bei Oximen, Hydrazonen und Anilen, der Stickstoff nur in Verbindung mit Kohlenstoff das die Stereoisomerie veranlassende

Element ist. Diazo- und Isodiazoverbindungen entsprechen den folgenden Configurationen und Bezeichnungen als



Macht man sich von den meines Erachtens nur noch wenig fruchtbaren Vorstellungen von der Existenz gesonderter Valenzeinheiten als gerichteter und ablenkbarer Anziehungskräfte möglichst unabhängig, so enthalten die obigen Configurationenbilder den Ausdruck der allgemeineren Thatsache, dass auch chemisch ein System von vier Gruppen, deren Mittelpunkte in einer Ebene gedacht sind, und von denen mindestens zwei Gruppen einander gleich sind, in zwei Gleichgewichtslagen (als stabile und »metastabile« Anordnung) existirt:

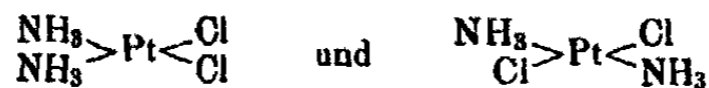


also mit Nachbarstellung und mit Gegenstellung der zwei gleichartigen Gruppen, d. i. in diesem Falle der zwei Stickstoffatome.

Dieser Auffassung entspricht folgende Schreibweise der stereoisomeren Diazoverbindungen etwas mehr als die obige: sie stellt in der Antireihe nicht nur die an Stickstoff gebundenen Gruppen, sondern auch die beiden Stickstoffatome selbst in Antistellung dar.



Sie bringt auch zugleich eine Aehnlichkeit hinsichtlich der räumlichen Anordnung der Gruppen zwischen diesen, schon »halb anorganischen« Stereoisomeren und gewissen, ganz anorganischen stereoisomeren Verbindungen zum Ausdruck; auch in den von Werner als stereoisomer erwiesenen Platinverbindungen  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  befinden sich die gleichartigen Gruppen (Cl und  $\text{H}_3\text{N}$ ) bekanntlich im Sinne der Formeln



entweder in »Synstellung« oder in »Antistellung«.

#### Die Configurationsbestimmung der stereoisomeren Diazoverbindungen

führt auf Grund der unmittelbar folgenden Entwicklungen zu dem Ergebniss:

Echte Diazoverbindungen besitzen die Nachbarstellung der an die Stickstoffatome gebundenen Gruppen; sie sind Syndiazover-

bindungen  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$   
 $\text{X} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$

Die bisher als Isodiazoverbindungen bezeichneten Isomeren besitzen die Gegenstellung der an die Stickstoffatome gebundenen Gruppen; sie sind Antidiazoverbindungen,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \ddot{\text{N}} \\ \ddot{\text{N}} \cdot \text{X} \end{matrix}$  oder  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \\ \text{N} \cdot \text{X} \end{matrix}$ , und werden von nun ab stets mit dem letzteren Namen bezeichnet werden.

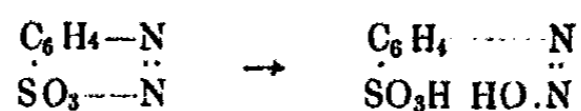
1. Bestimmung der Configuration durch Farbstoff-Bildung (Kuppelungsfähigkeit).

Gewöhnliche, echte Diazoverbindungen existiren bei geeigneter Beschaffenheit des Moleküls als »innere Anhydride«; so die aus Sulfanilsäure hervorgegangene Diazobenzolsulfonsäure, gewisse Diazophenole u. s. w., also als



Anhydrid der Diazobenzolsulfonsäure.      Anhydrid des Nitrodiazophenols.

Diese Verbindungen müssen, da sie mit den Diazostickstoffatomen und den an sie gebundenen Radicalen einen Ring bilden, also gemäss den obigen Formeln die betreffenden Gruppen in Nachbarstellung besitzen, diese Stellung auch bei der Aufspaltung dieses Ringes zunächst beibehalten:

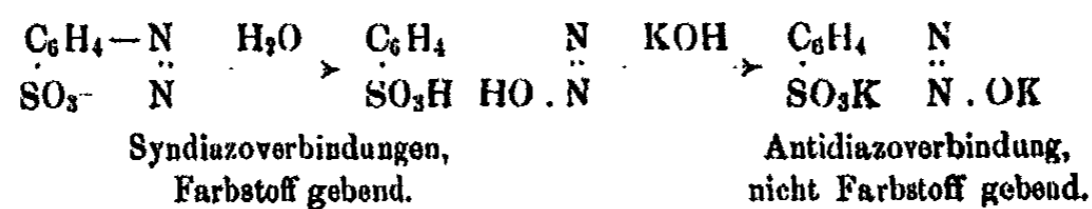


Alle diese Substanzen verbinden sich nun ebenso wie alle gewöhnlichen, d. i. »offenen« Diazoverbindungen mit Phenolen zu Azofarbstoffen, während bekanntlich die »Isodiazoverbindungen« nicht kuppeln.

Da also in den ringförmigen Diazoverbindungen die Anordnung  $\begin{matrix} \ddot{\text{N}} \\ \ddot{\text{N}} \end{matrix}$  vorhanden ist, so müssen auch die analog reagirenden einfachen Diazosalze, z. B. Diazobenzolchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{Cl}$ , analog configurirt sein als  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \ddot{\text{N}} \\ \text{Cl} \cdot \ddot{\text{N}} \end{matrix}$  u. s. w.

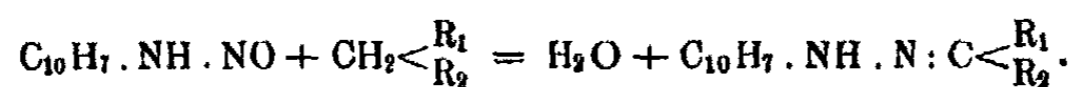
Wenn daher, nach der zuerst von Bamberger gemachten, ebenso schönen, als überraschend einfachen Beobachtung, die Farbstoffbildung in einer anfangs farbstoffgebenden alkalischen Diazolösung (z. B. der diazotirten Sulfanilsäure) allmählich verschwindet, so erklärt sich dies nicht durch Uebergang von Diazobenzol in Nitrosamin, sondern dadurch, dass durch den Einfluss des Alkalis aus den Syndiazoverbindung die alkalistabile Antidiazoverbindung, wohl als Kaliumsalz,

durch Drehung hergestellt wird. Diese Erscheinungen lassen sich an der diazotierten Sulfanilsäure folgendermaassen darstellen:



Damit ist zugleich nachgewiesen, dass eine der technisch wichtigsten Operationen auf stereochemischer Grundlage beruht. Syndiazoverbindungen kuppeln, Antidiazoverbindungen kuppeln nicht.

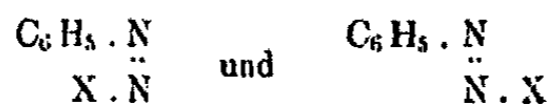
Wenn daher nach Bamberger (diese Berichte 27, 681) »Isodiazonaphthalin nicht mit Aceton, Acetessigäther kuppelt«, so wäre dies allerdings, wenn das Isodiazonaphthalin wirklich Naphtylnitrosamin wäre, eine »ganz unerwartete Erscheinung«; denn dasselbe müsste structurchemisch folgendermaassen reagiren:



Das Nichteintreten dieser Reaction bedeutet erstens, dass das structurell einfachste Schema durchaus nicht immer dem wirklichen Reactionsverlauf entspricht; zweitens weist es darauf hin, dass jede Art von Kuppelungserscheinungen für die Syndiazokörper charakteristisch ist und den Antidiazokörpern abgeht; drittens, dass diese ebenso wichtigen als bisher noch dunklen Vorgänge nicht structurchemisch, sondern stereochemisch aufzuklären sind.

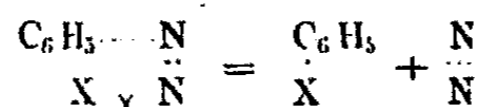
## 2. Bestimmung der Configuration durch intramolekularen Zerfall.

a) Nach dem von mir stets betonten und an den Oximen erprobten Principe der intramolekularen Reaction räumlich benachbarter Gruppen können von den stereoisomeren Diazokörpern

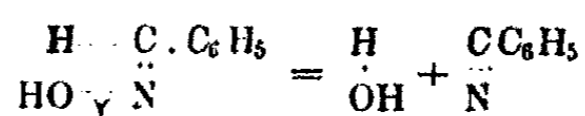


nur diejenigen der Synreihe im Sinne des Schemas  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5\text{X} + \text{N}_2$  intramoleculär zerfallen. Diesen Bedingungen entsprechen aber bekanntlich die echten Diazoverbindungen mit ihrer allgemein bekannten und überaus wichtigen Reaction. Man gelangt hierdurch zu dem mit dem obigen übereinstimmenden Resultat, dass die gewöhnlichen Diazoverbindungen der Synreihe zugehören.

Dieser stereochemisch einfache Zersetzungs Vorgang



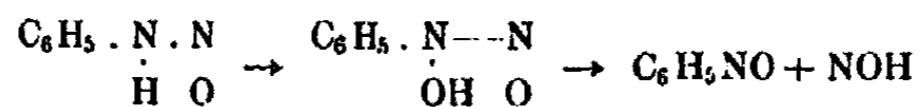
erinnert zugleich überaus an den Zerfall der nitrilbildenden Aldoxime in Nitril und Wasser:



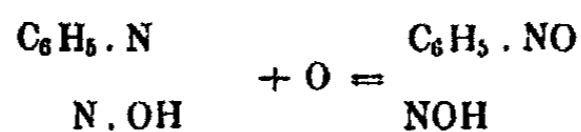
b) Während die Configuration der Syndiazoverbindungen durch diese Deutung einer allgemein bekannten Reaction in stereochemischem Sinne bestimmt ist, wonach eben die in »Syn«-Stellung vorhandenen Stickstoffatome beim Zerfall des Diazomoleküls auch zusammen bleiben, werden umgekehrt alle für die Antidiazoverbindungen typischen Zersetzungen durch die Tendenz des Moleküls bestimmt, in zwei Moleküle mit je einem Stickstoffatom auseinander zu fallen.



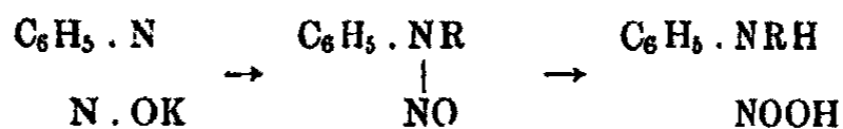
In diesem Sinne erklärt sich die Beobachtung Bamberger's, dass Nitrosobenzol direct nicht aus echten Diazoverbindungen, sondern aus seinen sogen. »Isodiazoverbindungen« entsteht. Die mit dem Falle der Nitrosaminformel für das Isodiazobenzol hinfällig gewordene Formulirung<sup>1)</sup>:



bedeutet vielmehr stereochemisch eine einfache Spaltung des Antidiazobenzolhydrats (bezw. Kaliumsalzes) im Sinne der obigen Tendenz zum intramolecularen Zerfall:



Weiterhin, wenn nach Schraube, Bamberger und Pechmann nur aus »Isodiazoverbindungen« echte Nitrosaminderivate gebildet, letztere aber bekanntlich in Amine und salpetrige Säure gespalten werden können, so bedeutet dies, dass auch hier die Antidiazoverbindung unter Vermittlung eines Nitrosamins schliesslich in zwei Theile mit je einem Stickstoffatom auseinander fällt:



4. Endlich wird sich eine merkwürdige Beobachtung höchst wahrscheinlich bei näherem Studium zu einer sehr einfachen Methode der Configurationsbestimmung ausbilden lassen, die, etwas paradox,

<sup>1)</sup> Bamberger, diese Berichte 27, 914.

aber kurz bezeichnet werden könnte als eine Bestimmung der Configuration durch Bestimmung der Explosibilität, bezw. Zersetzlichkeit.

Die gewöhnlichen, also die Syndiazoverbindungen, besitzen, soweit dies bis jetzt untersucht ist, einen grösseren Energieinhalt als die Antidiazoverbindungen; erstere sind zersetzlicher, explodiren also auch leichter.

Sehr auffallend zeigt sich dies in der verschiedenen Beständigkeit der stereoisomeren Salze der Benzoldiazosulfonsäure. Das primäre, farbstoffgebende Syndiazosalz zersetzt sich nach kurzer Zeit stets vollständig und explodirt bisweilen von selbst, regelmässig aber beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure. Das secundäre, nicht farbstoffgebende Antisalz ist nicht nur an sich völlig beständig, sondern wird auch beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure nur unter mässiger Erwärmung und Bräunung gelöst.

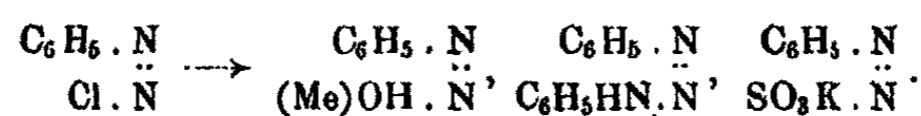
Ein ganz analoges Verhalten zeigt sich bei den oben erwähnten Diazoamidverbindungen. Die neuen, farbstoffgebenden Isomeren der Synreihe sind sämmtlich mehr oder minder explosiv; sie detoniren bisweilen schon im Sonnenlichte und beim Reiben; die längst bekannten Vertreter der Antireihe besitzen umgekehrt eine für Diazoverbindungen geradezu auffallende Beständigkeit.

Wie daraus ersichtlich, wird man durch die kaum zu bezweifelnde Verallgemeinerung dieser Beobachtungen zu dem Resultate gelangen: Liegen zwei stereoisomere Verbindungen vor, so besitzt die labilere die Configuration der Synreihe, die andere der Antireihe; in vielen Fällen dürfte also die Bestimmung der Configuration einfach durch die Bestimmung der Explosibilität erbracht werden können.

#### IV. Allgemeine Stereochemie der Diazoverbindungen.

##### 1. Uebersicht über die stereoisomeren Diazoverbindungen.

Syndiazoverbindungen sind nach den bisherigen Entwicklungen alle Salze der Diazoverbindungen mit Mineralsäuren, das aus saurer Lösung primär gebildete »Diazobenzolhydrat«, welches in Form von Metallsalzen (bezw. als K und Ag-Salz) fixirt worden ist; die aus derselben Lösung primär entstehenden Diazoamidverbindungen und Salze der Benzoldiazosulfonsäure. Bei allen diesen Umwandlungen, d. i. Substitutionen des an die Diazogruppe beweglichen negativen Substituenten durch OH, bezw. OK, OAg etc., durch  $\text{NH C}_6\text{H}_5$ , und durch  $\text{SO}_3\text{K}$  erhält sich also — wenigstens zunächst —, die Configuration des Moleküls:





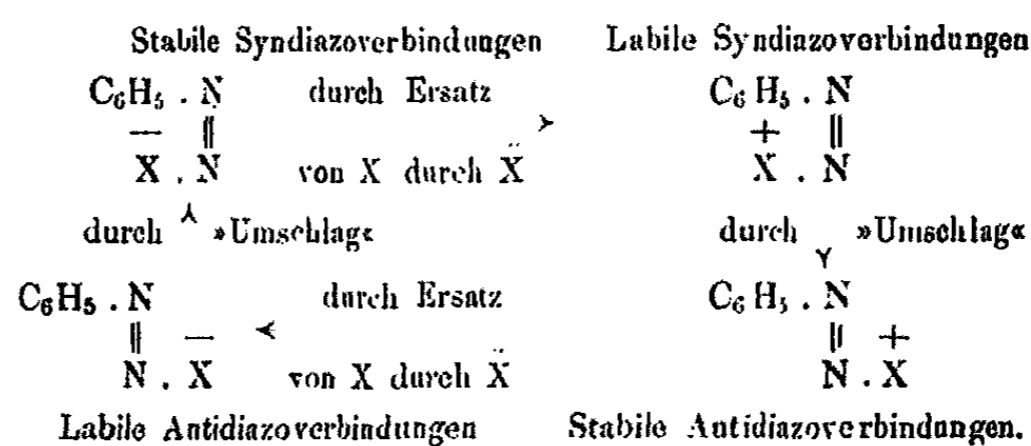
Antidiazoverbindungen sind: das bisherige »Isodiazobenzolhydrat«, welches gleich seinem Isomeren nur in Form von Salzen bekannt ist, die auch im freien Zustande existirenden, für »*p*-Nitrophenylnitrosamin« und »Nitrosonaphtylamin« gehaltenen Hydrate des Paranitrodiazobenzols und Diazo- $\beta$ -naphtalins, der aus Nitrodiazobenzolsilber von Pechmann gewonnene Methyläther und wahrscheinlich alle analog gewonnenen Sauerstoffäther der »Isoreihe«, endlich die gewöhnlichen Diazoamidverbindungen und die stabilen Salze der Benzoldiazosulfonsäure. Dagegen sind Antidiazosalze der Mineralsäuren noch nicht bekannt, und dürften nach meinen bisherigen Untersuchungen auch höchstens ein sehr vergängliches Dasein besitzen.

## 2. Relative Stabilität der stereoisomeren Diazoverbindungen.

Diazoverbindungen von verschiedener Configuration besitzen, genau wie Oximidverbindungen von verschiedener Configuration, verschiedene Stabilität. Dieselbe ist abhängig erstens von der Natur des mit der Diazogruppe verbindbaren Radicales X. Schon die obige Zusammensetzung zeigt, dass die Antidiazoreihe im Allgemeinen die Säurestabilen, als Säuresalze beständigen, die Syndiazoreihe die Alkalistabilen, als Metallsalze beständigen Formen umfasst.

## 3. Bedingungen der Configurationsänderung.

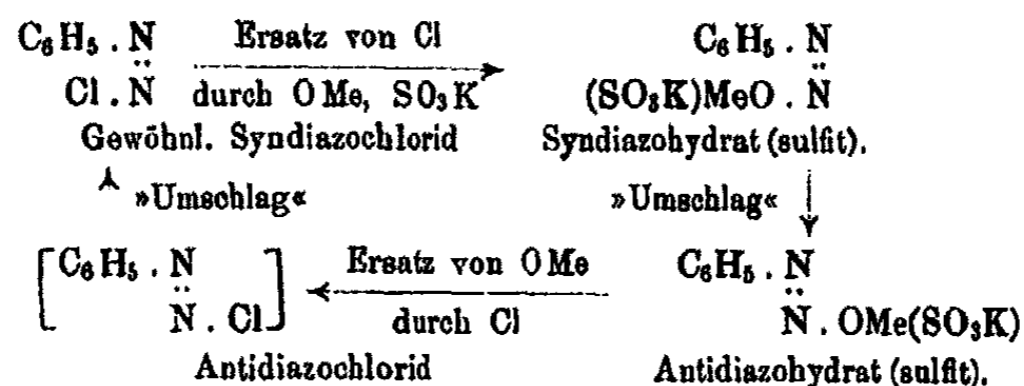
Dem entsprechend erfolgt der »Umschlag« in die entgegengesetzte Configuration im Allgemeinen gemäss dem folgenden Schema, wonach, ganz ähnlich wie bei den Oximen<sup>1)</sup>, eine bestimmte Aenderung der Constitution regelmässig die Tendenz zu einer bestimmten Aenderung der Configuration erzeugt:



Diesem Umwandlungsschema entsprechen die folgenden, theils durch Bamberger und Schraube, theils durch meine Unter-

<sup>1)</sup> Vergl. Hantzsch, Grundriss der Stereochemie, S. 123.

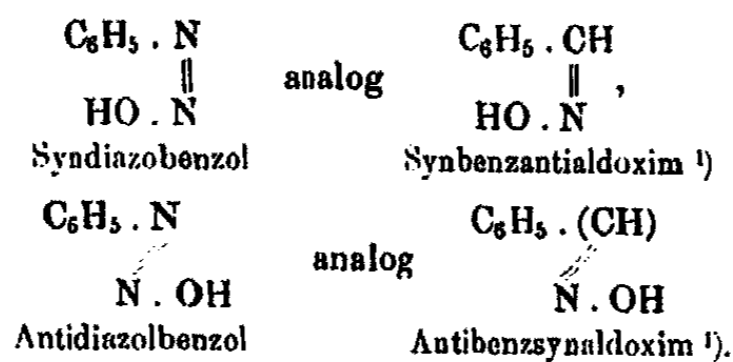
suchungen ermittelten Thatsachen, wobei nur noch eine Lücke durch das Fehlen von Säuresalzen der Antireihe vorhanden ist.



Zweitens wird die Stabilität der beiden Configurationen natürlich auch beeinflusst durch den mit der Diazogruppe verbundenen aromatischen Rest. Hier ist es von besonderem Interesse, dass die Nitrogruppe, welche ja auch »structurchemische« Reactionen beschleunigt, stereochemisch den gleichen Effect hat: denn die Beobachtung Schraube's, dass *p*-Nitrodiazobenzol sich in alkalischer Lösung augenblicklich isomerisirt, bedeutet eben, dass die an sich bereits alkali-labile Synconfiguration durch den Eintritt der Nitrogruppe spontan in die alkali-stabile Anticonfiguration umschlägt. Im Uebrigen wird auf diese Verhältnisse erst später ausführlich eingegangen werden.

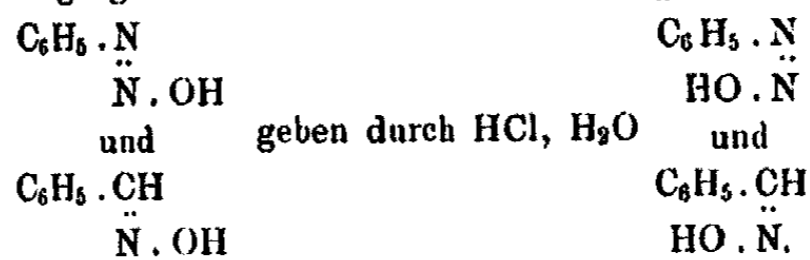
#### 4. Sogen. spontane Uebergänge stereoisomerer Diazoverbindungen

erinnern hinsichtlich der Bedingungen ihres Eintretens durchaus an die bei allen stereoisomeren Verbindungen beobachteten Erscheinungen, speciell natürlich wieder besonders an diejenigen der Oxime, und am allermeisten an das Verhalten der Oxime, welche formell als Diazoverbindungen  $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$  angesehen werden können, in welchen (N) durch (CH), d. i. nicht durch (CR) vertreten ist: es sind dies die Aldoxime  $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$ . Danach ist



<sup>1)</sup> Um Verwechslungen betr. der Nomenclatur vorzubeugen, werde daran erinnert, dass die übliche kürzere Bezeichnungsweise der Aldoxime aus der obigen durch Weglassung des Präfixes hervorgeht, dass damit aber für den vorliegenden Fall die Analogie der Benennung zwischen Oximen und Diazoverbindungen verloren ginge.

Syndiazobenzol und Synbenzaloxim sind in wässrig-saurer Lösung (gegen freie Wasserstoffionen) stabil; die betr. Antiverbindungen sind labil; letztere beiden streben also danach, ihre Configuration beim Uebergang von alkalischer in saure Lösung zu verändern:



Bemerkenswerth ist bei diesen Umwandlungen aber zweierlei:

Erstens, dass verdünnte Säuren stets rascher »umdrehen«, als verdünnte Alkalien: in alkalischer Lösung bestehen unter gewöhnlichen Bedingungen meist stereoisomere Oxime und Diazoverbindungen neben einander; so geht z. B. Syndiazobenzol erst über 100° in die Antiverbindung über. In saurer Lösung bestehen umgekehrt die beiden Oxime wie es scheint nur vorübergehend (der Uebergang vollzieht sich bekanntlich bisweilen schon durch die Säuredämpfe der Laboratoriumsluft), und die beiden Diazoverbindungen bestehen anscheinend überhaupt nicht: die Säure dreht hier die Antiform spontan in die Synform um.

Dasselbe zeigt sich bei der Diazobenzolsulfonsäure; sie wird durch Alkali aus der Synconfiguration langsam in die Antiform verwandelt, durch Säuren aber sehr rasch wieder in die Synform zurückgedreht.

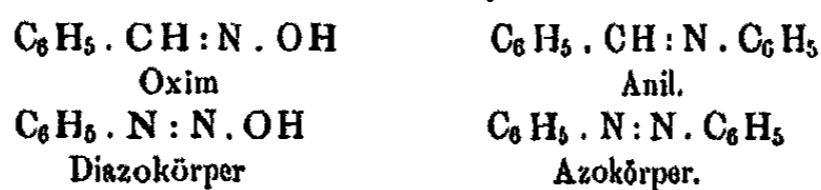
Diese Erscheinungen hängen jedenfalls mit den bekannten wichtigen Resultaten der Dissociationstheorie zusammen: die in saurer Lösung wirksamen Wasserstoffionen wirken nicht nur bei katalytisch erfolgter Aenderung der Constitution (Esterspaltungen, Inversionen) sondern auch bei katalytisch erfolgter Aenderung der Configuration am energischsten.

Zweitens ist bemerkenswerth, dass diese Umdrehungen bei den Diazoverbindungen stets noch leichter verlaufen, als bei den entsprechenden Oximen; es entspricht dies dem Umstande, dass die Diazoverbindungen als echte raumisomere »Stickstoffverbindungen« gegenüber den isomeren Kohlenstickstoffverbindungen (Oximen) des isomerie-erhaltenden Kohlenstoffs nahezu entbehren, also gewissermaassen »anorganischer« sind, als jene.

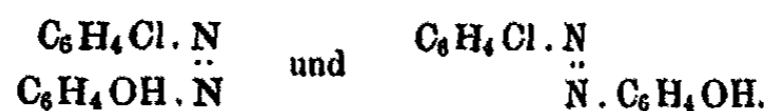
Endlich zeigen sich die Analogien zwischen den Diazoverbindungen und den Aldoximen auch in ihren Beziehungen zu den tautomeren Nebenformen beider Körperklassen. Nur die Oxime mit Antistellung zwischen  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{OH}$   $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \ddot{\text{C}}\text{H}$   $\text{N} \cdot \text{OH}$  geben bekanntlich Stickstoffäther vom Isooximtypus.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \ddot{\text{C}}\text{H}$   $\text{NR} > \text{O}$ ; nur die Antidiazoverbindungen

verbindungen  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{OH}$  geben unter denselben Bedingungen, (bei der Alkylierung der Alkalisalze) Stickstoffäther vom Isodiazo (Nitrosamin)-typus,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{OR}$ . Die ähnlich configurierten Atomgruppen  $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{OH}$  und  $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{OR}$  streben einem unter gewissen Bedingungen begünstigteren Bindungswechsel zu.

Zum Schlusse sei nur noch auf die nach der Auffindung stereoisomerer Diazoverbindungen wiederum wahrscheinlich gewordene Möglichkeit hingewiesen, auch stereoisomere Azokörper zu gewinnen. Azokörper verhalten sich zu Diazokörpern wie Anile zu Oximen:



Freilich lässt diese Zusammenstellung zugleich die Schwierigkeiten erkennen, Stereochemie bei Azoverbindungen nachzuweisen: Oxime und Diazokörper enthalten ein leicht bewegliches, substituierbares Radical, durch dessen Aenderungen eben die Stabilität und dadurch wieder die Configurationen verändert werden können. Einen solchen Angriffspunkt besitzt das Molekül eines Anils und eines Azokörpers in viel geringerem Grade; daher ist der Nachweis stereoisomerer Anile erst vor Kurzem<sup>1)</sup>, derjenige stereoisomerer Azokörper überhaupt noch nicht sicher erbracht. Uebrigens machen es die Beobachtungen von J. T. Hewitt (diese Berichte 26, 2975) sehr wahrscheinlich, dass die von ihm aufgefundenen zwei Modificationen des *o*-Chlorbenzol-azophenols in der That stereoisomer sind im Sinne der Configuration



Die Stereochemie der Diazo- und Azoverbindungen wird nach den verschiedensten Richtungen hin experimentell weiter entwickelt werden. Durch diese Erklärung wird indess keineswegs die nur zu sehr üblich gewordene »Revervirung des Gebietes« beansprucht: dasselbe steht vielmehr zur Bearbeitung jedem Forscher frei.

<sup>1)</sup> W. v. Miller, diese Berichte 27, 1296.

326. A. Hantzsch: Ueber stereoisomere Salze des Benzoldiazosulfonsäure.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Unter der Bezeichnung »Benzoldiazosulfonsäure« werde die dem bisher meist »Diazobenzolkaliumsulfite« genannten Salze zu Grunde liegende Säure von der Constitution  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_3H$  verstanden; der von Paal (Ber. 27, 1245) vorgeschlagenen Bezeichnung als Benzolazosulfonsäure würde ich mich gern angeschlossen haben, wenn nicht das eine der beiden Isomeren gerade ausgesprochene »Diazo«-Reactionen zeigte.

Dass die Benzoldiazosulfonsäure in Form ihrer Salze in zwei stereoisomeren Configurationen auftritt, als

Benzolsyndiazosulfonsäure      Benzolantidiazosulfonsäure



ist in der vorangehenden Abhandlung ebenso dargethan worden, wie die grundlegende Bedeutung dieser Thatsache für die Stereochemie der Diazokörper. Diese Mittheilung enthält also nur das — bereits im stereochemischen Sinne beleuchtete — experimentelle Material.



Dieses Salz entsteht primär aus Kaliumsulfite und Syndiazobenzolnitrat, also ohne Aenderung der Configuration; es ist wegen seiner unten angegebenen Eigenschaften nur in kleinen Mengen und am besten unter folgenden Bedingungen zu erhalten:

Diazobenzolnitrat, aus je 1 g Anilin, 4 g 50procentiger Salpetersäure und 1 g Natriumnitrit in Lösung bereitet, wird schnell in eine eiskalte, überschüssige Pottasche enthaltende Lösung von neutralem Kaliumsulfite eingetragen; letztere soll auch nach stattgefundener Reaction noch stark alkalisch sein, widrigenfalls nicht das rothe, sondern das gelbe Salz entsteht. Der sofort ausfallende rothgelbe Krystallbrei wird rasch abgesogen und dreimal mit Eiswasser ausgewaschen, ohne Rücksicht auf den hierbei durch die Löslichkeit des Salzes eintretenden Verlust. Auf der Thonplatte in dünner Schicht ausgebreitet, ist das Salz in wenigen Minuten lufttrocken; es bildet so eine blättrige, intensiv orange gefärbte Krystallmasse, die sich mit ähnlicher Farbe anfangs in Wasser völlig klar und leicht auflöst. Diese orangefarbenen Blättchen sind aber sehr wenig beständig; am besten halten sie sich auf der ursprünglichen Thonplatte — wohl weil sie über diesem relativ noch feuchten Object weniger rasch ver-

wittern — im günstigsten Falle aber auch so höchstens einige Stunden. Auf dem Uhrglase schreitet diese Zersetzung viel rascher und im Exsiccator rapid fort. Wie sich durch Verfolgung dieses Vorganges auf der Wage gezeigt hat, hält sich das Salz überhaupt nur so lange unzersetzt, als es sein Molekül-Krystallwasser noch nicht völlig verloren hat. Im Augenblicke, in dem es wasserfrei wird, verliert es seine reine Orangefarbe, wird bräunlich, riecht nach Schwefeldioxyd und wird unter beschleunigter Gewichtsabnahme endlich dunkelbraun. Sehr häufig — aber immer nur im Augenblicke der eben vollendeten Verwitterung — entzündet es sich sogar von selbst unter Explosion. Sowie deutliche Bräunung eingetreten, ist die Explosibilität verschwunden; es hinterbleibt schliesslich anscheinend ein rother Azofarbstoff, der vielleicht durch Kuppelung des noch unzersetzten Salzes mit dem durch seine Zersetzung gebildeten Phenol entstanden ist.

Diese Eigenschaften machen das Salz zur Analyse wenig geeignet; unter den folgenden Bedingungen kann man jedoch die Zusammensetzung  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3 K + H_2O$ , also die Isomerie dieses neuen Salzes mit dem Strecker'schen, analytisch bestätigen:

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren frisch bereitete Salz verliert nach einigen Minuten das mechanisch anhaftende Wasser, was man besonders daran erkennen kann, dass es einen helleren Glanz annimmt. Diese Partien werden abgehoben und unzerkleinert sehr rasch — wegen der nunmehr rapid beginnenden Verwitterung — gewogen. Zur Krystallwasserbestimmung wird die nicht zerriebene Substanz über Phosphorpentoxyd stehen gelassen und so lange beobachtet, bis das Salz eben eine schwache, aber deutlich erkennbare Verfärbung von Gelb in Bräunlich zeigt. Dieser Umschlag tritt innerhalb weniger Minuten ein. Eine genau so behandelte Probe zeigte den berechneten Wasser- und, nach Verglühen mit Schwefelsäure, den berechneten Kaliumgehalt:

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N_2SO_3 + H_2O$ .  
 Ber. Procents:  $H_2O$  7.44, K 16.11,  
 Gef. » » 7.42 u. 7.95, » 16.3 u. 16.22.

Dieses »Synsalz« hat also mit der Configuration des ursprünglichen Syndiazochlorids zugleich dessen Zersetzlichkeit, aber auch die Fähigkeit, Azofarbstoffe zu bilden, beibehalten. Es kuppelt augenblicklich und intensiv mit jeder alkalischen Phenollösung und ist auch sonst in jeder Hinsicht eine echte Diazoverbindung, giebt z. B. auch beim Kochen mit Wasser reichlich Phenol.

Benzolantidiazosulfonsaures Kalium,  $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot SO_3 K$

Die anfangs völlig klare, dunkelgelbe Lösung des reinen Synsalzes färbt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich hell-

gelb und scheidet alsbald das secundäre Antisalz in körnigen Krystallen ab. Diese Umwandlung vollzieht sich fast völlig glatt; selbstverständlich wird sie durch Erwärmen beschleunigt. Seiner Charakteristik durch Strecker und E. Fischer und Paal ist nur, zum Unterschiede von dem neuen Isomeren, hinzuzufügen, dass es erheblich schwerer löslich ist, in dichten Körnern ausfällt, hellgelbe Farbe besitzt und, bei gewöhnlicher Temperatur völlig stabil, beim Erhitzen nur schwach versprüht. Mit alkalischen Phenolen giebt es nicht die geringste Farbenreaction, beim Kochen mit Wasser anscheinend viel weniger Phenol, als das primäre Salz.

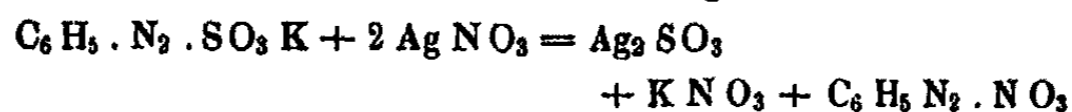
Gegen Reductionsmittel verhalten sich die beiden Salze nicht wesentlich verschieden; nur ist immer, z. B. bei der Behandlung mit Zinkstaub, bei dem primären Syndiazosalz eine mehr oder minder deutliche Stickstoffentwicklung zu beobachten, die bei dem secundären Salz stets ausbleibt. Auch verharzt ersteres bei der Behandlung mit Bromwasser partiell, was das secundäre Salz ebenfalls nicht thut.

Auch die meisten anderen Salze der Benzoldiazosulfonsäure existiren in den zwei stereoisomeren Formen. Ein charakteristischer Unterschied der beiden Säuren tritt gegen Chlorbaryum zu Tage: Das Barytsalz der Synsäure scheidet sich rasch als eine mikrokrySTALLINISCHE gelbe Fällung ab, die sich in Salzsäure klar löst; die Lösung des Antikaliumsalses wird durch Chlorbaryum nicht gefällt.

Dafür ist das Silbersalz der Antisäure durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; es scheidet sich in schönen, stark glänzenden, gelben Nadeln, beim Stehen langsam, beim Reiben rasch ab.

Eigenthümlich ist endlich das Verhalten des Syn-Kaliumsalses gegen Silber, Blei und Kupfersalze. Silber und Blei werden augenblicklich, jedoch nicht gelb, sondern rein weiss gefällt; der Verdacht, es danach nicht mehr mit den Salzen der unzersetzten Syndiazosulfonsäure zu thun zu haben, hat sich bestätigt: diese Fällungen sind nichts anderes als Silber-, bzw. Bleisulfid. Die schon beim Kaliumsals der Säure hervortretende Leichtigkeit, schweflige Säure zu verlieren, entwickelt sich bei diesen Metallsalzen zu einer spontanen intramolecularen Zersetzung.

Hierbei entsteht im Sinne der Gleichung:



quantitativ Diazobenzolnitrat. Der Diazo-Charakter des Salzes ist also auch dadurch scharf ausgeprägt. Ebenso tritt derselbe, und fast noch auffallender, im Verhalten gegen Kupfersalze zu Tage.

Während die neutrale Lösung der Antisäure sich durch Kupfervitriol nur grün färbt, im Uebrigen aber unverändert bleibt, entwickelt

die Synsäure unter gleichen Bedingungen aus der nur momentan klaren grünen Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig und anscheinend quantitativ Stickstoff: dieses Salz scheint sich also auch in diesem Punkte wie die echten Syndiazobenzolsalze zu verhalten: es zeigt die Sandmeyer'sche Reaction.

Bei dieser Arbeit hatte ich mich der vortrefflichen Unterstützung des Hrn. Dr. H. Wislicenus zu erfreuen; ich danke ihm für seinen Beistand aufs Beste.

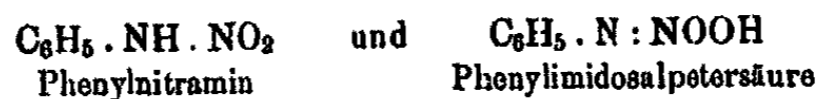
Würzburg, im Juni 1894.

### 327. A. Hantzsch: Zur Constitution der Diazobenzolsäure.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Die von Bamberger mit Ueberwindung ausserordentlicher experimenteller Schwierigkeiten auf verschiedensten Wegen gewonnene »Diazobenzolsäure« steht hinsichtlich ihrer Bildung und hinsichtlich der Frage nach ihrer Constitution in so engem Zusammenhang mit der Stereochemie der Diazoverbindungen, dass ich mir wohl gestatten darf, die Natur dieser Verbindung von den von mir entwickelten Gesichtspunkten aus zu beleuchten. Ich habe diesen Gegenstand nur deshalb in einem gesonderten Artikel behandelt, weil er, in die Haupt-Abhandlung eingeschaltet, deren Uebersichtlichkeit beeinträchtigt haben würde.

Bamberger zieht von den zahlreichen möglichen Structurformeln für die Diazobenzolsäure  $C_6H_5N_2O_3H$  deren zwei in Betracht:



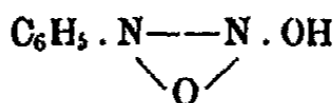
und entscheidet sich, hauptsächlich deshalb, weil die Diazobenzolsäure das directe Oxydationsproduct des »Isodiazobenzols« ist, für die erstere Auffassung, die in seinen späteren Abhandlungen immer bestimmtere Gestalt annimmt. Danach würde dieses Oxydationsproduct des Isodiazobenzols allerdings aus »Phenylnitrosamin«  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO$  als »Phenylnitramin«  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$  höchst einfach entstehen; oder richtiger, seine Bildung würde höchst einfach formulirt werden können. Allein abgesehen davon, dass die Basis dieser Anschauung nach der inzwischen ermittelten Natur der Isodiazoverbindungen nicht mehr feststeht, lassen sich gegen die »Phenylnitraminformel« der Diazobenzolsäure, bezw. gegen die ihrem Kalisalz zugeschriebene Formel  $C_6H_5NK \cdot NO_2$  ganz dieselben principiellen Bedenken geltend machen, welche gegen die Phenylnitrosaminformel des Isodiazobenzols bezw. seines Kali-



salzes  $C_6H_5NK \cdot NO$  angeführt worden sind; Bedenken, welche sich im letzteren Falle als völlig begründet erwiesen haben. Dass die Alkylierung der Diazobenzolsäure, mit dem Kalisalze ausgeführt, vorwiegend den »Stickstoffäther«  $C_6H_5NCH_3 \cdot NO_2$ , mit dem Silbersalze dagegen vorwiegend den »Sauerstoffäther«  $C_6H_5N_2O \cdot OCH_3$  ergibt, lässt diese Analogien noch mehr hervortreten, und erscheint nach meinen Ausführungen geradezu als ein Hinweis darauf, dass die Diazobenzolsäure, genau wie das als Antidiazobenzolhydrat erkannte Isodiazobenzol, eine Hydroxylgruppe besitzt, welche bei der Alkylierung tautomer zu reagiren vermag. Auch hier macht die Existenz des Sauerstoffäthers die bisherige Auffassung verdächtig. Für diesen Aether wird, allerdings unter Vorbehalt, die Structurformel  $C_6H_5 \cdot N : NOOCH_3$  gegeben. Allein wie ist die Gruppe  $= NOOCH_3$  constituirt? Gegen beide Auflösungen als  $C_6H_5 \cdot N : N \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \end{smallmatrix} OCH_3$  und  $C_6H_5 \cdot NOOCH_3$  lassen sich gewisse Bedenken geltend machen. Endlich sollte doch auch, wenn Diazobenzolsäure Phenylnitramin wäre, ihr ja wirklich bekannter »Stickstoffäther«  $C_6H_5NCH_3 \cdot NO_2$  aus dem ebenfalls bekannten Stickstoffäther des Phenylnitrosamins, d. i. aus dem Nitrosomethylanilin  $C_6H_5NCH_3 \cdot NO$  noch glatter durch Oxydation entstehen, als Diazobenzolsäure aus Isodiazobenzol.

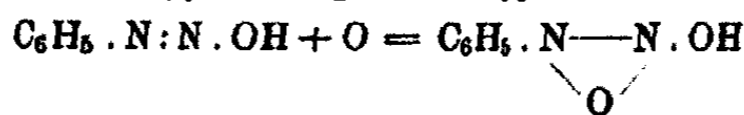
Die Diazobenzolsäure ist so gut wie sicher die erste »Diazoverbindung«, die auf den in der Benzolreihe noch nicht beobachteten, dem »Isooximtypus«  $C_6H_5 \cdot CH - NH$  nachgebildeten »Isodiazotypus«

$C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagdown \\ O \\ \diagup \end{smallmatrix} NH$  zurückgeführt werden kann. Sie entspricht jedenfalls der Constitution

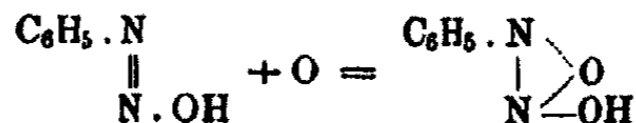


Man könnte sie als »Benzolazoxyhydrat« bezeichnen.

Danach ist sie structurchemisch oxydirtes Diazobenzolhydrat, unter Lösung der Doppelbindung der Gruppe  $N : N$ . entstanden:



Stereochemisch ist sie speciell das oxydirte Antidiazobenzolhydrat:



Sie zeigt dem entsprechend noch die Tautomerie des Antidiazokörpers unter denselben Bedingungen: Wie Antidiazobenzolhydrat bei

der Alkylierung des Kaliumsalzes in der Nebenform des Nitrosamins reagirt, so reagirt die Diazobenzolsäure hierbei, wie übrigens auch bei der Bildung des Chlorimids  $C_6H_5 \cdot NCl \cdot NO_2$ , in der Nebenform des Nitrosamins und in diesem Sinne bleibt die von Bamberger angenommene Formel bestehen. Der »Sauerstoffäther« wird jedenfalls

im Sinne der normalen Formel  $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{N} \begin{matrix} > O \\ \vdots \\ OCH_3 \end{matrix}$  sehr ähnlich

sein dem Pechmann'schen Aether aus Nitroantidiazobenzolsilber  $C_6H_4NO_2 \cdot \overset{\cdot}{N}$

$\overset{\cdot}{N} \cdot OCH_3$

Diese Betrachtungen gelten selbstverständlich auch für die »Diazonaphthalinsäure« (Bamberger, diese Berichte 27, 680).

Dass der vielgewandte Entdecker der Diazobenzolsäure vom Standpunkte der Structurchemie aus sich für diejenige Structurformel entschied, welche die von ihm in scharfsinniger Weise entdeckten, sehr complicirten Umsetzungen der Diazobenzolsäure und deren Bildung (z. B. auch diejenige durch vermeintliche »Nitrirung des Anilins«) am einfachsten zu formuliren gestattete, ist um so mehr begreiflich, als danach auch Beziehungen zu bereits bekannten Körperklassen hervortraten. Allein die Chemie der Diazoverbindungen bietet eben mehr als ein Beispiel dafür, wie trügerisch die aus den »Alkylierungen« gezogenen Schlüsse auf die Constitution der ursprünglichen Verbindung sind, wie wenig man überhaupt mit gewissen structurchemischen Vorstellungen in das Wesen der chemischen Dynamik eindringen kann.

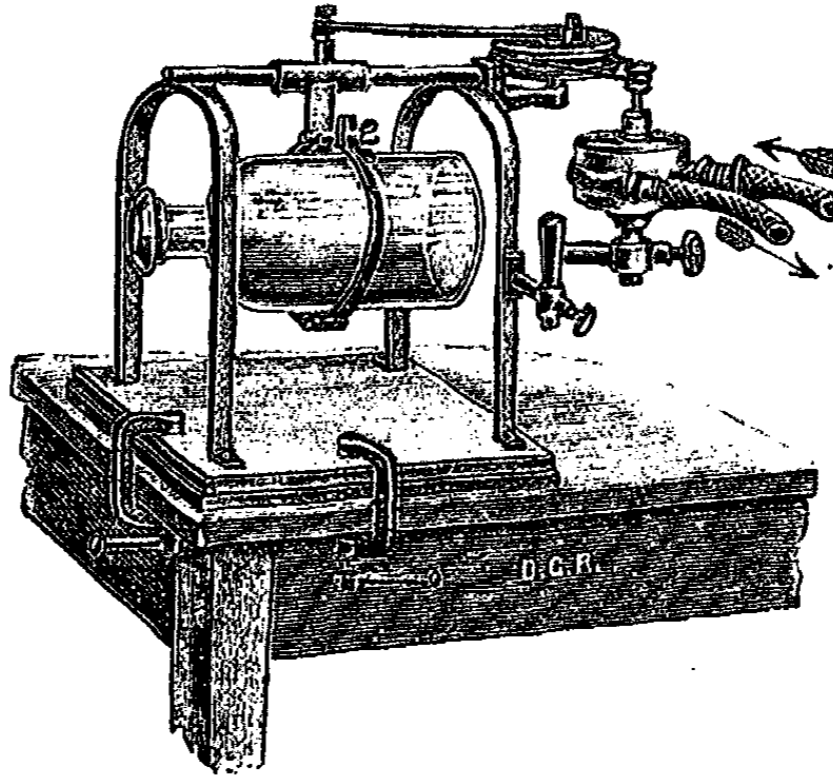
Es muss überhaupt allgemeiner zum Bewusstsein kommen, dass man structurchemisch Umsetzungen überhaupt nicht erklären, sondern dass man nur den Anfangs- und Endzustand eines Systems mit Structurformeln formuliren kann. Und selbst diese Möglichkeit wird in dem Maasse geringer, als man sich von dem Gebiete, auf welchem die structurell einseitig ausgebildete Valenzlehre ihre unbestrittenen grossen Erfolge aufzuweisen hat, von dem der Kohlenstoffverbindungen entfernt und zu der Chemie anderer Elemente, namentlich zu der Chemie des Stickstoffs, übergeht.

Würzburg, im Juni 1894.

## 328. C. Maul: Ueber ein neues Schüttelwerk.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. Juni vom Verf.)

Die bisher üblichen Schüttelvorrichtungen für Laboratoriumszwecke erfüllen ihre Aufgabe in wenig zufriedenstellender Weise, da bei fast allen das gleiche Princip vorherrscht, dass das Gefäß, welches die zu schüttelnde Flüssigkeit enthält, rotirt wird. Nach dem Gesetz der Centrifugalkraft wird hierdurch aber stets eine Trennung der Flüssigkeiten eintreten, und wenn Letztere sehr verschiedene specifische Gewichte haben, — ein Fall, der hauptsächlich in's Auge zu fassen ist, — so ist die Trennung eine so vollkommene, dass man bereits in der Technik quantitative Bestimmungen darauf begründet. Ein anderes Modell, dessen Wirkung auch auf dem gleichen Princip, — dem Hin- und Herbewegen des Gefäßes — beruhen sollte, litt an anderen Mängeln, die ich nicht näher erörtern möchte, so dass der Apparat wegen der in ihm auftretenden Reibung gar nicht functionirte.



Die Construction des beistehend abgebildeten Schüttelwerkes hat den Vorzug, dass das Letztere überall, selbst wo nur geringer Wasserdruck vorhanden, angewandt werden kann, und zwar dient als Triebkraft die fast in jedem Laboratorium angewandte Rabe'sche Turbine. Der Apparat ist auf einer starken, eisernen Platte montirt und ist so construirt, dass Flaschen und Gefässe jeder Form leicht eingespannt und geschüttelt werden können. Auch ist die Länge des Schüttelweges und damit die Geschwindigkeit durch eine auf der Scheibe angebrachte Schraube beliebig verstellbar. Ich brachte 100 ccm Wasser und

100 ccm Benzol nach kaum 2 Minuten langem Schütteln zur völligen Emulsion.

Das neue Schüttelwerk dient vermittelt der Rabe'schen Turbine zum Schütteln von Flaschen oder Cylindern bis zu 500 g Inhalt. Sollen Flüssigkeiten in grösseren Quantitäten, bis zu 5 L, andauernd geschüttelt werden, so ist die Anordnung des Schüttelwerkes so gewählt, dass die Flaschen unten auf einem auf der Platte angebrachten Schlitten bewegt werden. Als Triebkraft dient in diesem Falle ein Heissluftmotor.

Das Schüttelwerk wird von der Fabrik chemischer Apparate Max Kaehler & Martini, Berlin W., hergestellt.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule, Charlottenburg.

### 329. K. Auwers und C. Beger: Anwendung der Friedel-Crafts'schen Reaction auf Thiophenoläther.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Nachdem Gattermann<sup>1)</sup> gezeigt hatte, dass Phenoläther noch besser als aromatische Kohlenwasserstoffe für die verschiedenen Formen der Friedel-Crafts'schen Synthese verwerthbar sind, durfte man bei den Aethern der Thiophenole mit ziemlicher Sicherheit das gleiche Verhalten voraussetzen. Die im Folgenden mitgetheilten Versuche haben diese Erwartung in vollem Maasse bestätigt.

Als Ausgangsmaterial diente der Aethyläther des gewöhnlichen Thiophenols, welchen man leicht durch Digestion von Thiophenol<sup>2)</sup> mit Jodäthyl und alkoholischem Kali im geschlossenen Rohr erhält. Als sehr bequem für derartige Operationen haben sich weite Mannesmann'sche Stahlröhren in der von Ullmann<sup>3)</sup> und Walz angegebenen Form erwiesen. Ein solches Rohr wurde in der Regel mit 40 g Thiophenol, 30 g Aetzkali, 130 g Jodäthyl und 200 g 95 procentigem Alkohol beschickt, darauf an einem starken Stativ etwa zu einem Drittel seiner Länge in ein tiefes Oelbad gehängt und in dieser Lage ungefähr 40 Stunden ohne Unterbrechung auf 120°—130° erhitzt. Aus dem Reactionsproduct wurde der Alkohol abdestillirt, der Rück-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1199

<sup>2)</sup> Das Thiophenol haben wir uns zum Theil selbst nach dem Leuckart'schen Verfahren dargestellt (Journ. f. prakt. Chem. [2] 41, 186); eine grössere Menge erhielten wir durch gütige Vermittlung des Hrn. Geh.-Rath V. Meyer von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., wofür wir unseren verbindlichsten Dank sagen.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 380.

stand mit Wasser versetzt, das abgeschiedene Oel mit Aether extrahirt und nach dem Schütteln mit Quecksilber mehrfach rectificirt. Die Ausbeute an reinem, bei  $200^{\circ}$ — $205^{\circ}$  — Hauptmenge bei  $202^{\circ}$  — siedenden Thiophenoläther betrug regelmässig 70 pCt. der Theorie.

Sulfäthylbenzophenon  $C_7H_7S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

1 Gewichtstheil Thiophenoläther und gut 1 Th. Benzoylchlorid werden mit 2 Th. Schwefelkohlenstoff verdünnt und unter Kühlung allmählich mit 1 Th. Aluminiumchlorid versetzt. Das Gemisch bleibt einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wird zum Schluss etwa eine Stunde auf  $30^{\circ}$ — $40^{\circ}$  erwärmt. Man giesst den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzt den Rückstand vorsichtig mit Wasser und krystallisirt die ausgeschiedene, anfangs ölige, aber bald erstarrende Masse 1—2 mal aus siedendem Alkohol um. Glänzende, weisse Prismen, die bei  $82^{\circ}$ — $83^{\circ}$  schmelzen. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, mässig in kaltem Alkohol, schwer in Ligroïn.

Ausbeute: 80—85 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}OS$ .

Procente: C 74.38, H 5.79, S 13.22.

Gef. » » 74.59, » 6.03, » 13.02.

Stereoisomere Oxime des Sulfäthylbenzophenons.

Digerirt man gleiche Gewichtstheile Keton und salzsaures Hydroxylamin mit der 2— $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Kali in wässrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so ist je nach den angewandten Mengen die Oximierung in 1—2 Tagen vollendet. Giesst man die Lösung in Wasser und säuert mit Essigsäure an oder leitet Kohlensäure ein, so scheidet sich die gesammte Masse des Oxims als krystallinischer, weisser Niederschlag aus, der unscharf zwischen  $110^{\circ}$ — $115^{\circ}$  schmilzt, manchmal auch bereits unter  $100^{\circ}$  sich zu verflüssigen beginnt. Dieses Product stellt ein Gemisch zweier isomerer Oxime dar, deren Bildung bei einem unsymmetrisch substituirten Benzophenon zu erwarten war.

Zur Trennung der beiden Isomeren kann man das Hantzschsche Verfahren benutzen, d. h. durch Wasser aus eisessigsaurer Lösung fractionirt fällen; besser ist es jedoch, zuvor eine annähernde Scheidung auf Grund der verschiedenen Acidität der beiden Oxime herbeizuführen. V. Meyer<sup>1)</sup> hat in mehreren Fällen beobachtet, dass von zwei stereochemisch isomeren Oximen sich das höher schmelzende aus seiner alkalischen Lösung durch viel Wasser vollständig ausfällen lässt, während das niedriger schmelzende sich erst auf Zusatz von Säure abscheidet, also stärker sauren Charakter be-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 264, 116.

sitzt. Ein ähnlicher, nur nicht so scharf ausgeprägter Unterschied besteht bei den Oximen des Sulfäthylbenzophenons. Beide Körper sind auffallend schwach sauer, werden von wässrigem Alkali nur spurenweise aufgenommen, und werden beide aus einer alkoholisch-wässrigen Lösung, die viel überschüssiges Alkali enthält, durch Wasser vollständig ausgefällt, doch bedarf das höher schmelzende Oxim hierzu einer geringeren Quantität Wasser als das isomere, ist also die schwächere Säure von den beiden.

Am besten verfährt man zur Trennung folgendermaassen: Zu der ursprünglichen, alkoholisch-alkalischen Lösung der Oxime setzt man nach dem völligen Erkalten so viel Wasser hinzu, bis die Ausscheidung feiner Nadeln beginnt. Man lässt darauf 5—10 Minuten stehen, filtrirt den in dieser Zeit entstandenen starken Niederschlag ab und fällt aus dem Filtrat den Rest des Oxims durch Zusatz von mehr Wasser oder Essigsäure. Die erste Fraction besteht zum weitaus grössten Theil aus dem hochschmelzenden Isomeren. Ganz rein erhält man diese Verbindung durch wiederholtes Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem Essigester in Gestalt von derben, kurzen, glasglänzenden Prismen, die bei 133°—134° schmelzen. Die zweite Fraction löst man in kaltem Eisessig, fällt durch Wasser zunächst etwa den vierten Theil der Substanz aus, wodurch der Rest des hochschmelzenden Oxims beseitigt wird, dann die Hauptmenge, die allerletzten Ausscheidungen sind gewöhnlich wieder weniger rein. Wenn nöthig, wird die Hauptmenge noch einmal in gleicher Weise behandelt. Auch durch fractionirte Fällung mit Kohlensäure kann man das niedrig schmelzende Oxim leicht rein gewinnen. Es krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 94° erweichen und bei 96° geschmolzen sind.

Unter den angegebenen Bedingungen entsteht von dem niedrig schmelzenden Oxim etwa  $1\frac{1}{2}$ —2 mal so viel als von dem hoch schmelzenden. Salzsäures Hydroxylamin wirkt auf dem Wasserbade in alkoholischer Lösung nur wenig auf das Keton ein, bei höherer Temperatur — 120°—140° — im Rohr entstehen neben den Oximen deren Umlagerungsproducte.

a) bei 116°—122° schmelzendes Gemisch, b) Oxim 134°, c) Oxim 96°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}NOS$ .

Procente: N 5.45, S 12.45.

Gef. " " a) 5.49, b) 5.38, c) 5.49, " a) 11.70.

Beide Oxime sind in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Ligroïns leicht löslich, und zwar das Oxim (96°) in noch höherem Maasse als das Isomere.

In Bezug auf ihre Beständigkeit besteht kein grosser Unterschied zwischen den beiden Verbindungen. Löst man das Oxim (134°) in Aether auf und leitet getrocknetes Salzsäuregas ein, so scheidet sich

sein Chlorhydrat sofort in hübschen Krystallen aus, die mit Soda das reine Ausgangsmaterial zurückliefern. Aus einer ätherischen Lösung des niedrig schmelzenden Oxims sondert sich beim Einleiten des Salzsäuregases zunächst ein grünliches Oel ab, das nach kurzem Stehen zu concentrisch gruppirten, weissen Nadelchen erstarrt. Diese sind das Chlorhydrat des *n*-Oxims, denn sie geben mit Soda ein Oxim, das bei 94° erweicht und bei 98° klar geschmolzen ist.

Eine theilweise Umlagerung erleiden jedoch beide Oxime, wenn man sie mehrere Stunden mit Alkohol oder Essigester im Rohr auf 100° erhitzt. Gleichgültig von welchem Oxim man ausgegangen ist, erhält man ein Gemisch, das ungefähr von 95°—118° schmilzt und durch fractionirte Fällung in *h*- und *n*-Oxim zerlegt werden kann.

Auch wenn das Oxim (134°) stundenlang in alkoholisch-alkalischer Lösung auf dem Wasserbade gekocht wird, verwandelt es sich zum Theil in das Isomere; das Oxim (96°) bleibt dagegen bei der gleichen Behandlung unverändert.

Sind die Oxime nicht völlig rein, so zersetzen sie sich beim Aufbewahren leicht unter Entwicklung von salpetriger Säure, besonders rasch, wenn sie sich im Exsiccator oder einem anderen geschlossenen Gefäss befinden, weit langsamer an freier Luft.

#### Acetylverbindungen der beiden Oxime.

Verreibt man die fein gepulverten Oxime in der Kälte mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so gehen sie unter gelinder Erwärmung in Lösung. Wenige Minuten darauf beginnt, wenn das *h*-Oxim angewandt war, die Ausscheidung derber, glänzender Prismen, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den constanten Schmp. 99°—100° zeigen. Aus der Lösung des *n*-Oxims krystallisiren langsamer feine Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 58°—60° schmelzen, doch bleibt gewöhnlich eine geringe Trübung zurück. Kocht man das Oxim (96°) einen Augenblick mit Essigsäureanhydrid auf, so erhält man beim Verdunsten der Lösung ein Gemisch derber Prismen und feiner Nadeln, die durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol annähernd getrennt werden können und sehr wahrscheinlich ein Gemisch beider Acetate darstellen.

a) Acetat (100°), b) Acetat (58°—60°).

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{17}NO_2S$ .

Procente: N 4.68.

Gef. » » a) 4.96, b) 4.88.

#### Beckmann'sche Umlagerung des Oxims (134°)

Die Configuration der isomeren Oxime wurde nach der Hantzsch'schen Methode bestimmt.

1 g Oxim (134°) wurde in absolutem Aether gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser so lange mit Phosphorpentachlorid versetzt,

als sich dieses noch löste. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser mehrfach durchgeschüttelt, darauf verdunstet. Es hinterblieb ein gelblicher, krystallinischer Körper, der aus heissem Alkohol in schnee-weißen, atlasglänzenden, bei 158° schmelzenden Blättchen erhalten wurde. Aus siedendem Benzol krystallisiert die Verbindung in seideglänzenden, feinen Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigester, mässig in Aether, schwer in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

Eine Stickstoffbestimmung bewies, dass die Substanz isomer mit dem ursprünglichen Oxim ist.

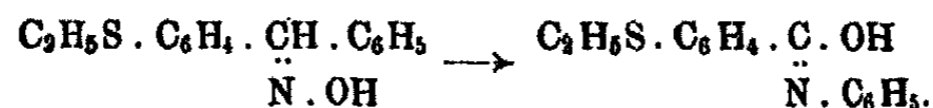
Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}NO_2$ .

Procento: N 5.45.

Gef. » » 5.53.

Zur Spaltung wurde die Verbindung mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure etwa 4 Stunden auf 150–160° erhitzt. Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit dicht mit breiten Nadeln erfüllt, die in Aether aufgenommen wurden. Die saure Flüssigkeit wurde mehrfach mit Aether ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Auszüge verdunstet, der krystallinische Rückstand in verdünnter Soda gelöst, durch Salzsäure wieder ausgefällt und aus Alkohol wieder umkrystallisiert. Schmelzpunkt (146°), Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse und Schwefelgehalt, der qualitativ nachgewiesen wurde, erwiesen, dass die Substanz identisch war mit der weiter unten beschriebenen, auf anderem Wege erhaltenen Sulfäthylbenzoësäure,  $C_2H_5S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Von Benzoësäure war keine Spur entstanden. Die saure Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, der krystallinische Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt, alkalisch gemacht und gleichfalls mehrfach mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten hinterblieb ein Oel, welches die charakteristischen Reactionen des Anilins besass und mit Essigsäureanhydrid einen Körper von den Eigenschaften des Acetanilids lieferte.

Das Umlagerungsproduct des Oxims (134°) ist somit das Anilid der Sulfäthylbenzoësäure und daraus folgt nach Hantzsch, dass jenem Oxim die Configuration eines Antisulfäthylbenzophenonoxims zukommt:



Beckmann'sche Umlagerung des Oxims (96°).

Die Umlagerung des niedrig schmelzenden Oxims wurde in genau der gleichen Weise durchgeführt und lieferte einen Körper, der dem Sulfäthylbenzanilid äusserst ähnlich ist, nur sind die Blättchen aus



Alkohol, und ebenso die Nadeln aus Benzol derber ausgebildet, und der Schmelzpunkt der Substanz liegt  $13^{\circ}$  tiefer, bei  $145^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}NOS$ .

Procente: N 5.45.

Gef. » » 5.60.

Die Spaltung mit Salzsäure verlief leider weniger glatt als bei dem isomeren Körper, doch konnten in der oben angegebenen Weise Benzoesäure und eine ölige schwefelhaltige Base isolirt werden, die mit Chlorkalk keine Spur von Violetfärbung gab. Da die geringe Menge des Oeles eine Reinigung nicht zulies, wurde die Base in ihr Acetylderivat verwandelt, und dieses mehrfach aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt. Auf diese Weise wurden schliesslich glänzende Nadeln erhalten, die bei  $108^{\circ}$ – $110^{\circ}$  schmolzen. Ob dieser Schmelzpunkt ganz richtig ist, bleibt fraglich, da weiteres Umkrystallisiren, um seine Constanz zu prüfen, nicht möglich war.

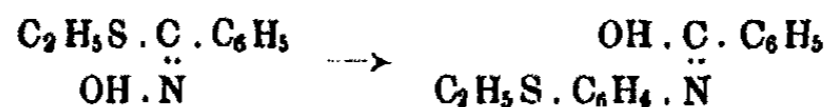
Der gefundene Stickstoffgehalt stimmte zur Formel eines Acetyl-sulfäthylanilins,  $C_2H_5S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5O$ ; der Schwefelgehalt wurde qualitativ nachgewiesen.

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

Procente: N 7.22.

Gef. » » 7.45.

Nach diesen Ergebnissen ist das Umlagerungsproduct vom Schmelzpunkt  $145^{\circ}$  als das Sulfäthylanilid der Benzoesäure, das Oxim ( $96^{\circ}$ ) als Syn-sulfäthylbenzophenonoxim aufzufassen:



Das gleiche Umlagerungsproduct ( $145^{\circ}$ ) entsteht auch neben Oxim, wenn man das Sulfäthylbenzophenon mit salzsaurem Hydroxylamin im Rohr einige Stunden auf  $120^{\circ}$  erhitzt. Der Körper wurde ausser durch seinen Schmelzpunkt und seine Krystallform durch eine Stickstoffbestimmung identificirt.

Ber. für  $C_{15}H_{15}NOS$ .

Procente: N 5.45.

Gef. » » 5.57.

Sulfäthylacetophenon,  $C_2H_5S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ .

Die Condensation des Thiophenoläthers mit Acetylchlorid wird in derselben Weise durchgeführt wie die mit Benzoylchlorid, nur muss man für starke Verdünnung durch Schwefelkohlenstoff sorgen und darf das Aluminiumchlorid nur langsam eintragen, da sonst das Reactionsproduct stark verharzt. Die mit Wasser abgeschiedene feste Substanz, krystallisirt man mehrfach aus warmem Ligroïn nm. Atlasglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $43^{\circ}.5$ . In allen organischen

Lösungsmitteln leicht löslich, nur in kaltem Ligroin etwas weniger. Besitzt den charakteristischen süßlichen Geruch des Acetophenons.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}OS$ .

Procente: S 17.78.  
Gef. » » 18.30.

#### Oxim.

In stark alkalischer Lösung wird das Keton durch Hydroxylamin rasch in sein Oxim verwandelt, das im Gegensatz zu den Oximen der entsprechenden Benzophenonverbindung in verdünnten wässrigen Alkalien leicht löslich ist. Wie bei allen bisher untersuchten Acetophenonen entsteht nur ein Oxim. Aus siedendem Ligroin krystallisirt die Verbindung in langen, dünnen Nadeln, die bei  $91^{\circ}$  schmelzen.

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

Procento: N 7.18.  
Gef. » » 7.13.

#### Thiophenoläther und Harnstoffchlorid.

Auch die Gattermann'sche<sup>1)</sup> Methode der Synthese organischer Säuren mittels Harnstoffchlorid lässt sich auf die Thiophenoläther anwenden. Man verdünnt ein äquimoleculares Gemisch von Thiophenoläther und frisch bereitetem Harnstoffchlorid mit der  $1\frac{1}{2}$ —2 fachen Menge Schwefelkohlenstoff und setzt unter guter Kühlung die dem angewandten Thiophenoläther gleiche Menge Aluminiumchlorid langsam hinzu, lässt über Nacht stehen, erwärmt eine Stunde auf  $30^{\circ}$  bis  $40^{\circ}$ , giesst den Schwefelkohlenstoff ab und versetzt den Rückstand mit Wasser. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man den Körper in glänzenden, breiten Nadeln, die bei  $169^{\circ}$  bis  $170^{\circ}$  schmelzen und leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aether sind, schwer in Benzol. Die Verbindung ist das Amid der Sulfäthylbenzoësäure,  $C_2H_5S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ .

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}NOS$ .

Procento: N 7.73.  
Gef. » » 8.18.

#### Sulfäthylbenzoësäure, $C_2H_5S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird das Amid langsam verseift. Nach Beendigung der Ammoniakentwicklung dampft man zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, fällt mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Die Säure krystallisirt gleichfalls in breiten, flachen Nadeln und schmilzt bei  $146^{\circ}$ . Sie ist leicht

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 244, 50.

löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, etwas weniger in Benzol, sehr schwer in Ligroin. Wie schon bemerkt, ist sie identisch mit der Säure, die man bei der Spaltung des Umlagerungsproductes des hochschmelzenden Sulfäthylbenzophenonoxims erhält.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}O_2S$ .

Procente: S 17.58.

Gef. » » 17.40.

#### Thiophenoläther und Phenylsenföl.

Das Verhalten der Thiophenoläther gegen Senföle bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entspricht gleichfalls den Beobachtungen, die Gattermann<sup>1)</sup> vor einiger Zeit an den Aethern der Phenole gemacht hat. Lässt man auf ein Gemisch gleicher Moleküle Thiophenoläther und Phenylsenföl in Schwefelkohlenstofflösung Aluminiumchlorid in der üblichen Weise einwirken, so erhält man das Thioanilid der Sulfäthylbenzoesäure,  $C_2H_5S \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NHC_6H_5$ . Goldgelbe, glänzende Blättchen, die sich in kaltem Alkohol und Ligroin schwer lösen, leicht in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt  $140^{\circ}$ — $141^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}NS_2$ .

Procente N 5.16, S 23.44.

Gef. » » 5.41, » 23.30.

#### Oxydationsproduct.

Um den Körper als Thioanilid zu charakterisiren, wurde er nach der Methode von Jacobson<sup>2)</sup> mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung oxydirt. Die Lösung der Verbindung in wenig alkoholischem Alkali wird stark mit Wasser verdünnt und darauf in der Kälte mit einer 20 procentigen Lösung von Ferricyankalium versetzt; auf je 1 g Substanz 12 ccm der Lösung. Nach 24 stündigem Stehen wird der Niederschlag filtrirt und mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung löst man das Rohproduct in wenig Alkohol, setzt einige Tropfen Natronlauge hinzu und versetzt mit Wasser. Das Oxydationsproduct scheidet sich alsdann in weissen Flocken aus, während unverändertes Thioanilid durch das Alkali in Lösung gehalten wird. Ganz rein erhält man die neue Verbindung durch Krystallisation aus Alkohol in Gestalt weisser Nadelchen vom Schmelzpunkt  $101^{\circ}$ — $102^{\circ}$ . In organischen Lösungsmitteln ist die Substanz leicht löslich; aus heissem Ligroin erhält man sie in hübschen, concentrisch gruppirten Nadeln. Dass das erwartete Sulfäthylbenzylamidophenylmercaptan,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3528.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 1067.

$C_2H_5S \cdot C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown N \end{array} C_6H_5$ , vorlag, wurde durch eine Stickstoffbestimmung erwiesen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}NS_2$ .

Procante: N 5.17.

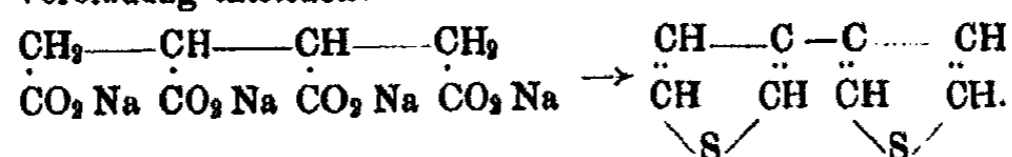
Gef. » « 5.43.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 330. K. Auwers und Titus V. Bredt: Ueber Dithienyle.

(Eingegangen am 25. Juni).

Wie aus bernsteinsaurem Natrium nach der Volhard-Erdmann'schen Reaction Thiophen gewonnen wird, so sollte aus den früher<sup>1)</sup> beschriebenen Butantetracarbonsäuren, die man als Di-Bernsteinsäuren auffassen kann, ein Di-Thiophen und zwar die  $\beta\beta$ -Verbindung entstehen:



$\beta\beta$ -Dithienyl.

Der Versuch wurde zuerst mit dem Natriumsalz der Butantetracarbonsäure vom Schmp.  $189^\circ$  genau nach Erdmann's<sup>2)</sup> Vorschrift für die Thiophendarstellung ausgeführt. Nach mässigem Erhitzen begann sich das Gemisch von Natriumsalz und Dreifachschwefelphosphor zu bräunen, und bald darauf pflanzte sich unter lebhafter Entwicklung von Gasen und weissen Dämpfen die Reaction durch die ganze Masse fort. Gleichzeitig sublimirten in den Hals der Retorte glänzende, dünne Blättchen von ziemlich bedeutender Grösse, während sich in den vorgelegten Kühlröhren eine gelbe, harzige Masse absetzte. Nachdem durch kurzes Erwärmen die Reaction zu Ende geführt war, wurde die Retorte zerschlagen, der kohlige Rückstand entfernt und die gesammten Destillationsproducte mit Wasserdampf behandelt. Hierbei ging das entstandene Dithienyl in Form von weissen Krystallblättchen über, daneben eine geringere Menge eines gelben Körpers. Das Destillat wurde filtrirt; aus dem Filtrate konnten durch Aether nur Spuren der Thiophenverbindung gewonnen werden. Mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Ligroin, das die gelbe Verunreinigung schwerer aufnimmt als das Dithienyl, führte zu dem reinen Körper.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1114.

<sup>2)</sup> Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate, S. 48.

Die Ausbeute war schlecht, denn 10 g Säure lieferten im besten Falle nur etwa 0.7 g Dithienyl, d. h. 10 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_8H_6S_2$ .

Procente: S 38.55.

Gef. » » 38.62.

Kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung in Benzollösung<sup>1)</sup>.

g-Benzol	g-Substanz	Beobacht. Erniedrigung	g Subst. auf 100 g Benzol	Gef. Mol.-Gew.
10	0.0160	0.051	0.16	154
»	0.0440	0.125	0.44	173
»	0.0715	0.215	0.72	168
»	0.0750	0.232	0.75	158
»	0.1280	0.385	1.28	163

Theorie 166.

Die bei der Moleculargewichtsbestimmung gefundenen Zahlen stimmen gut mit dem theoretischen Werth 166 überein, das Dithienyl zeigt also nicht die Anomalien, welche man beim Thiophen in Benzollösung beobachtet hat<sup>2)</sup>.

Das  $\beta\beta$ -Dithienyl krystallisirt in weissen, atlasglänzenden Blättchen, die constant bei  $132^\circ$  schmelzen und bläuliche Fluorescenz besitzen. Der Geruch erinnert gleichzeitig an Naphtalin und gewisse Schwefelverbindungen. Es ist leicht löslich in kaltem Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, etwas weniger in Essigester und Aceton, mässig löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Eisessig und Ligroin; die beiden letzten Lösungsmittel eignen sich am besten zum Umkrystallisiren der Substanz.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit leuchtend gelber Farbe und wird durch Wasserzusatz anscheinend unverändert wieder ausgefällt. Mit Isatin und Schwefelsäure tritt in der Wärme eine wenig charakteristische grüne Färbung ein, die bei andauerndem Erhitzen in ein unscheinbares Bräunlichviolet übergeht.

Auf dem Wasserbade verdampft die Substanz rasch; mit Wasserdampf ist sie sehr leicht flüchtig.

Aus der hochschmelzenden Butantetracarbonsäure ( $236^\circ$ ) wird dasselbe Dithienyl in analoger Weise und ungefähr gleicher Ausbeute gewonnen.

#### Tetrabrom- $\beta\beta$ -dithienyl.

Versetzt man eine verdünnte Lösung des  $\beta\beta$ -Dithienyls in Eisessig in der Kälte tropfenweise mit einer Auflösung von Brom in Eisessig, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet, so

<sup>1)</sup> Ausgeführt von Hrn. H. Phul.

<sup>2)</sup> van Bijlert, Zeitschr. f. physikal. Chem. 8, 343.

scheidet sich beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser ein farbloses, intensiv riechendes, bromhaltiges Oel aus. Die Menge des verbrauchten Broms lässt schliessen, dass in ihm ein Dibromderivat des Dithienyls vorliegt. Auf eine Reinigung und nähere Untersuchung des Körpers musste wegen Substanzmangels verzichtet werden.

Fügt man die Bromlösung zu einer erwärmten essigsauren Lösung des Dithienyls, so bewirken schon die ersten Tropfen die Ausscheidung kleiner Nadeln, deren Menge bei weiterem Bromzusatz rasch zunimmt. Man trägt 8—10 Atome Brom auf ein Molekül Dithienyl ein, erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, filtrirt nach dem Erkalten den ausgeschiedenen Krystallbrei ab und krystallisirt aus Eisessig um. So erhält man die Verbindung in glänzenden, weissen Nadeln, die constant bei  $137^{\circ}$ — $138^{\circ}$  schmelzen.

Eine Brombestimmung ergab, dass der Körper ein Tetrabromderivat des Dithienyls ist.

Analyse: Ber. für  $C_8H_2Br_4S_2$ .

Procente: Br 66.39.

Gef. » » 66.59.

Das Tetrabrom- $\beta,\beta'$ -dithienyl giebt weder mit concentrirter Schwefelsäure allein, noch unter Zusatz von Isatin irgend welche Farbreaction. Es ist leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol und mässig in heissem Eisessig.

#### Hexabrom- $\beta\beta$ -dithienyl.

In verdünnter essigsaurer Lösung kann das Tetrabromdithienyl mit überschüssigem Brom stundenlang auf dem Wasserbade digerirt oder auch über freier Flamme gekocht werden, ohne sich zu verändern. Wendet man dagegen sehr concentrirte Lösungen an, so erhält man bei andauerndem Erhitzen ein höher schmelzendes Product. Augenblicklich vollzieht sich die Umwandlung unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung, wenn man das Tetrabromderivat direct mit einigen Tropfen Brom übergiesst. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Broms bleibt eine bräunlichgelbe Krystallmasse zurück, die man mit Alkohol auskocht und darauf aus siedendem Eisessig oder Benzol umkrystallisirt.

Der Körper scheidet sich in kurzen, derben Prismen aus, die bei  $183^{\circ}$  schmelzen. Er stellt das Endproduct der Bromirung, das Hexabromdithienyl, dar.

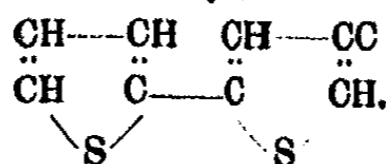
Analyse: Ber. für  $C_8Br_6S_2$ .

Procente: Br 75.00.

Gef. » » 75.28.

Die neue Verbindung ist mässig löslich in Aether, schwer in Eisessig und so gut wie unlöslich in siedendem Alkohol.

Als wir unsere Arbeit begannen, war bereits ein Dithienyl bekannt, welches Nahnsen<sup>1)</sup> beim Durchleiten von Thiophen durch eine rothglühende Röhre erhalten hatte. Diese Substanz schmilzt nach der Angabe des Entdeckers bei 83°, liefert ein Hexabromderivat vom Schmelzpunkt 255° und giebt mit Isatin und Schwefelsäure eine violetblaue Färbung. Da hiernach das Nahnsen'sche Product bestimmt verschieden erschien von unserem Dithienyl, so vermutheten wir in ihm das isomere *aa*-Dithienyl,



Diese Annahme wurde jedoch erschüttert, als vor Kurzem Töhl<sup>2)</sup> ein drittes Dithienyl beschrieb, welches bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Thiophen entsteht. Der niedrige Schmelzpunkt dieser Verbindung — 33° — unterschied sie von den beiden anderen Dithienylen, andererseits jedoch wies das neue Dithienyl grosse Aehnlichkeiten mit dem Nahnsen'schen Präparat auf, da es dieselbe Farbreaction mit Isatin gab, den gleichen Siedepunkt — 260° — besass, und auch der Schmelzpunkt seines Hexabromderivates mit dem des Nahnsen'schen Hexabromdithienyls fast übereinstimmte, 257° statt 255°.

Wenn nun auch der Theorie nach ein drittes Dithienyl, ein *αβ*-Derivat, möglich ist, so erschien doch die ausschliessliche oder überwiegende Bildung einer derartigen Substanz bei einer der beiden angegebenen Reactionen ziemlich unwahrscheinlich; näher lag die Vermuthung, dass das Nahnsen'sche Dithienyl kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch der beiden anderen Isomeren gewesen sei. Da Hr. Prof. Töhl die Prüfung dieser Frage nicht beabsichtigte, haben wir sie unternommen. Hierbei sind wir von Hrn. Prof. Töhl in liebenswürdiger Weise durch Ueberlassung einiger Gramme seines Dithienyls unterstützt worden, wofür wir besten Dank sagen. Eine kleine Probe, die wir uns selbst nach der Töhl'schen Vorschrift bereiteten, stimmte in allen Eigenschaften mit jenem Präparate überein.

Um zunächst das Töhl'sche Dithienyl mit der *ββ*-Verbindung noch weiter vergleichen zu können, wurde die Reihe seiner Bromsubstitutionsproducte vervollständigt.

#### Dibromderivat des Töhl'schen Dithienyls.

Beim langsamem Eintropfen einer essigsauren Bromlösung in eine verdünnte, kalte Lösung des Töhl'schen Dithienyls in Eisessig scheiden sich reichlich Blättchen aus, wobei die Flüssigkeit sich meist vorübergehend intensiv grün färbt. Sobald die Farbe des Broms auf-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 789, 2197    <sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 665.

tritt, unterbricht man die Operation, filtrirt und krystallisirt den Körper aus heissem Eisessig oder siedendem Alkohol um. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man die Verbindung in besonders schönen, grossen, perlmutterglänzenden, dünnen Platten, die bei  $142^{\circ}$ — $143^{\circ}$  schmelzen.

Der Körper ist ein Dibromdithienyl.

Analyse: Ber. für  $C_8H_4Br_2S_2$ .

Procente: Br 49.38.

Gef. » » 49.33.

In Alkohol ist die Verbindung auch in der Hitze schwer löslich, ziemlich reichlich wird sie von heissem Eisessig und warmem Aether aufgenommen; in Benzol ist sie sehr leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz bei gelindem Erwärmen mit grüner Farbe, die bei stärkerem Erhitzen in Blau übergeht. Mit Isatin tritt die gleiche Farbreaction ein wie bei der Stammsubstanz.

#### Tetrabromderivat des Töhl'schen Dithienyls.

Lässt man auf das Dibromderivat weiter Brom einwirken, oder behandelt man das Töhl'sche Dithienyl in warmer verdünnter Eisessiglösung mit Brom, so erhält man einen Körper, der in Aussehen und Schmelzpunkt sehr an das Tetrabromderivat des  $\beta\beta$ -Dithienyls erinnert, denn er krystallisirt in glänzenden Nadeln, die bei  $139^{\circ}$  bis  $140^{\circ}$  schmelzen. In ihm liegt das Tetrabromsubstitutionsproduct vor.

Analyse: Ber. für  $C_8H_2Br_4S_2$ .

Procente: Br 66.39.

Gef. » » 66.53.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers sind ungefähr die gleichen wie die des Dibromderivates. Eine Farbreaction mit Schwefelsäure und Isatin zeigt die Substanz nicht.

Uebergiesst man die Verbindung mit etwas Brom, so verwandelt sie sich in das von Töhl beschriebene Hexabromderivat, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol in glänzenden Nadeln vom richtigen Schmelzpunkt  $257^{\circ}$  erhalten wurde. In Eisessig ist dieser Körper auch in der Siedehitze nur spurenweise löslich, während die isomere  $\beta\beta$ -Verbindung bequem daraus umkrystallisirt werden kann.

Die Vergleichung der Eigenschaften der beiden Dithienyle, sowie der beschriebenen Bromderivate ergibt unzweideutig die Verschiedenheit beider Verbindungen. Ihre Isomerie wurde schliesslich noch durch eine Bestimmung des Moleculargewichts des Töhl'schen Körpers in Benzollösung festgestellt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ausgeführt von Hrn. H. Phul.



g-Benzol	g-Substanz	Beobacht. Erniedrigung	g-Subst. auf 100 g Benzol	Gef. Mol.-Gew.
10	0.1380	0.412	1.38	164
»	0.3025	0.922	3.03	161
»	0.5640	1.697	5.64	163
»	0.6835	2.029	6.84	165
»	0.8150	2.407	8.15	166

Theorie 166.

Auch das Töhl'sche Dithienyl liefert somit in Benzol wie das Isomere völlig normale kryoskopische Zahlen.

#### Zerlegung des Nahnsen'schen Dithienyls.

Das Dithienyl von Nahnsen wurde durch Leiten von Thiophendämpfen durch eine rothglühende Röhre dargestellt. Die von uns erhaltenen Ausbeuten waren sehr gering, denn 25 g Thiophen lieferten nur wenige Zehntel-Gramme des Condensationsproductes. Der Schmelzpunkt der einzelnen durch Destillation mit Wasserdampf gereinigten Producte lag zwischen 80° und 90°, also in der Nähe des von Nahnsen angegebenen Schmelzpunktes 83°. Zur Zerlegung des vermuteten Gemisches wurde fractionirte Krystallisation und Fällung aus Eisessig angewandt, da in diesem Alkohol sich die  $\beta\beta$ -Verbindung nur schwer, das Töhl'sche Dithienyl aber spielend leicht löst. Bei vier auf einander folgenden Krystallisationen wurden folgende Schmelzpunkte der sich zuerst ausscheidenden Fractionen beobachtet: unscharf bei 100°, 105°–110°, 118°–124°, 127°–128°. Der scharfe Schmelzpunkt dieser letzten Krystallisation liegt dem des reinen  $\beta\beta$ -Dithienyls — 132° — sehr nahe. Um nicht die geringe Substanzmenge völlig zu erschöpfen, wurde von weiterem Umkrystallisiren Abstand genommen und statt dessen das charakteristische Hexabromderivat aus der Fraction 127°–128° dargestellt. Die gewonnene Substanz schied sich aus heissem Eisessig in kurzen Prismen vom Schmelzpunkt 177°–178°, statt 183°, aus und glich in jeder Beziehung dem oben beschriebenen Hexabrom- $\beta\beta$ -dithienyl.

Auch das Verhalten der einzelnen Fractionen beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Isatin war bemerkenswerth. Das ursprüngliche Product 80°–90° zeigte die von Nahnsen beobachtete starke Violett-färbung mit Isatin und Schwefelsäure. Mit steigendem Schmelzpunkt nahm die Intensität der Färbung mehr und mehr ab, und die erwähnte höchstschmelzende Fraction lieferte diese Färbung überhaupt nicht mehr, sondern färbte sich grün, bei andauerndem Erhitzen schwach bräunlichviolett, verhielt sich also auch in dieser Beziehung wie die reine  $\beta\beta$ -Verbindung.

Andererseits gelang es, durch wiederholte fractionirte Fällung der essigsäuren Mutterlaugen mit Wasser eine Reihe von Producten zu erhalten, deren Schmelzpunkte bei ca. 70°, 60°–70°, 50°–65° und

44° - 48° lagen. Dieses letzte Präparat, welches etwa 13° höher schmolz als reines Töhl'sches Dithionyl, zeigte die Löslichkeitsverhältnisse dieser Verbindung, gab mit Isatin und Schwefelsäure eine intensive Violetfärbung und lieferte bei erschöpfender Bromirung ein bei 249° — statt 257° — schmelzendes Bromsubstitutionsproduct, das in heißem Eisessig kaum, leicht in siedendem Benzol löslich war, und daraus in dünnen Nadeln wie das Hexabromderivat des Töhl'schen Dithionyls krystallisirte.

Das Nahnsen'sche Dithionyl ist mithin kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von mindestens zwei isomeren Dithionylen, dem Töhl'schen, welches man wohl als  $\alpha\alpha$ -Dithionyl ansehen darf, und der  $\beta\beta$ -Verbindung. Ob das Product als dritten Bestandtheil vielleicht noch das  $\alpha\beta$ -Derivat enthält, muss dahingestellt bleiben; bei der geringen Substanzmenge, die uns zur Verfügung stand, musste der Versuch, aus den mittleren Fractionen eventuell eine Substanz von constantem Schmelzpunkt zu isoliren, aussichtslos erscheinen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

331. F. Krafft und A. Stern: Ueber das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser. I.  
(Eingegangen am 25. Juni.)

Eine Bearbeitung der Frage nach der Wirkung der Seife bietet nicht unbedeutende experimentelle Schwierigkeiten und ist deshalb auch, trotz ihres theoretischen Interesses und ihrer Wichtigkeit für die Praxis, seit Chevreul's Untersuchungen nie mehr in irgend befriedigender Weise ausgeführt worden, obwohl es an Hypothesen und Einzelbeobachtungen über den Gegenstand zu keiner Zeit gefehlt hat. Der genannten Frage vom Standpunkt des Chemikers aus eine sichere Grundlage zu geben, ist die Aufgabe der vorliegenden Versuche gewesen, die ihren Zweck indessen nur unter genügender Berücksichtigung einiger geschichtlicher Daten zu erfüllen vermögen.

Man betrachtete die Seifen früher geraume Zeit hindurch als directe salzartige Verbindungen der Fette oder Oele, die noch Berthollet als saure Körper auffasste, mit den Alkalien. Mehrfach wurde jedoch beobachtet, dass die Zersetzung der Seifen durch eine Säure nicht zum ursprünglichen Fett oder Oel zurückführt, dabei vielmehr in Alkohol leichter lösliche Producte entstehen, die nun erst vollkommen den Charakter leicht neutralisirbarer Säuren besitzen. Bekanntlich entdeckte Scheele bei der Verseifung des Baumöls mit Bleioxyd den »Oelzucker«. Aufklärung über die Chemie der Fette brachten aber erst Chevreul's zehnjährige Studien, bei deren Ab-

schluss er 1823 in seinen klassischen »Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale« zeigte, dass die Oele und Fette Verbindungen der fetten Säuren mit einem organischen sauerstoffhaltigen Körper sind, meist mit dem Oelzucker oder Glycerin. Obwohl er eine Wasseraufnahme bei der Verseifung hatte feststellen können, nahm er doch, den damaligen Anschauungen gemäss, Fettsäuren und Glycerin als solche in den Fetten an, so dass der vollkommene Sachverhalt erst später durch Berthelot und Wurtz aufgedeckt wurde.

So oft nun jenes Werk Chevreul's auch genannt wird, so wenig scheint man noch mit seiner Arbeitsmethode und seinen Resultaten vertraut zu sein. Die Folge davon aber ist, dass über die in vielfacher Hinsicht so bedeutsame Wirkung der Seife eine klare chemische Vorstellung unseres Wissens kaum irgendwo mehr sich findet. Durch eine Reihe sorgfältiger und theilweise mühsamer Versuche haben wir die Ueberzeugung gewonnen, dass es nicht ganz leicht sein dürfte, den einfachen und klaren Ansichten von Chevreul, Berzelius und Persoz viel wesentlich Neues hinzuzufügen. Freilich fehlte es bisher an einer ordnenden Zusammenstellung jener Anschauungen.

#### Chevreul's Versuche über Fette und Seifen.

Chevreul erhielt beim Behandeln von Natronseifen, die sein eigentliches Ausgangsmaterial für die Untersuchung der Fette und Oele bildeten, mit viel Wasser eine Lösung, und in derselben eine Suspension, bestehend aus zahlreichen feinen glänzenden Schüppchen. Abfiltrirt und getrocknet erschienen dieselben als lockere, perlmutterglänzende Masse, die er »Margarin« nannte und die ein saures Natronsalz der »Margarinsäure« war. Diese schwer lösliche und daher fast vollständig auskrystallisirende »matière nacrée«, die übrigens je nach Umständen auch aus saurem stearinsaurem Natron bestehen konnte, war für Chevreul von wesentlichster Bedeutung als Hilfsmittel zur Abscheidung und mithin zur erstmaligen Entdeckung der in den Fetten enthaltenen festen Säuren (Margarinsäure resp. Palmittinsäure, Stearinsäure) von der daneben vorhandenen flüssigen Oelsäure, deren Natronsalz grösstentheils in der oben genannten wässrigen Lösung verblieb. — Darauf einzugehen, wie derselbe Forscher die verschiedene Löslichkeit der Barytsalze und die Destillation mit Wasserdampf zur Auffindung der gleichfalls vorher unbekanntenen Buttersäure, Baldriansäure, Capronsäure und Caprinsäure ausnutzte, ist hier nicht der Ort.

Es ist aber nun gerade die völlige Unkenntniss des vorerwähnten, von Chevreul mit grösster Sorgfalt ausgearbeiteten und eingehend beschriebenen Trennungsverfahrens der Stearin- und Margarinsäure von der Oelsäure, die neuerdings zu einer irrigen Theorie (Rotondi u. A.) der Seifenwirkung geführt hat.

b  
y  
e  
31  
e  
ü  
w  
k  
h  
31  
c  
r  
e

Im Einzelnen ist nun das Verhalten der fettsauren und ölsauren Alkalien gegen Wasser nach Chevreul das folgende.

Eine Lösung von neutralem stearinsaurem Kali,  $C_{18}H_{35}O_2K$ , in 20 Th. siedenden Wassers liefert nach Zusatz von weiteren 1000 Th. siedenden Wassers und dem Erkalten ein saures Kaliumstearat von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{35}O_2K \cdot C_{18}H_{36}O_2$  (Corps gras, 34); in Lösung verbleiben Kalihydrat und eine fast unmerkliche Spur (*une trace presque insensible*) Stearinsäure. Auch durch eine grössere Menge kalten Wassers wird dem Kaliumstearat Alkali entzogen und es hinterbleibt saures Salz. Neutrales Natriumstearat giebt beim Auflösen in 2—3000 Th. heissen Wassers und Erkaltenlassen das in Wasser unlösliche saure Salz  $C_{18}H_{35}O_2Na \cdot C_{18}H_{36}O_2$  (Corps gras, 53).

Mit weniger Sorgfalt wurde auch das Verhalten der margarinsauren Salze geprüft, wobei sich ergab, dass Kaliumbimargarat beim Behandeln des neutralen Salzes mit einer angemessenen (*convenable*) Wassermenge entsteht, und dass auch Natriumbimargarat durch Auflösen des neutralen Salzes in einer grossen Menge heissen Wassers erhalten wird.

Auch saure ölsaure Salze existiren nach Chevreul, der Kaliumbioleat aus abgewogenen Mengen Oelsäure und Kalihydrat als eine in Wasser sehr schwer lösliche, kaum filtrirbare Substanz erhielt. Ueber die Einwirkung des Wassers auf neutrale Oleate sagt er dagegen ausdrücklich (Corps gras 408): *Das ölsaure Kali ist zerfliesslich, und damit seine Lösung sich spontan zersetze, muss man sehr stark mit Wasser verdünnen und eine ziemlich geraume Zeit einer niedrigen Temperatur aussetzen.* Hieraus ergiebt sich sofort ein bedeutender Unterschied im Verhalten ölsaurer, und demjenigen anderer fettsaurer Alkalien gegen Wasser, und damit auch die Möglichkeit einer Trennung beider, wie sie Chevreul mit so wichtigen Ergebnissen ausführte.

Da nun auf diese praktische Verwendung der sauren Salze das Hauptgewicht gelegt wurde, so ist es begreiflich, dass Chevreul der Frage über die Existenz weiterer saurer Salze nicht näher trat, obwohl ihm eine solche nicht unwahrscheinlich erschien. Wenn man z. B. 1 Th. Kaliumstearat in 100 Th. siedenden Wassers löst, dann erhält man beim Erkalten eine feste Substanz, die aus Kaliumstearat und Kaliumbistearat besteht, indem in Lösung nur wenig mehr als ein Viertel vom Alkali des neutralen Kaliumstearats verbleibt; die empirische Formel der Ausscheidung wäre somit annähernd  $3 C_{18}H_{35}O_2K + C_{18}H_{36}O_2$  (Corps gras, 34).

An einer anderen Stelle seines Werks spricht dagegen Chevreul mit ziemlicher Bestimmtheit von einem *»Viertelsalz«* (l. c. 417 f.): *»Kaliumbistearat verwandelt sich nach wiederholtem Ausziehen mit*

siedendem Wasser in eine bei 72° schmelzende Substanz, die viermal mehr Säure als das neutrale Stearat enthält, so dass also dies Product ein Quadrostearat zu sein scheint, analog dem Kaliumquadroxalat.«

Ueber die Richtung, in welcher das Wasser auf fettsaure Salze einwirkt, lassen somit die Untersuchungen Chevreul's keinen Zweifel: es handelt sich einfach um eine Alkaliabspaltung. Trotzdem ist man neuerdings zu der Ansicht gekommen, dass bei der Einwirkung des Wassers auf die Seifen diese letzteren in saure und basische Salze zerlegt würden, wonach also neben dem alkali-abspaltenden auch ein alkali-anlagernder Prozess stattfände. Man kann nun von vornherein an dieser Anschauung, die etwas ganz Unbewiesenes, nämlich »basische Salze der Alkalien« voraussetzt, Mancherlei aussetzen; da dieselbe aber mehr und mehr in der chemischen Litteratur Aufnahme findet, so lohnt sich wohl eine experimentelle Prüfung derselben. Finden doch wenige Erzeugnisse der chemischen Industrie eine so ausgedehnte und alltägliche Anwendung, wie gerade die Seife.

Die hydrolytische Spaltung reiner fettsaurer Alkalien.

Mit Rücksicht auf jene neueren Widersprüche schien uns nicht sowohl eine Bestätigung, denn an dieser war ja nicht zu zweifeln, als vielmehr eine Verallgemeinerung von Chevreul's wesentlichsten Resultaten durchaus nothwendig zu sein. Hierzu wurde das Natriumpalmitat gewählt, um zugleich einen Ersatz für die bekanntlich noch nicht ganz reinen »margarinsauren« Salze des Genannten zu erhalten.

Das neutrale Natriumpalmitat haben wir nach drei verschiedenen Methoden dargestellt, die zur Gewinnung chemisch reiner Seifen aus reinen Fettsäuren ganz allgemein brauchbar sind.

Man kann die Fettsäure in einer genügenden Menge heisser, mässig concentrirter Natronlauge auflösen, das beim Erkalten ausgeschiedene Salz nöthigenfalls durch calcium- und magnesiumfreie Kochsalzlösung in eine körnige, leicht filtrirbare Form bringen, schliesslich auspressen, trocknen und aus Alkohol oder Weingeist umkrySTALLISIREN.

Man kann ferner z. B. 1 Th. Palmitinsäure mit etwa dem gleichen Gewicht feingepulverter Soda zerreiben, das Gemisch in etwa 50 Th. unter Rückfluss siedenden Alkohols vorsichtig eintragen, zwei bis drei Stunden kochen, heiss filtriren und die hierauf ausgeschiedene Salzmasse auspressen und trocknen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{31}O_2Na$ .

Procente: Na 8.27.

Gef. » » 8.23.

Endlich kann man, wie wir fanden, nicht nur zur Gewinnung neutraler, sondern auch für eine solche von beliebigen sauren Seifen

mit abgewogenen Natriummengen arbeiten: für feinere Versuche der vorteilhafteste Weg. Man löst z. B. 3.59 g Natrium in 480 g Alkohol, fügt zu der heissen Lösung 40 g geschmolzene Palmitinsäure hinzu und digerirt den ausgeschiedenen Salzbrei unter Durchrühren und Umschütteln während einer bis zwei Stunden auf dem Wasserbad, worauf man abkühlen lässt. Das ausgepresste und getrocknete Natriumpalmitat enthielt 8.15 pCt. Na.

Das Verfahren bei der Zersetzung des neutralen Natriumpalmitats durch wechselnde Mengen von Wasser war stets wieder dasselbe. Je 2 g fein zerriebenes Salz wurden in verschiedenen Versuchen mit je der 200-, 300-, 400- bis 900-fachen Menge reinen Wassers aufgeköcht, wobei immer starkes Schäumen eintrat und die Flüssigkeit eine trübe, augenscheinlich äusserst feine Tröpfchen von geschmolzener freier Fettsäure in Suspension haltende Lösung vorstellt, etwa einer mit Wasser sehr stark verdünnten Milch vergleichbar. Beim Erkalten schied sich stets eine mikrokristallinische, perlmutterglänzende Masse aus, die sich je nach der angewandten Wassermenge mehr oder weniger leicht abfiltriren liess, was bisweilen einen oder zwei Tage beanspruchte und nach längerem Stehenlassen der Niederschläge unter zeitweiligem Umschütteln noch am ehesten ohne Verstopfung des Filters und ohne trübes Filtriren gelang.

Analysirt wurden die im Vacuumexsiccator bis zur Constanz getrockneten Salzausscheidungen.

1 Th. Natriumpalmitat wurde aufgeköcht mit:	Natriumgehalt des beim Erkalten ausgeschiedenen Salzes:
200 Th. Wasser	7.01 pCt. Natrium
300 „ „	6.84 „ „
400 „ „	6.60 „ „
450 „ „	6.32 „ „
500 „ „	6.04 „ „
900 „ „	4.20 „ „

Um das Fortschreiten der hydrolytischen Spaltung des palmitinsäuren Natrons in Bezug auf die Mischungsverhältnisse der Producte beurtheilen zu können, folgt die Procentberechnung für die nachstehenden Combinationen:

Formel: $C_{16}H_{31}O_2Na$	$3 C_{16}H_{31}O_2Na + C_{16}H_{32}O_2$
Na 8.27	6.33 pCt.
$C_{16}H_{31}O_2Na \cdot C_{16}H_{32}O_2$	$C_{16}H_{31}O_2Na + 3 C_{16}H_{32}O_2$
Na 4.31	2.20 pCt.

Hieraus ersieht man, dass das neutrale Natriumpalmitat mit etwa der neunhundertfachen Menge Wasser aufgeköcht werden muss, um beim Erkalten das Natriumbipalmitat,  $C_{16}H_{31}O_2Na \cdot C_{16}H_{32}O_2$ , zu bilden; ferner, dass sich bei Anwendung kleinerer Wassermengen saure Seifen von jeder beliebigen Mischung erhalten lassen.

Als ganz besonders wichtig für die Frage nach der Wirkung der Seifen muss der Umstand hervorgehoben werden, dass in den alkalischen Filtraten sämtlicher vorstehend aufgeführter Abscheidungen saurer Seifen der Zusatz von Mineralsäuren niemals eine bemerkenswerthe Fällung oder Trübung von freier Fettsäure hervorbrachte, was doch hätte der Fall sein müssen, wenn den neueren Ansichten gemäss die fettsauren Alkalien in kaum oder nicht lösliche saure und in leichtlösliche basische Salze zerlegt würden.

Beständen die technisch wichtigen Seifen lediglich aus Natriumpalmitat oder Natriumstearat, so würde nach dem Vorausgehenden ihre Wirkung in Gegenwart von kaltem Wasser eine sehr geringe sein, soweit es sich um eine rein chemische Wirkung handelt. Anders aber liegen die Verhältnisse beim Aufkochen oder Erwärmen, z. B. von 1 g Natriumpalmitat mit 900 ccm Wasser. Wie schon erwähnt, resultirt dann eine milchig-trübe, äusserst feine Tröpfchen von geschmolzener freier Fettsäure in Suspension haltende und zugleich stark alkalisch reagirende Lösung; durch Schichten mit etwa 200 ccm Toluol, mit welchem unter öfterem Durchschütteln einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt wird, Abheben des Toluols und Verjagen desselben lässt sich der nahezu kochenden oder auch schon etwas kälteren Seifenlösung reine Palmitinsäure vom Schmp. 62° ohne Mühe entziehen; 1 g Salz lieferte 0.6 g aschenfreier Säure. Während man hiernach in einer kochenden Natriumpalmitatlösung freie Palmitinsäure anzunehmen hat, enthält die nämliche Lösung z. B. von 1 g Natriumpalmitat in 900 ccm heissem Wasser soviel freies Alkali, dass man z. B. bei 95° etwa 15 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalschwefelsäure zuzufügen hat, um die durch eine Spur Phenolphthaleïn hervorgebrachte Rothfärbung zum Verschwinden zu bringen; dabei wird die anfängliche Trübung von freier suspendirter Fettsäure durchaus nicht stärker, dies geschieht vielmehr erst bei weiterem Schwefelsäurezusatz.

Hieraus ergibt sich, dass in einer verdünnten heissen Natriumpalmitatlösung nur noch ein Theil der Palmitinsäure und des Alkalis sich neutralisiren, während ein Theil der Seife durch das Wasser in wasserlösliches Alkali und in nicht lösliche und daher in der Wärme in Form feiner Oeltröpfchen suspendirt bleibende freie Fettsäure gespalten ist; beim Erkalten treten das neutrale Salz und die freie Fettsäure zu einer unlöslichen sauren Seife zusammen, die sich ausscheidet, und nur Alkali bleibt gelöst.

Die Wirkung einer solchen heissen Seifenlösung beruht mithin, je nach Umständen, nicht nur auf ihrem Alkaligehalt, sondern auch auf der Anwesenheit einer ölförmigen Fettsäure, der geschmolzenen Palmitinsäure.

Dem Natriumpalmitat ganz analog verhält sich das Natriumstearat, aus dem man nach Chevreul durch Auflösen in 2000 bis

3000 Th. warmen Wassers und Umkrystallisiren der nach dem Erkalten gebildeten Abscheidung aus Alkohol das Bistearat,  $C_{18}H_{35}O_2Na$  .  $C_{18}H_{35}O_2$ , bekommt; dementsprechend bringt Aufkochen mit kleineren Wassermengen eine weit geringere Alkaliabspaltung hervor:

1 Th. Natriumstearat	Natriumgehalt des beim
wurde aufgeköcht mit:	Erkalten ausgeschiedenen Salzes:
200 Th. Wasser	6.34 und 6.27 pCt. Natrium
300 » »	5.81 » 5.71 » »

Das neutrale Natriumstearat enthält 7.52 pCt., eine saure Seife von der empirischen Formel  $3 C_{18}H_{35}O_2Na + C_{18}H_{35}O_2$  5.74 pCt., und das Bistearat 3.89 pCt. Natrium. Aus den Versuchen sieht man, dass 300 Th. Wasser dem Natriumstearat verhältnissmässig mehr Alkali entziehen, als dem Natriumpalmitat, mithin die Zersetzlichkeit der Alkalisalze in der Fettsäurereihe nach oben hin zunimmt.

#### Das Verhalten von ölsaurem und elaidinsaurem Natron gegen Wasser.

Bereits Chevreul hat darauf hingowiesen, das ölsäure Alkalien sich durch ihre relativ grosse Löslichkeit in Wasser von den margarinsäuren (palmitinsäuren) und stearinsäuren Salzen scharf unterscheiden und benutzte, wie oben erwähnt, diesen Umstand zur Trennung der flüssigen Oelsäure von den festen Fettsäuren.

Reines neutrales ölsaures Natron,  $C_{18}H_{33}O_2Na$ , löst sich kalt in etwa der zehnfachen Wassermenge klar auf, wie man das beim Stearat oder Palmitat erst in der Wärme beobachtet. Während aber die Lösung des Natriumstearats oder Palmitats durch viel heisses Wasser getrübt und dasselbe sichtbar zerlegt wird, bleibt die Lösung des Natriumoleats auf weiteren Wasserzusatz zunächst klar, und erst das zweihundertfache Gewicht Wasser bringt eine ganz minimale Trübung hervor, die aus äusserst feinen Oelsäuretröpfchen bestehen dürfte, auch mit neunhundert Theilen Wasser noch nicht sehr merklich ist, und auf Zusatz von wenig Alkali sofort verschwindet. Ganz anders verhält sich das saure ölsäure Natron,  $C_{18}H_{33}O_2Na . C_{18}H_{34}O_2$ , ein festes Salz, welches beim Eintragen in viel Wasser sofort unter Bildung einer starken milchigen Trübung zergeht, die aus sehr vielen äusserst feinen, aber unter dem Mikroskop sehr deutlich wahrnehmbaren Oelsäuretröpfchen besteht. Während also nach dem Obigen saure fettsäure Alkalien erst durch heisses Wasser sichtbar zerlegt werden, ist dieses beim sauren ölsauren Natron schon bei gewöhnlicher Temperatur der Fall.

Bequemer wie bei den ölsauren Alkalien lässt sich der spaltende Einfluss des Wassers bei den isomeren elaidinsauren Salzen verfolgen. Es liegen auch hier schon kurze Angaben von Boudet



(Ann. Chim. Phys. 50, 391) und von Laurent (ibid. 65, 152) vor, wonach die verdünnte wässrige Lösung von Natriumelaïdat beim Stehen alkalisch wird und sich durch Ausscheidung krystallinischer Schuppen von zweifachsaurem Salz trübt. Der Versuch zeigte uns, dass neutrales Natriumelaïdat,  $C_{18}H_{33}O_2Na$ , beim Aufkochen seiner wässrigen Lösung ungefähr ebenso leicht Zersetzung erleidet, wie das Natriumstearat.

1 Th. Natriumelaïdat	Natriumgehalt des beim
wurde aufgeköcht mit:	Erkalten ausgeschiedenen Salzes:
300 Th. Wasser	5.80 pCt. Natrium
1500 » »	3.24 » »

Da das saure Natriumelaïdat 3.92 pCt. Natrium enthält, geht die Zersetzung mit 1500 Th. Wasser noch über dieses saure Salz hinaus und es entsteht freie Elaïdinsäure; ein Unterschied im Verhalten von deren Seifen und denjenigen der gesättigten Fettsäuren gegenüber dem Wasser ist in keiner Weise wahrzunehmen.

Bereits Chevreul hat die Frage nach der Existenz von einviertel- und dreiviertelsauren fettsauren Salzen aufgeworfen und wir haben uns auch mit derselben beschäftigt; für das Problem der Seifenwirkung ist jene Frage jedoch zunächst wohl ohne Interesse, denn bei allmählicher Steigerung der zersetzenden Wassermenge erhält man aus neutralen Salzen alle nur irgend denkbaren Gemische saurer Seifen.

Wie nun den neutralen fettsauren Salzen durch grosse Mengen Wasser Alkali entzogen und hierdurch saure Seifen gebildet werden, so geben umgekehrt diese letzteren, wie wir oft beobachteten, an absoluten Alkohol, an Aether, Chloroform, Benzol, Toluol etc. sehr leicht freie Fettsäure ab, um ins neutrale Salz überzugehen. Dasselbe hat auch Chevreul schon wahrgenommen; dieser Umstand aber erschwert die Bearbeitung der Frage nach der Individualität saurer fettsaurer Alkalisalze ganz bedeutend. Wir haben indessen bisher keinen Anhaltspunkt zu Gunsten der Existenz anderer, als der zweifachsauren, dem Kaliumbiacetat entsprechenden Salze gewinnen können.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

382. F. Krafft und A. Stern: Ueber das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser. II.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Aus den weiter unten mitgetheilten Versuchen geht mit Sicherheit hervor, dass die heutzutage weit verbreitete Ansicht, es beruhe die Wirkung der Seife auf einer Zerlegung derselben »durch kaltes sowohl wie heisses Wasser in ein leicht lösliches basisches und ein, auch in siedendem Wasser schwer lösliches, saures Salz« (Rotondi u. A.) eine unbegründete ist. Sie ist schon deshalb eine anfechtbare, weil man basische fettsaure Salze der Alkalien gar nicht kennt und solche nur gelegentlich — auf eine a priori unzulässige Analogie mit den basischen Salzen, z. B. des Kalks oder des Bleioxyds, also mehrsauriger Basen, sich berufend — gemuthmasst hat; ausserdem machen unsere schon vorher mitgetheilten Versuche es mindestens wahrscheinlich, dass solche basisch fettsauren Alkalisalze, wenn überhaupt, so doch in verdünnter wässriger Lösung nicht existenzfähig sind. Vor Allem aber haben, wie unten gezeigt werden wird, die Vertreter jener Ansicht die seit Chevreul allbekannte Thatsache, wonach die Gebrauchsseifen ausnahmslos Gemische der Alkalisalze von zwei oder mehreren Fettsäuren sind, nicht in bestimmter Weise berücksichtigt und deshalb die neben freiem Alkali gelöst bleibenden ölsauren Salze kurzweg als basisch fettsaures Alkali angesprochen.

Theorien der Seifenwirkung.

Schon Chevreul sah sich durch eine gelegentliche Beobachtung veranlasst, in ganz klarer Weise seine Ansicht über die Seifenwirkung zu äussern. Er zeigte nämlich, dass für die Verseifung der Fette und Oele eine gewisse Alkalimenge erforderlich ist. Bei Anwendung einer geringeren Quantität Alkali bildet, wie er wahrnahm, das unangegriffene Fett mit der Seife »wenn auch nicht eine chemische Verbindung, so doch eine sehr innige Mischung, die mit Wasser eine Emulsion gibt und nicht mehr die Fähigkeit hat, Stoffe zu beflecken. Eine Emulsion dieser Art entsteht beim Entfetten, wobei die Fettkörper, die man von den Stoffen beseitigt, nicht verseift werden.« (*C'est une émulsion de ce genre qui se produit dans les dégraissages, où les corps gras qu'on sépare des étoffes ne sont pas saponifiés.* Corps gras, p. 376.) Die reinigende Wirkung der Seifen beruht also nach Chevreul wesentlich auf deren Fähigkeit, die Fette zu emulgiren.

Nach Berzelius, für den noch 1828 das oft citirte Werk Chevreul's »die beste und am vollständigsten ausgeführte Untersuchung ist, welche die Chemie aufzuweisen hat,« beruht die Anwendung der Seife zum Waschen auf zwei Umständen, nämlich: »1) auf ihrem

Vermögen, als emulsionsartige Auflösung fette Stoffe vom Zeuge aufzunehmen, die sich dadurch in dem Seifenwasser auflösen, und 2) auf der Leichtigkeit, mit der ihre aufgelösten Salze ihr Alkali fahren lassen.« Das neutrale ölsaure Salz wird bei gewöhnlicher Temperatur noch leichter zersetzt, als die Kohlensäure aus Alkalicarbonaten ausgetrieben wird, und von kaustischen Alkalien, die ein wohlfeileres Waschmaterial wären, unterscheidet es sich vortheilhaft durch die Schonung von Zeugen, Epidermis u. s. w. (Berzelius, Lehrbuch d. Chem., II. Aufl. (1828), III, 438).

Im ersten Bande seines »*Traité théorique et pratique de l'impression des tissus*«, welches Werk Chevreul gewidmet ist, behandelte Persoz 1846 ausführlich die Seifen. Auf Seite 354 sagt er: »Die Seife besitzt die Fähigkeit, viele Körper, die für sich in Wasser unlöslich sind, in diesem Mittel löslich zu machen oder zu suspendiren. Indem die Seife sich in Wasser in basisches Salz und saures Salz zerlegt, verbindet sich derjenige Theil der Fettsäure, der in Berührung mit Fetten oder ähnlichen Substanzen kommt, mit diesen letzteren, versetzt sie in einen Zustand feiner Zertheilung und entfernt dieselben unter Mitwirkung ihres löslichen alkalischen Antheils. Hieraus erklärt es sich, warum man zur Entfernung von Fett- oder Harzflecken von einem Gewebe solche zuerst mit ähnlichen Substanzen behandelt und hierauf successive mit anderen, die sich mehr und mehr davon entfernen und dem Wasser nähern. Will man z. B. einen Theerfleck von Baumwollstoff beseitigen, so reibt man denselben erst mit Oel ein, hierauf bedient man sich einer Seifenlösung und zuletzt einer ganz verdünnten Lauge. Dies Beispiel erklärt auch, warum Harzseifen besser entfetten, als andere Seifen.«

Während so der Praktiker Persoz die Ansichten von Chevreul und Berzelius über einen der alltäglichsten Vorgänge in zutreffender Weise ergänzt, konnte freilich derselbe als Theoretiker sich über die Zerlegung der neutralen Seifen durch Wasser keine klare Ansicht bilden. Auf Seite 363 bemerkt er hierüber: »Dabei entstehen zwei neue Salze, ein unlösliches mit Säureüberschuss, das sich ausscheidet, und ein basisches oder mit einem Basenüberschuss, das in Lösung bleibt«. Einige Zeilen weiter spricht er von einem »sel alcalin«. Man sieht hieraus, dass Persoz eine bestimmte Definition für den gelöst bleibenden Theil der Seife, trotz der Arbeiten Chevreul's, schon nicht mehr geben konnte und denselben daher nur ganz allgemein als »sel basique«, oder als »sel avec excès de base«, oder als »sel alcalin« bezeichnet.

Ueberhaupt wird nun die Erklärung der Chemiker für die Seifenwirkung mehr und mehr zu einer rein chemischen. In der von deutschen Fachgenossen, auf Wöhler's Veranlassung, besorgten V. Auflage von Berzelius Lehrbuch (1848), treten die Ansichten von

Chevreul, Berzelius und Persoz ganz zurück vor einer einseitigen, rein chemischen Interpretation. Auf der grossen Neigung der neutralen fettsauren Alkalien, mit Wasser fein schimmernde Schuppen der zweifachsauren Salze zu bilden, indem zugleich eine schwache Lösung von freiem Alkali mit wenig neutralem Salz entsteht, beruht die Anwendung der Seife zum Waschen; denn hierbei wird das Natron theils frei in der Lösung, so dass es als Lösungsmittel auf die Unreinigkeiten wirkt, theils üben mehrere von diesen die Wirkung einer schwachen Säure aus, so dass sie noch mehr von dem zweifachsauren Salz der fetten Säuren hervorbringen, und theils wirkt der noch unzerstörte Theil von den neutralen Salzen als Lösungsmittel für fette Stoffe. (Bd. 5, S. 329.)

Von der Emulsionsbildung wird gar nicht mehr gesprochen, und über die stets räthselhaften basischen Salze heisst es nur (p. 330): »Die Fällung des neutralen Salzes durch Wasser, wo zweifach saures Salz gebildet wird, macht die Existenz von basischen Salzen mit alkalischer Basis nicht ganz unwahrscheinlich« — wobei freilich übersehen wird, dass nach Chevreul in solchem Falle nur noch Spuren von Fettsäure in Lösung verbleiben.

Schliesslich sei nur noch kurz angeführt, wie ebenfalls nicht frei von Einseitigkeit, Kolbe 1854 sich äussert (vergl. hierzu Org. Chem. II. Aufl. (1880), I, p. 817, wo es fast unverändert heisst): »Die reinigende Wirkung der Seifen ist dem Umstande zu verdanken, dass die fettsauren Alkalisalze in Berührung mit viel Wasser in freies Alkali und ein in Wasser unlösliches, damit einen starken Schaum bildendes saures Salz zerlegt werden. Das Alkali nimmt den fettigen Schmutz der mit Seife behandelten Objecte fort, der Schaum trägt durch Einhüllen dazu bei, ihn mechanisch zu entfernen«.

#### Neuere Bemühungen zum Nachweis der Existenz basischer Seifen.

Aus der gegebenen Auswahl von Ansichten kompetenter Chemiker über die Seifenwirkung ersieht man namentlich, dass vom chemischen Standpunkte aus der dunkelste Punkt in der Frage die Existenz oder Nichtexistenz »basischer Seifen« ist, worunter man solche fettsaure Alkalien zu verstehen haben würde, die etwa dem basischen Bleiacetat analog wären.

Eine Untersuchung über das »Verhalten der Seife beim Waschen« veröffentlichte Fricke in »Dingler's polyt. Journ. 209, 49 (1873)«. Aus einer Talgkernseife die 89.55 pCt. fette Säuren und 10.45 pCt. Natron enthielt, bekam er durch Auslaugen mit etwa dem 6—7fachen Gewichte kalten Wassers einen perlmutterglänzenden, unlöslichen Auslaugerückstand mit 91.36 pCt. fetten Säuren und 8.64 pCt. Natron und einen in Wasser von allen Temperaturen löslichen ex-

tractiven Theil mit 86.51 pCt. fetten Säuren und 13.49 pCt. Natron (diese Zahlen beziehen sich auf den rohen Abdampfrückstand des gelösten Theils).

Hierzu bemerkt Fricke, dem es unbekannt war, dass er nur ein von Chevreul bereits mit grosser Sorgfalt ausgearbeitetes Trennungsverfahren in nicht sehr vollkommener Form wiederholt hatte, l. c. S. 54: »Bei der Einwirkung von viel kaltem Wasser auf die Talgkernseife findet in der That Zersetzung der Seife statt. An ein Zerfallen derselben in saure Salze der Fettsäuren und freies Alkali ist jedoch nicht zu denken; wohl aber ist der unlösliche Theil der Seife saurer, der lösliche basischer, als die ursprüngliche Seife.« Also Trennung in saure und basische Seife; trotz dieser unrichtigen Auffassung hat jedoch Fricke den richtigen Thatbestand nicht übersehen, denn er glaubt vermuthen zu dürfen, dass bei dem Versuch das ölsäure Natron in Lösung gegangen sei (als basisches Salz), während die festen fetten Säuren den unlöslichen Rückstand (als saure Salze) constituiren. Fricke verfolgte jedoch das Thema nicht weit genug, um bis zu den Resultaten Chevreul's zu gelangen.

Während man es nun gewiss Fricke kaum zu einem besonderen Vorwurf machen wollen, dass Chevreul's scharfsinnige Trennungsmethode in Vergessenheit gerathen war, theilweise wohl, weil seither die Aetherlöslichkeit der ölsäuren Salze (die Chevreul 1823 noch nicht kannte) das bequemere und schärfere Hilfsmittel zur Trennung der Oelsäure von den gesättigten Fettsäuren geworden zu sein schien, ist man bei näherem Zusehen genöthigt, über eine spätere Arbeit, die als ausschlaggebend in der Seifenfrage angesehen wird, etwas bestimmter zu urtheilen.

Es ist dies eine Abhandlung von E. Rotondi (Atti della R. Accad. delle scienze di Torino, vol. XIX, p. 146; 1883).

Wir glauben vor Widerspruch ziemlich sicher zu sein, wenn wir annehmen, dass keiner der neueren Autoren, welche diese Mittheilung beifällig citiren, dieselbe im Original gelesen hat. Rotondi greift zunächst die Ansichten von Berzelius an, die nach ihm »aus den Versuchen von Chevreul abgeleitet, sich im Widerspruch mit den Thatsachen befinden.«

Indessen, wie gezeigt wurde, nahmen weder Chevreul noch Berzelius 1828 an, dass, wie Rotondi citirt, »die Verwendung der Seifen beim Reinigen der Gewebe auf der Leichtigkeit beruhe, mit welcher die Neutralseifen sich mit kaltem Wasser in saure Seifen und freies Alkali zersetzen«, was sich vielmehr mit der Auffassung Kolbe's u. A. deckt, welche eine an und für sich richtige Thatsache etwas einseitig verwerthet. Rotondi stellt jedoch auch diese Thatsache in Abrede und versucht nachzuweisen, dass die Seifen durch Wasser in saure und basische Salze zerlegt werden. Zu dem Zweck unterwirft

er eine Lösung von gereinigter Marseiller Seife (aus Olivenöl) der Dialyse in Gegenwart von Wasser, wobei natürlich wieder saure Seife ungelöst zurückbleibt; sowohl in dieser wie auch im dialysirten, stark alkalischen Theil, der vorher auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht wurde, bestimmt er den Natriumgehalt, und zieht ohne Weiteres seine Schlüsse. Vor Allem glaubt er bewiesen zu haben: »Die neutralen Seifen mit Alkali als Basis ( $C_n H_{2n-1} MO_2$ ) werden durch Wasser zerlegt in basische Seifen ( $C_n H_{2n-1} MO_2, OMH$ ), löslich sowohl in kaltem, wie in warmem Wasser, und in saure Seifen ( $C_n H_{2n-1} MO_2 \cdot C_n C_{2n} O_2$ ), die äusserst wenig in heissem und gar nicht in kaltem Wasser löslich sind.« Es ist das der in die neuere Literatur fast allgemein aufgenommene Satz.

Hätte Rotondi nähere Kenntniss von den klassischen Arbeiten Chevreul's gehabt, so würde er leicht haben finden können, dass bei der Behandlung von neutraler Marseiller Seife mit Wasser vorwiegend ölsaures Alkali und freies Alkali in Lösung gehen, während vorwiegend das saure Salz der festen Fettsäure zurückbleibt.

Ganz analoge Thatsachen hatte Chevreul bei der Untersuchung thierischer Fette von ähnlichen Mischungsverhältnissen kennen gelernt und benutzt. Auf's Eingehendste beschreibt derselbe (*Corps gras*, p. 200 ff.) den von ihm eingeschlagenen Weg zur Trennung z. B. der Stearinsäure (resp. Margarinsäure) von der Oelsäure, der wie schon erwähnt (s. o.) darauf beruht, dass die neutralen Alkalisalze bei Behandlung mit dem fünfzigfachen Gewichte Wasser sich abweichend verhalten, indem vorwiegend ölsaures Alkali und freies Alkali in Lösung gehen, während saures stearinsaures Salz ungelöst bleibt.

Der Versuch zeigt nun, was Fricke zwar richtig (für Talgkernseife) vermuthete, aber Rotondi ganz übersah, dass auch die Natronseife des Olivenöls durch Wasser in das saure Salz der festen Fettsäure, das im Rückstand bleibt, und in das neben freiem Alkali in Lösung gehende Oleat (dem etwas feste Fettsäure folgt) zerlegt wird.

Basische fettsaure Salze oder Oleate der Alkalien hat noch Niemand beobachtet, u. A. ist es auch Dechan und Maben (diese Berichte 18, R. 437) nicht gelungen, solche zu isoliren. Bei dem Interesse der Frage haben jedoch auch wir geglaubt, uns durch besondere Versuche von der Nichtexistenz solcher Substanzen, namentlich in Anwesenheit des Wassers, überzeugen zu müssen.

Es entsteht z. B. nur neutrales elaidinsaures Natron, wenn man 3 g Elaidinsäure, in 120 ccm Alkohol gelöst, mit 3 g gepulvertem Natronhydrat digerirt, heiss filtrirt und den anageschiedenen Krystallbrei scharf auspresst und im Vacuum trocknet. Gefunden 7.66 pCt. Na; Ber. für  $C_{18} H_{33} O_2 Na$  7.56 pCt. Na.

Rotondi giebt an: »Bei der Zersetzung der neutralen Seifen durch Wasser wird weder Alkalihydrat, noch Alkalicarbonat frei, wo-

von man sich leicht überzeugen kann, wenn man die basische Seife mit Kochsalz niederschlägt und die Flüssigkeit nach dem Filtriren analysirt. Der folgende Versuch zeigt, dass auch beim Aussalzen stark alkalischer Seifenlösungen keine basischen, sondern nur neutrale Salze ausgeschieden werden (was man auch aus der Praxis weiss).

Zu der aus 2.01 g Oelsäure und 20.25 ccm Normalnatronlauge unter Zusatz von etwas Wasser erhaltenen gelatinösen Masse wurde feingepulvertes, chemisch reines Chlornatrium zugefügt, worauf die Seife sich in festen, leicht filtrirbaren Flocken über der wässrigen Lösung ansammelte. Nach der Filtration und dem Auswaschen mit Kochsalzlösung erforderten die gesammten Filtrate zu ihrer Neutralisation 13.1 ccm Normalsäure. Zieht man diesen Betrag von 20.25 ccm ab, so ergibt sich, dass in dem durch Kochsalz aus der stark alkalischen Lösung ausgefällten ölsauren Natron das Alkali aus 7.15 ccm Normalnatron verblieben war. Es war mithin nur neutrales Salz ausgefällt worden, denn 2.01 g Oelsäure brauchen zur Neutralisation 7.03 ccm Normalnatron. — Bei einem zweiten Versuch mit 2.0 g Oelsäure war in das ausgefällte Oleat das Natron aus 7.05 ccm Natronlauge eingetreten, während die Rechnung 7.00 ccm Normalnatron fordert. Oelsäure war nicht in den Filtraten nachzuweisen.

Ein weiterer Versuch zeigte, wie übrigens zu erwarten war, dass sich Oelsäure durch Normalalkali in Gegenwart von verdünnter Kochsalzlösung scharf titriren lässt, was gleichfalls gegen die Bildung eines in Kochsalzlösung unlöslichen basischen Salzes spricht.

Schliesslich sei nochmals darauf hingewiesen, dass bei Zersetzung z. B. von palmitinsäurem Natron durch 900 Th. Wasser keine irgend bemerkbaren Mengen Palmitinsäure in Lösung verbleiben (wovon wir uns wiederholt, auch durch umständliche quantitative Versuche, überzeugt haben); dieses müsste aber der Fall sein, wenn das Palmitat neben dem unlöslichen sauren auch ein leicht lösliches basisches Salz bildete. Eine zu Gunsten der Existenz basisch fettsaurer oder ölsaurer Alkalien verwerthbare Thatsache ist somit nicht bekannt, denn der Umstand, dass sich ölsaure Alkalien zugleich mit freiem Alkali in Wasser lösen, kann nicht als eine solche Thatsache betrachtet werden.

Wie zutreffend für die physikalische Seite der Frage die schon vom wissenschaftlichen Entdecker der Seife, von Chevreul, über deren Wirkung geäusserte Ansicht gewesen ist, geht auch aus neueren Untersuchungen hervor. Ueber Emulsionsbildung bemerkt namentlich G. Quincke, seine Resultate zusammenfassend (Archiv für Physiologie 1879, 19, 143): »Seifenlösung breitet sich an der Grenzfläche von fetten Oelen mit Wasser oder wässrigen Salzlösungen aus. Durch die Ausbreitung der Seifenlösung entstehen Wirbelbewegungen im Innern des Oels und der umgebenden Flüssigkeit, einzelne Oeltröpfchen werden in die umgebende Flüssigkeit hereingerissen und bilden hier

kleine Oelkugeln. Sehr kleine Mengen Seife genügen, um die Ausbreitungserscheinungen und die dadurch hervorgerufenen Bewegungen der ganzen Oelmasse herbeizuführen. Die Oeltröpfchen sind mit einer dünnen Seifenschicht bekleidet, welche durch Molecularwirkung ihr Zusammenfließen verhindert und die Haltbarkeit der Emulsion wesentlich befördert.

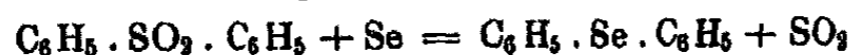
Die Untersuchungen auf diesem Gebiete werden fortgesetzt.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

333. F. Krafft und R. E. Lyons: Ueber Diphenylselenid und einige Derivate desselben.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Nach der bequemen Methode, welche der Eine von uns und W. Vorster vor einigen Monaten<sup>1)</sup> zur Umwandlung des Diphenylsulfons in Diphenylsulfid und Diphenylselenid angegeben haben, stellten wir etwas grössere Mengen beider Körper für weitere Versuche dar. Die Beständigkeit des Diphenylselenids beim Sieden unter gewöhnlichem Druck macht dessen Gewinnung zu einer noch einfacheren und ergiebigeren Operation, als schon angegeben wurde. In Gewichtsverhältnissen entsprechend der Gleichung:



erhitzt man die Materialien, z. B. je 43.6 g Diphenylsulfon und 15.8 g Selen, in einem Destillirkolben während einiger Stunden so stark, dass Schwefeldioxyd entweicht. Hierauf wird langsam abdestillirt, sodass ein in die Dämpfe des übergehenden Diphenylselenids eintauchendes Thermometer nie höher als bis gegen 320° steigt. Dergestalt sammeln sich in der Vorlage etwa 44 g annähernd reines Selenphenyl und das nach zweimaliger Rectification im luftverdünnten Raume nahezu constant übergehende und farblose Product wiegt durchschnittlich etwa 40.5 g; also 87 pCt. der theoretischen Ausbeute, die für 43.6 g Diphenylsulfon sich auf 46.6 g Diphenylselenid berechnet. Eine dem Präparat bisweilen anhaftende schwache Färbung — freies Selen, das beim Destilliren in Form des sich leicht bilden und wieder zersetzenden Diphenyldiselenids (s. u.) übergeht — kann man durch Destilliren mit etwas Kupferpulver entfernen. Die Selenbestimmung, nach dem Verbrennen der Substanz mit Salpetersäure im Rohr bei 240° ausgeführt, ergab 33.68 pCt. Se, während sich für  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se} = 33.90$  pCt. Se berechnen; man fällt, nach dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2813.



Bindampfen des Röhreninhalts mit Salzsäure, zunächst in der Kälte, durch Bisulfidlösung und Salzsäure rothes Selen, das dann beim Erwärmen in die grauschwarze Modification übergeht.

Unter verschiedenen Drucken siedet Phenylselenid wie folgt:

10 mm 159°	16.5 mm 167°	100 mm 219°
14 mm 163°	55 mm 199°	126 mm 227°

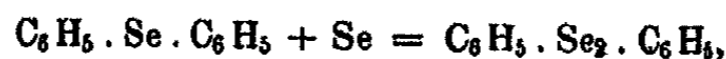
In Betreff seiner übrigen Eigenschaften sei auf die frühere Mittheilung verwiesen, wo auch die grosse Aehnlichkeit mit dem Phenylsulfid hervorgehoben wurde.

Während Salpetersäurehydrat das Selenid bei genügend starkem Erhitzen vollständig verbrennt, löst kaltgehaltene Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 das Phenylselenid, wenn man es vorsichtig zutropfen lässt, unter lebhafter Reaction und unter schwarzbrauner Durchgangsfärbung auf. In Lösung befindet sich dann zweifelsohne das Nitrat des bereits (l. c. 2820) beschriebenen Phenylselenoxyds, denn auf Zusatz von Salzsäure erhält man die feinen glänzenden Nadeln des Phenylselenidchlorids,  $(C_6H_5)_2SeCl_2$ , das bei raschem Erwärmen gegen  $182^\circ$  schmilzt.

#### Diphenyldiselenid, $(C_6H_5)_2Se_2$ .

Durch Erhitzen von Phenylsulfid (1 Mol.) mit Schwefel (1 Atom) erhält man ein Product, aus dessen unter 15 mm zwischen  $185-205^\circ$  siedender Hauptfraction sich Phenylsulfid (Schmp.  $60^\circ$ ) in reichlicher Menge abscheiden lässt (l. c. 2815). Da indessen das unter 15 mm bei  $190-192^\circ$  überdestillirende Phenylsulfid leicht wieder in Phenylsulfid und Schwefel zerfällt, z. B. bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, so pflegt die Umwandlung des angewandten Phenylsulfids ins Disulfid auch nur eine partielle zu sein.

In ganz ähnlicher Weise verwandelt sich nun auch ein wesentlicher Bruchtheil des Phenylselenids beim Erhitzen mit 1 Atom Selen in Phenylselenid:



womit ein bequemer Uebergang vom Phenylselenid zu anderen selenhaltigen Benzolderivaten gegeben ist. Für die Darstellung des Phenylselenids wurden in einem zur Fractionirung unter stark verminderem Druck geeigneten Kolben mit angeschmolzener Vorlage 30 g Phenylselenid und 10 g Selen einen bis zwei Tage bis zum deutlich wahrnehmbaren Aufwallen der Flüssigkeit erwärmt. Fractionirt man hierauf unter einem Druck von 15 mm, dann geht bis etwa  $185^\circ$  das noch unveränderte Phenylselenid ziemlich vollständig über, das Thermometer steigt rasch und was zwischen  $200-220^\circ$ , unter 14 mm grösstentheils bei  $208-210^\circ$  destillirt, ist wesentlich Diphenyldiselenid. Das abgekühlte Destillat erstarrt zu einer orangegelben Krystall-

masse, die man durch Auflösen in viel schwach erwärmtem Alkohol und Einstellen der Lösung in eine Kältemischung umkrystallisirt. Man erhält so grosse, scharfbegrenzte, reingelbe Nadeln, dem Gewichte nach etwa 35 pCt. der theoretischen Ausbeute. Das reine Diphenyldiselenid,  $(C_6H_5)_2Se_2$ , schmilzt bei  $63.5^\circ$  und siedet unter einem Druck von ca. 11 mm bei  $202-203^\circ$ , erleidet jedoch schon bei diesem geringen Druck eine schwache Zersetzung in Phenylselenid und freies Selen.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_5)_2Se_2$

Procents: C 46.15, H 3.21, Se 50.64.

Gef. » » 46.09, » 3.92, » 50.88.

Bei der Darstellung und Reinigung des Diselenids ist namentlich dessen eben erwähnte Zersetzlichkeit zu berücksichtigen. Destillation unter gewöhnlichem Druck spaltet alsbald in Phenylselenid und freies Selen. Destillirt man wiederholt unter 127 mm, so geht das erste Mal alles zwischen etwa  $243-266^\circ$ , bei der zweiten Destillation zwischen  $230-240^\circ$  über, und das dritte Mal zu einem grossen Theil bei  $227-229^\circ$ , also beim Siedepunkt des Monoselenids; im Siedekolben ist eine reichliche Menge des so leicht erkenntlichen Selens verblieben. Auch die alkoholische Lösung des Diselenids zersetzt sich beim längeren Stehenlassen oder beim Eindampfen in gleichem Sinne.

#### Phenylselenhydrat $C_6H_5 \cdot SeH$ .

Bekanntlich wird das Phenyldisulfid  $C_6H_5 \cdot S_2 \cdot C_6H_5$  durch nascirenden Wasserstoff in zwei Moleküle Phenylsulfhydrat gespalten. Sehr leicht gelingt diese Umwandlung auch schon mit ganz geringen Mengen Disulfid, wenn man dasselbe in absolutem Alkohol auflöst und etwa sechs Mal so viel Natrium in dünnen Scheiben einträgt, als sich nach der folgenden Gleichung berechnet:



Den Alkohol destillirt man aus dem Oelbad unter Hindurchleiten eines Kohlendioxidstromes ab und treibt sodann, nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und gleichfalls unter Ausschluss der Luft, das Phenylmercaptan mit Wasserdampf über. Es wird schliesslich in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung rectificirt, wobei man in sehr guter Ausbeute bei  $172^\circ$  siedendes Phenylmercaptan erhält.

Mit Hilfe dieses Verfahrens kann man auch das Phenylidiselenid,  $C_6H_5 \cdot Se_2 \cdot C_6H_5$ , nahezu glatt in das noch unbekanntes Phenylselenhydrat,  $C_6H_5 \cdot SeH$ , überführen. Hierzu wurden 6 g Phenylidiselenid in Alkohol gelöst und in diese Lösung allmählich ohne Kühlung 4.5 g in feine Scheiben zerschnittenes Natrium eingetragen, der Alkohol aus dem Oelbad, in einer Kohlendioxidatmosphäre, abdestillirt, nochmals nach Wasserzusatz zur Verjagung der letzten Alkoholspuren.

erhitzt, endlich mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das ebenfalls leicht mit Wasserdampf flüchtige ölförmige Phenylselenhydrat, stets in einem Kohlendioxydstrome übergetrieben. Durch Abheben des specifisch schweren Oeles, Trocknen über Chlorcalcium und eine Rectification im indifferenten Gasstrome unter gewöhnlichem Druck resultirten 4 g, oder etwa 70 pCt. der theoretischen Ausbeute, Phenylselenhydrat, ungerechnet den im Destillationswasser suspendirt geliebenen, durch Aether ebenfalls leicht isolirbaren Antheil.

Das Phenylselenhydrat,  $C_6H_5 \cdot SeH$ , ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel vom Sdp.  $183^\circ$ ; sein Geruch erscheint minder penetrant und widerlich, als derjenige des bei  $172^\circ$  siedenden Phenylsulfhydrats und erinnert an angebrannten Kautschuk; an der Luft oxydirt sich das Selenhydrat zu Diselenid; von Wasser wird es nur sehr wenig aufgenommen. Das specifische Gewicht des Phenylselenhydrats ergab sich zu  $D_0 = 1.5057$ ;  $D_{15} = 1.4865$ . Mit alkoholischen Silber- und Bleilösungen liefert es gelbrothe, leicht zersetzliche Fällungen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5 \cdot SeH$

Procents: C 45.86, H 3.32, Se 50.32.  
Gef. » » 45.86, » 4.26, » 50.12.

Dichlordiphenylselenid,  $(C_6H_4Cl)_2Se$ , und Dibromdiphenylselenid,  $(C_6H_4Br)_2Se$ .

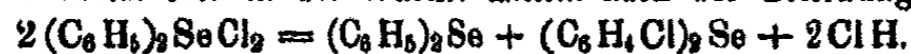
Wie bereits früher angegeben wurde, schmilzt das Diphenylselenidchlorid,  $(C_6H_5)_2SeCl_2$ , je nachdem man es rascher oder langsamer erhitzt, etwas höher oder tiefer als  $180^\circ$ , unter Chlorwasserstoffentwicklung. Um den Verlauf der hierbei stattfindenden Zersetzung festzustellen, wurden 10 g des Selenidchlorids im Einschmelzrohr zunächst während einiger Zeit auf  $140-150^\circ$  und sodann wiederholt auf  $170-180^\circ$  erhitzt, bis beim Oeffnen der Röhre kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Das Product enthält Phenylselenid, welches zwar auch nach mehrmaliger Rectification im luftverdünnten Raume nicht rein erhalten werden konnte, jedoch sehr annähernd den Siedepunkt des Phenylselenids und das specifische Gewicht  $D_{15} = 1.41$  zeigte. Neben dieser Substanz befindet sich im Reactionsproduct noch ein  $20-25^\circ$  höher siedender Körper, der bei der Abkühlung erstarrt und aus welchem sich durch mehrmalige Krystallisation aus schwachem Weingeist glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $95-96^\circ$  isoliren liessen.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_4Cl)_2Se$

Procents: C 47.71, H 2.65.  
Gef. » » 46.61, » 2.88.

Aus der Verbrennung, die mit einer sehr geringen Substanzmenge ausgeführt wurde, und aus den Eigenschaften der Substanz,

welche dem Dichlordiphenylsulfid sehr ähnlich ist, ergibt sich, dass Dichlordiphenylselenid,  $(C_6H_4Cl)_2Se$ , vorlag. Das Selenidchlorid zersetzt sich in der Wärme mithin nach der Gleichung:



Sowohl beim Erhitzen des bereits beschriebenen Diphenylselenidbromids,  $(C_6H_5)_2SeBr_2$ , Schmelz- und Zersetzungstemperatur ca.  $148^\circ$ , wie man es durch Zufließenlassen von Brom zu einer Lösung des Diphenylselenids in Aether oder Schwefelkohlenstoff erhält — wie auch beim Erwärmen auf  $140^\circ$  einer im Einschmelzrohr selbst hergestellten Mischung von 1 Mol. Diphenylselenid mit 4 Br (wobei zunächst wiederum das Selenidbromid entsteht und 2 Br frei bleiben) bekommt man das Dibromdiphenylselenid,  $(C_6H_4Br)_2Se$ . Im einen wie im anderen Falle entweichen beim Öffnen der in ein sehr feines capillares Ende ausgezogenen Röhre Ströme von Bromwasserstoff und der Röhreninhalt geseht zu einer blättrigen Krystallmasse. Durch Umkrystallisiren derselben aus Alkohol gewinnt man farblose glänzende hexagonale Blättchen vom Schmp.  $115.5^\circ$ . Analysirt wurden Präparate von beiden Darstellungen.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_4Br)_2Se$

Procente: C 36.86, H 2.05.

Gef. » » 36.60, 36.64, » 2.40, 2.48.

Während das schwerlösliche orangerothe Selenidbromid,  $(C_6H_5)_2SeBr_2$ , das in der Kälte auch in Anwesenheit von überschüssigem Brom aus Phenylselenid entsteht, ein Mittel zur Unterscheidung und Trennung desselben von dem sehr ähnlichen Phenylsulfid bildet, liegt hier das eigentliche Dibromsubstitutionsproduct des Phenylselenids vor, welches dem bei  $109.5^\circ$  schmelzenden Dibromdiphenylsulfid,  $(C_6H_4Br)_2S$ , in jeder Beziehung ähnlich ist.

#### Ueber Versuche von C. Chabrié zur Synthese aromatischer Selenverbindungen.

Vor wenigen Jahren hat sich C. Chabrié<sup>1)</sup> mit der Darstellung des Phenylselenids und seiner Derivate beschäftigt; die Resultate seiner Versuche, welche er in einer umfangreichen Abhandlung<sup>2)</sup> zusammenstellte, weichen jedoch vollständig von den vorstehend, sowie von den bereits vor einigen Monaten von Krafft und Vorster (l. c.) mitgetheilten Ergebnissen ab. Um Klarheit über diesen Gegenstand zu schaffen, der durch die von uns benutzte neue Methode Jedermann leicht zugänglich ist, sind wir daher zu den folgenden Bemerkungen genöthigt.

1) Das Phenylselenid wird von Chabrié als bernsteingelbes Oel beschrieben, welches unter dem Druck von einigen Millimetern

<sup>1)</sup> Compt. rend. 109, 182 und 568 (1889).

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. (VI), 20, 202—286 (1890).

(«sous une pression de quelques millimètres») bei 227—228° siedet, jedoch auch bei der Vacuumdestillation immer eine gewisse Zersetzung erleiden soll; sein specifisches Gewicht bei 19.6° wird zu 1.450 angegeben. Diese Angaben beziehen sich auf ein noch unreines Präparat. Nach den Beobachtungen von Krafft und Vorster, wie auch nach denen der vorliegenden kleinen Arbeit, ist das Phenylselenid mit der grössten Leichtigkeit aus Sulfobenzid und Selen darstellbar; es bildet eine, auch nach längerem Aufbewahren fast absolut farblose, kaum in recht dicken Schichten schwach gelbstichige Flüssigkeit, die unter 16.5 mm bei 157° siedet, den Siedepunkt 227° dagegen erst unter einem Druck von 126 mm besitzt; vor allem aber siedet das reine Phenylselenid unter solchen Drucken vollkommen unzersetzt und lässt sich selbst unter gewöhnlichem Druck ohne merkliche Zersetzung bei 301—302° in beliebig grossen Quantitäten destilliren. Endlich ist das specifische Gewicht des Phenylselenids 1.3561 bei 15.2° und bei 19.6° noch etwas geringer. In seiner Beständigkeit und allen seinen Eigenschaften steht somit das Phenylselenid dem längst bekannten Phenylsulfid recht nahe.

2) Das Phenylselenhydrat oder Selenophenol,  $C_6H_4 \cdot SeH$ , soll nach Chabrié gelbe undurchsichtige Krystalle vom Schmp. 60° bilden. Dieses ist nicht der Fall. Das Phenylselenhydrat ist nach unseren Beobachtungen eine dem Phenylmercaptan sehr ähnliche farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 183° und dem specifischen Gewichte  $D_0 = 1.5057$ . Obwohl dem fraglichen Präparate Chabrié's, nach dessen Angabe, bei der Analyse (Ann. Chim. Phys. (VI), 20, 229 und 230) noch Spuren rothen Oels anhafteten, von denen er es nicht vollständig zu befreien vermochte, ergibt sich doch aus unserer Untersuchung sofort, dass jenes Präparat ein mehr oder weniger mit Phenylselenid und Selen verunreinigtes Diphenyldiselenid,  $(C_6H_5)_2Se_2$ , das wir bei 63.5° schmelzend fanden, gewesen ist. Die Zersetzlichkeit jener gelben Krystalle, die nach unserer Wahrnehmung leicht unter Selenabspaltung in Phenylselenid übergehen, und die geringe Menge (faible quantité) über welche Chabrié verfügte, sind Umstände, die dessen Versehen erklären.

3) Das »Diphenylselenin«,  $(C_6H_5)_2SeO$ , bildet nach Chabrié eine unter dem Druck von 65 mm bei 230° siedende bernsteingelbe Flüssigkeit von neutraler Reaction.

In Wirklichkeit hat aber das überaus leicht zugängliche Diphenylselenoxyd  $(C_6H_5)_2SeO$  ganz andere Eigenschaften. Nach Krafft und Vorster (l. c.) ist dasselbe ein fester, vollkommen farbloser, wasserfrei bei etwa 114° schmelzender Körper von ausgesprochen basischen Eigenschaften; seinen Sauerstoffgehalt verliert es bei 230° und kann aus diesem Grunde bei der nämlichen Temperatur auch nicht destillirt

werden, ohne mehr oder weniger vollständig in das ölförmige neutrale Phenylselenid überzugehen.

Die Wege, welche vom Phenylselenid zum Diphenylselenoxyd führen, nämlich Einwirkung von Brom oder von Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) in der Kälte auf das Selenid, konnte Chabrié trotz bestimmten Suchens in dieser Richtung nicht auffinden, obwohl es selbst mit ganz unreinem Phenylselenid kaum möglich ist, diese Reactionen zu übersehen. Mit Brom erhielt er das so leicht entstehende Additionsproduct  $(C_6H_5)_2SeBr_2$  nicht, sondern nur, indem er sofort erhitze, ein bei  $112^\circ$  schmelzendes Substitutionsproduct  $(C_6H_4Br)_2Se$ , in welchem das oben beschriebene, in reinem Zustande bei  $115.5^\circ$  schmelzende Dibromdiphenylselenid zu erblicken sein dürfte; ebenso wenig bemerkte Chabrié, dass man beim Auflösen von Diphenylselenid in Salpetersäure das Nitrat des Diphenylselenoxyds in der Hand hat, sondern konnte sein Diphenylselenid mit Salpetersäure nur spalten und verbrennen. Diese negativen Ergebnisse Chabrié's rühren indessen nicht nur von dessen unreinem Ausgangsmaterial und von wenig Uebung im Beobachten, sondern auch von unterbliebener Berücksichtigung der schon vor Jahrzehnten mit Methyl- und Aethylselenid durch Woehler und Andere ausgeführten analogen Reactionen her.

Im Besitze genauer Kenntnisse über die aromatischen Selenverbindungen haben wir versucht, die von Chabrié ohne Erfolg benutzte Chloraluminiumreaction mindestens für einige von dessen gewiss recht mühevollen Beobachtungen zur Geltung zu bringen; nachdem wir uns indessen hierbei von den vielen Schwierigkeiten, welche bei Anwendung jener sonst schon so oft bewährten Methode sich der Gewinnung reiner Selenverbindungen entgegen stellen, hinlänglich überzeugt hatten, gaben wir diese Versuche auf, zumal als überflüssig im Hinblick auf die von uns ermittelten höchst einfachen und sicheren Darstellungsverfahren für diese Körper.

$\beta$ -Dinaphtylselenid,  $(\beta-C_{10}H_7)_2Se$ .

Erhitzt man  $\beta$ -Dinaphtylsulfon mit Selen (1 Atom), indem man, um Ueberhitzung der Mischung zu vermeiden, auf etwa 15 mm evacuirt, dann entweicht während 12—15 Stunden Schwefeldioxyd, und man erhält das unter 12 mm bei  $298^\circ$  siedende und nach vorläufiger Bestimmung bei  $138.5^\circ$  schmelzende  $\beta$ -Dinaphtylselenid  $(\beta-C_{10}H_7)_2Se$ ; mit Brom bildet dieses Selenid gleichfalls einen orangefarbenen Niederschlag  $(C_{10}H_7)_2SeBr_2$ , der jedoch mit Alkalien kein Selenoxyd zu bilden, sondern nur das unveränderte Selenid zu regeneriren scheint.

Der Umstand jedoch, dass Darstellung und Eigenschaften dieses Productes, verglichen mit den so scharfen Resultaten beim Diphenylselenid, verschiedene Schwierigkeiten und Unsicherheiten boten, ver-

anlasste uns zur Aufsuchung einer bequemeren Darstellungsmethode für sonst schwer zugängliche Sulfide und Selenide. Wir fanden eine solche sehr bald und erlauben uns deren Beschreibung in einer folgenden Mittheilung.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

334. F. Krafft und R. E. Lyons: Ueber Diphenyltellurid und ein Verfahren zur Darstellung von Sulfiden, Seleniden und Telluriden.

(Eingegangen am 25. Juni.)

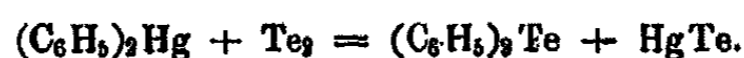
Die nachstehenden Versuche wurden zunächst in der Absicht ausgeführt, zum Diphenyltellurid zu gelangen und dasselbe mit dem Selenid und Sulfid zu vergleichen; sodann handelte es sich auch darum, ein allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von Sulfiden, Seleniden und Telluriden ausfindig zu machen. Aus der Einwirkung von Tellurdichlorid auf Quecksilberdiphenyl, die freilich den gewünschten Erfolg nicht hatte, ergab sich alsbald der einfache Weg, auf dem man zu solchen Substanzen kommen kann.

Einwirkung von Tellurdichlorid auf Quecksilberdiphenyl.

Tellurdichlorid,  $\text{TeCl}_2$ , das mit Sorgfalt aus Tellurtetrachlorid durch Erhitzen mit Tellur dargestellt worden war, und durch Rectification gereinigtes Quecksilberdiphenyl (unter einem Druck von 10.5 mm siedete dasselbe constant bei  $204^\circ$ , unter 12.5 mm bei  $207^\circ$ ) wurden in molecularen Mengen im Einschmelzrohr erhitzt. Nach mehrstündigem Erhitzen auf  $200^\circ$ , der Temperatur wo eine deutliche Einwirkung erfolgte, hatte der Röhreninhalt sich in eine transparente, colophonähnliche Masse verwandelt, die nach fortgesetztem Erhitzen auf  $225^\circ$  ein kaum gefärbtes, leicht bewegliches Oel zu liefern begann. Als diese Masse nunmehr unter etwa 15 mm der trockenen Destillation unterworfen wurde, zersetzte sie sich unter starkem Anschwellen und in der sehr gut gekühlten Vorlage sammelte sich ein Oel an, welches Spuren von Benzol enthielt, unter gewöhnlichem Druck bei  $130\text{--}132^\circ$  siedete und die Eigenschaften des Monochlorbenzols zeigte. Im Kolben fand sich Quecksilberchlorid. Diphenylchlorid war somit nicht entstanden, die Umsetzung zwischen Tellurdichlorid und Quecksilberdiphenyl vielmehr wesentlich im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg} + \text{TeCl}_2 = 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HgTe}$ .

Diphenyltellurid,  $(C_6H_5)_2Te$ , durch Erwärmen von Quecksilberdiphenyl mit Tellur.

Die Umsetzung des Quecksilberdiphenyls mit dem Tellurdichlorid zeigt, dass das Quecksilber sich mit dem Tellur verbindet und nicht mit dem Halogen. Dieses und der verhältnissmäßig glatte Verlauf der Reaction bei nicht sehr hoher Temperatur machte es wahrscheinlich, dass das gesuchte Diphenyltellurid sich durch Wechselwirkung des Quecksilberdiphenyls mit dem Tellur selbst, dessen Moleküle etwa  $(Te_2)_n$  geschrieben werden können, werde erhalten lassen. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt, denn man gewinnt ohne jede Mühe das bisher unbekannte Diphenyltellurid nach der Gleichung:



Erhitzt man während einiger Stunden die Ausgangsmaterialien in den Gewichtsmengen, welche dieser Gleichung entsprechen, in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Einschmelzrohr auf etwa  $220^\circ$ , dann erhält das erkaltete Rohr einen grauschwarzen Krystallbrei, durchsetzt von einem dickflüssigen Oele. Letzteres wird durch Aetherzusatz und Filtration isolirt; nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt es mit gelbbrauner Färbung. Bei der Rectification unter einem Druck von 14 mm ging sofort annähernd reines Diphenyltellurid bei  $179.5-183^\circ$  über; schon im ersten mit nur 2 g Tellur ausgeführten Versuch mit etwa 70 pCt. der theoretischen Ausbeute. Da die Röhren keinen Druck auszuhalten haben, kann man mindestens je 25 g Quecksilberdiphenyl und 17.5 g Tellur in einem Rohr allmählich bis auf  $230^\circ$  erhitzen und dann noch etwa 4-5 Stunden bei dieser, oder einer nur wenig höheren Temperatur belassen. Enthält das Product noch Spuren von Quecksilberdiphenyl, das sich bei der Vacuumdestillation aus den letzten Tropfen in feinen Nadeln ausscheidet, so kann man dasselbe durch nochmaliges Erhitzen mit wenig Tellur leicht entfernen. Nach zwei- bis dreimaliger Rectification erscheint das Diphenyltellurid als helles Oel, das unter 10 mm gegen  $174^\circ$ , unter 16.5 mm bei 182 bis  $183^\circ$  übergeht. Unter gewöhnlichem Druck siedet das Tellurid unter Zersetzung bei  $312-320^\circ$ , indem Benzol und eine hellglänzende Krystallmasse entstehen. Das spec. Gewicht des Diphenyltellurids ergab sich zu  $D_0 = 1.5741$ ;  $D_{15.5} = 1.5558$ . Der Geruch des Tellurids ist bei seiner geringen Flüchtigkeit nur schwach und keineswegs sonderlich unangenehm, wie das schon früher für reines Phenylselenid und -sulfid hervorgehoben wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}Te$

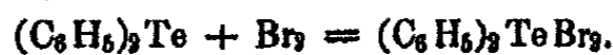
Procente: C 51.62, H 3.58, Te 44.80.

Gef. » » 51.52, » 3.76, » 45.16.



Phenyltelluridbromid,  $(C_6H_5)_2TeBr_2$ , und Phenyltelluroxyd,  
 $(C_6H_5)_2TeO$ .

Nachdem ein Versuch gezeigt hatte, dass Phenyltellurid in ätherischer Lösung sich mit Brom zu einem citronengelben Krystallpulver vom Schmelzpunkt  $203^\circ$  verbindet, wurden zu einer ätherischen Lösung von 2 g Phenyltellurid unter Eiskühlung ca. 1.1 g Brom tropfenweise zugefügt, entsprechend der Gleichung:



Der alsbald unter energischer Einwirkung ausgeschiedene citronengelbe, prismatisch krystallinische Niederschlag wurde abfiltrirt, mit wenig Aether gewaschen und getrocknet. Nach dem Trocknen wog er 3.1 g und schmolz bei  $202.5-203.5^\circ$ . Aus viel Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, bildet das Phenyltelluridbromid kleine glänzende prismatische Krystalle mit schiefen Endflächen, ähnlich der analogen orangerothern Selenverbindung, und schmolz unverändert bei  $203.5^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $(C_6H_5)_2TeBr_2$

Procente: C 32.83, H 2.28.

Gef. » » 32.63, » 2.92.

Bringt man die gelben Krystalle des Phenyltelluridbromids unter dem Mikroskop mit 5 procentiger Natronlauge zusammen, dann lässt sich deutlich beobachten, wie die Krystalle allmählich und anscheinend ohne Formveränderung in das farblose Diphenyltelluroxyd  $(C_6H_5)_2TeO$  übergehen. Damit die Umwandlung vollständig sei, erscheint es zweckmässig, das Telluridbromid fein zu pulvern und mit der Natronlauge auf  $50^\circ$  zu erwärmen; das Bromid geht dann vollständig in das Telluroxyd über. Nach Beendigung der Umsetzung trennt man letzteres von der wässrigen Lösung durch Absaugen, scharfes Auspressen und Trocknen im Vacuumexsiccator; schliesslich löst man in heissem Xylol, filtrirt zur Beseitigung des noch anhaftenden Natriumsalzes, verjagt das Xylol grösstentheils und trocknet die ausgeschiedenen und abgepressten Krystallnadeln wieder im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz. Das Präparat schmolz oberhalb  $185^\circ$  unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_5)_2TeO$

Procente: C 48.81, H 3.39.

Gef. » » 48.58, » 3.77.

Diphenylselenid aus Quecksilberdiphenyl und Selen.

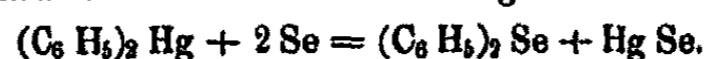
Obwohl die unlängst (diese Berichte 26, 2817) mitgetheilte Methode zur Darstellung von Diphenylselenid, aus Sulfobenzid und Selen, ebenso einfach als ergiebig ist, wird sie doch in Folge der nothwendigen hohen Temperatur für die Gewinnung mancher anderer Selenverbindungen oft nicht brauchbar sein. Nachdem nun Diphenyltellurid sich leicht aus Quecksilberdiphenyl und Tellur hatte gewinnen

lassen, schien es von Interesse, zu sehen, ob die schon bei etwa 220° erfolgende Umsetzung der Quecksilberverbindungen allgemeiner zur Bereitung von Selen-, eventuell auch von Schwefelverbindungen verwerthbar sei. Der Versuch zeigte, dass dieses der Fall ist.

Aus 4 g Quecksilberdiphenyl und 1.79 g Selen konnten nach vierstündigem Erhitzen auf 220° in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Einachmelzrohr etwa 2.2 g richtig siedendes, nur noch schwach gelb gefärbtes Diphenylselenid (also 85 pCt. der theoretischen Ausbeute) gewonnen werden. Bei der nochmaligen Rectification über etwas Kupferpulver ging dasselbe unter 12 mm bei 160—162° als farbloses Oel über.

Das zur Identificirung des Diphenylselenids dargestellte Bromadditionsproduct hatte die Eigenschaften des schon beschriebenen Diphenylselenidbromids,  $(C_6H_5)_2SeBr_2$ , und schmolz, rasch erhitzt, wie jenes gegen 145° unter Zersetzung. Das durch successive Einwirkung von Salpetersäure und Salzsäure gewonnene, gleichfalls sehr charakteristische Selenidchlorid,  $(C_6H_5)_2SeCl_2$ , schmolz, wie früher, bei 181—182°.

Die Wechselwirkung zwischen Quecksilberdiphenyl und Selen bei ca. 220° verläuft mithin nach der Gleichung:



Auch der Schwefel setzt sich bei etwa sechstündigem Erhitzen auf 220—230° mit Quecksilberdiphenyl in ganz derselben Weise um: bei Einwirkung von 2.5 g Schwefel auf 12 g Quecksilberdiphenyl konnten trotz der im kleinen Maassstabe verhältnissmässig grossen Verluste über zwei Drittel der theoretischen Ausbeute von Phenylsulfid, Sdp. 292—294°, gewonnen werden. Uebrigens haben E. Dreher und R. Otto bereits vor 25 Jahren (diese Berichte 2, 543 [1869]) die Einwirkung des Schwefels auf Quecksilberphenyl einer flüchtigen Prüfung unterworfen und dabei »in der Glühhitze« ausser Phenylsulfid auch Phenylsulfhydrat erhalten; um die Bildung des letzteren zu erklären, nehmen sie gleichzeitige Entstehung von »Phenylen« oder dessen Umsetzungsproducten an, wofür ein Nachweis jedoch nicht erbracht wurde. Die Bildung des Phenylsulfhydrats lässt sich nun, wie wir leicht zeigen könnten, in viel ungezwungenerer Weise deuten; am besten ist aber, man vermeidet sie ganz und arbeitet bei der von uns, anfänglich ohne Kenntniss jenes älteren Versuchs, ermittelten relativ niedrigen Temperatur.

Die Quecksilberverbindungen werden dann zu einem ganz allgemeinen Ausgangsmaterial für die Darstellung von Tellur-, Selen- und Schwefelverbindungen. Hr. F. Zeiser hat u. A. in dieser Richtung auch die Quecksilberditolye bereits untersucht und wird darüber später berichten.

Ueber die Aehnlichkeit von Schwefel-, Selen- und  
Tellurverbindungen.

Methyl- und Aethylverbindungen des Selens und Tellurs wurden von Wöhler und anderen Chemikern dargestellt, in rein chemischer Richtung näher untersucht und mit den analogen Schwefelverbindungen verglichen. Von den physikalischen Eigenschaften der zuerst genannten Substanzen weiss man dagegen sehr wenig und kennt davon kaum mehr als den Siedepunkt eines Alkyltellurids mit Sicherheit. Die Analogieen zwischen schwefel-, selen- und tellurhaltigen Kohlenstoffverbindungen in schärferer Weise studiren zu können, wie das ja für analoge Chlor-, Brom- und Jodverbindungen in sehr zahlreichen Fällen möglich ist, wäre aber vom Standpunkte des periodischen Systems aus von bedeutendem Interesse. Nachdem nun die aromatischen Selen- und Tellurverbindungen, nicht minder wie diejenigen des Schwefels, durch die in dieser und den vorausgehenden Mittheilungen gemachten Angaben leicht zugänglich geworden sind, wird sich der Vergleich von Phenylverbindungen der Schwefelgruppe durchführen lassen, bei welchen man zudem die höchst unangenehmen physiologischen Eigenschaften der leicht flüchtigen Alkylverbindungen nicht, oder nur in sehr geringem Maasse antrifft. Es ergibt sich die Möglichkeit solcher vergleichenden Studien schon aus den bisherigen Beobachtungen zur Genüge.

	Phenylsulfid, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S	Phenylselenid, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Se	Phenyltellurid, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Te
Sdp. b. 16.5 mm	157°	167°	182—183°
» » 760 »	292°	302°	ca. 320°
Spec. Gew. D <sub>0</sub>	1.1300	1.3712	1.5741
» » D <sub>15.5</sub>	1.1175	1.3561	1.5558

Wie man aus der vorstehenden Tabelle auf den ersten Blick sieht, steigen die Siedepunkte und specifischen Gewichte mit dem wachsenden Atomgewicht des Elements der Schwefelgruppe, genau so, wie das in der Gruppe der Halogene der Fall ist.

Für diese letzteren hat man die Zusammenstellung:

	Phenylchlorid, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	Phenylbromid, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	Phenyljodid, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> J
Siedep. bei 760 mm.	132°	155°	188°
Spec. Gew. bei 0°	1.128	1.520	1.858

Gegenüber den Differenzen in der Gruppe der Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen beobachtet man sofort eine ungefähre Verdoppelung der Differenzen zwischen den Eigenschaften der Halogenverbindungen. Es wird das ohne Weiteres verständlich, wenn man erwägt, dass in den Molekülen der ersten Gruppe sich je zwei Phenyle, in den Molekülen der zweiten Gruppe dagegen nur je ein Phenyl vorfindet, so dass im letzteren Falle der Einfluss, den die verschiedenartigen Atome auf das Gesamtmolekül ausüben, stärker hervortreten muss, wie bei den Verbindungen der Schwefelgruppe.

Ebenso gross, wie zwischen den Sulfiden und Seleniden, ist auch die Aehnlichkeit zwischen Bisulfiden und Biseleniden:

Phenylbisulfid,  $(C_6H_5)_2S_2$ , Schmp.  $60^\circ$ , Sdp.  $187-189^\circ$  (13 mm).

Phenylbiselenid,  $(C_6H_5)_2Se_2$ , Schmp.  $63.5^\circ$ , Sdp.  $202.3^\circ$  (11 mm).

Das Phenylsulfhydrat ist ein Oel vom Sdp.  $172^\circ$  und dem spec. Gewicht 1.078 bei  $24^\circ$ ; das gleichfalls ölförmige Phenylselenhydrat siedet bei  $188^\circ$  und hat das spec. Gewicht 1.4865 bei  $15^\circ$ ; da beide Moleküle nur eine Phenylgruppe enthalten, ist hier die Differenz der spec. Gewichte von derselben Ordnung, wie diejenige zwischen Phenylchlorid und Phenylbromid.

Die Uebereinstimmung im Verhalten der Schwefel-, Selen- und Telluratome lässt sich übrigens auch für complicirtere Verbindungen derselben leicht feststellen. Vergleicht man beispielsweise die Halogensubstitutionsproducte des Phenylsulfids und Phenylselenids in Bezug auf die Schmelztemperaturen, dann findet man sehr regelmässige Differenzen:

$(C_6H_4Cl)_2S$  — Schmp.  $88-89^\circ$ .       $(C_6H_4Cl)_2Se$  — Schmp.  $95-96^\circ$ .

$(C_6H_4Br)_2S$  — Schmp.  $109.5^\circ$ .       $(C_6H_4Br)_2Se$  — Schmp.  $115.5^\circ$ .

Auch für die Schmelzpunkte von Diphenylsulfoxyd, -selenoxyd und -telluroxyd nimmt man ein Steigen mit den Atomgewichten wahr:

$(C_6H_5)_2SO$  — Schmp.  $70.5^\circ$ .       $(C_6H_5)_2SeO$  — Schmp.  $114^\circ$ .

$(C_6H_5)_2TeO$  — Schmp. ca.  $185^\circ$ .

So unvollständig in mancher Beziehung die vorliegenden Daten erscheinen, so zeigen sie doch, wie sehr die aromatischen Verbindungen des Schwefels, Selens und Tellurs dazu geeignet sind, die Kenntniss dieser drei, bisher im Vergleich mit den Halogenen etwas vernachlässigten Elemente zu fördern.

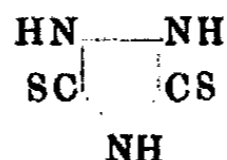
Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

335. Martin Freund: Ueber Dithiourazol und Derivate desselben.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. Chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]  
(Eingegangen am 27. Juni.)

Im letzten Heft der Berichte (Seite 407, Ref.) befindet sich ein Referat über eine von G. Pellizari und G. Cuneo ausgeführte Arbeit, in welcher dieselben das Urazol beschreiben.

Diese Mittheilung giebt mir Veranlassung, über eine Reaction zu berichten, welche zu dem Dithiourazol

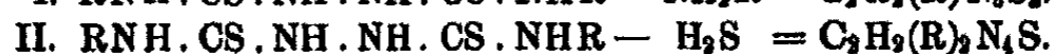


sowie zu Derivaten desselben führt.

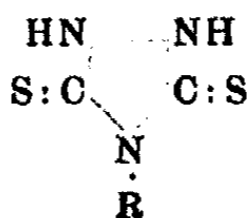
Die vom Hydrazin sich ableitenden Sulfoharnstoffe von der Formel



in welcher R sowohl Wasserstoff wie ein Alkyl bedeuten kann, zerfallen nämlich leicht nach zwei Richtungen:



Bei Anwendung des Hydrazi-di-carbonthioamids<sup>1)</sup> entsteht das Thiourazol selbst, während die alkylsubstituirten Harnstoffe Abkömmlinge von der Formel



liefern. Untersucht wurden bisher:

Dithiourazol, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2$ ,	Schmp. 245°
Methyldithiourazol, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{N}_3\text{S}_2$ ,	> 187°
Aethyldithiourazol, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}_3\text{S}_2$ ,	> 140°
Allyldithiourazol, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{N}_3\text{S}_2$ ,	> 130°
Phenyldithiourazol, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_3\text{S}_2$ ,	> 215°

Die Körper, welche starke Säuren sind und krystallisirte Salze bilden, nehmen zwei Nitrosogruppen auf und gehen quantitativ in die entsprechenden Azokörper über.

Die nach Gleichung II gebildeten Verbindungen haben basischen Charakter und sind als Dithiourazole aufzufassen, in welchen eines der Schwefelatome durch den Rest : N. R ersetzt ist.

<sup>1)</sup> Der Körper schmilzt nicht bei 208° (diese Berichte 27, 2878), sondern erweicht bei 215° und zersetzt sich bei 221—223°.

Die Repräsentanten der Allyl- und Phenylreihe sind bereits früher von mir und Wischewiansky<sup>1)</sup> beschrieben worden. Unter dessen ist auch das

Imido-thiourazol, $C_2H_2N_4S$ ,	Schmp. 210—212°
Methylimido-methyl-thiourazol, $C_2H_2(CH_3)_2N_4S$ ,	» 177°
Aethylimido-äthyl-thiourazol, $C_2H_2(C_2H_5)_2N_4S$ ,	» 173°

hergestellt worden.

Mit dem näheren Studium dieser Körper, zumal mit Versuchen zur Ueberführung der substituirten Dithiourazole in Derivate des Triazol, sind einige Praktikanten des hiesigen Instituts zur Zeit noch beschäftigt.

886. C. Engler und F. W. Bauer: Die Reductionsproducte des  $\alpha$ -Methylpyridylketons und die Nichtidentität des  $\alpha$ -Aethyl-Piperylalkins mit dem activen Pseudoconhydrin.

(Eingegangen am 26. Juni.)

Die nachfolgenden Mittheilungen bilden die Fortsetzung einer Notiz, welche wir vor einiger Zeit<sup>2)</sup> über denselben Gegenstand veröffentlichten. Es ist uns inzwischen gelungen, unter den Reductionsproducten des  $\alpha$ -Aethyl-Pyridylketons sowohl das Coniin genau zu identificiren, als auch die intermediären Verbindungen, welche bei der Reduction des Ketons zu Coniin gebildet werden, besser zu studiren, als es uns bei den geringen früher zur Verfügung stehenden Mengen möglich war.

Die Ueberführung des  $\alpha$ -Aethylpyridylketons in Coniin gelingt am besten nach der schon früher von uns beschriebenen Methode, also unter Anwendung der Ladenburg'schen Reduction mit Natrium in siedendem Alkohol. Man verjagt den Alkohol besser ohne vorheriges Ansäuern und entzieht dem mit Wasser verdünnten Rückstand das reducirte Basengemisch mit Aether. Durch fractionirte Destillation werden dann die Basen geschieden. Wir bekamen 13 g Coniin vom Siedepunkt 166—168.5°; dessen Analyse ergab:

Ber. Procente: C 76.59,	H 13.38	N 10.03.
Gef. » » 75.45, 75.79, 75.75,	» 13.15, 13.17, 13.23,	» 10.86, 11.41.

Eine kalt gesättigte Lösung der Base in Wasser trübt sich beim Erwärmen und auch die sonstigen Reactionen stimmen auf Coniin.

Das salzsaure Salz, welches in seideglänzenden Nadeln erhalten wurde, schmilzt bei 208—210° Die Analyse ergab:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2877.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2530.

Ber. Procente: C 58.89, H 11.05, Cl 21.47.  
 Gef. » » 59.20, » 11.34, » 21.52.

Das Platindoppelsalz fällt aus der salzsauren Lösung als Oel, erstarrt aber im Exsiccator zu orangeröthen Krystallwarzen, die sich in Alkohol lösen und mit Aether wieder ausgefällt werden können.

Auch das Cadmiumjodid-Doppelsalz stimmt in seinen Eigenschaften mit denen des natürlichen überein.

Analyse: Ber. Procente: J 57.98.  
 Gef. » » 57.71.

Optisch-actives Coniin lässt sich aus dem synthetischen inactiven nach Ladenburg's Verfahren durch Krystallisation des weinsauren Salzes darstellen. In der bis zum Syrup eingedickten Flüssigkeit bilden sich grosse prismatische Krystalle, aus denen durch Destillation mit Natronlauge rechtsdrehendes Coniin erhalten wird. Den Umstand, dass dieses Coniin etwas weniger stark rechts dreht, als das natürliche, glauben wir auf eine Beimischung eines noch kleinen Restes linksdrehender Base zurückführen zu müssen.

Das  $\alpha$ -Aethyl-Piperylalkin (höher schmelzende Modification),  $\text{N C}_8 \text{H}_{10} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Man erhält diese Base aus den Producten der Einwirkung von Natrium auf Aethyl-Pyridylketon in kochendem Alkohol nach früher beschriebenem Verfahren. Der Schmelzpunkt der sublimirten Substanz liegt wie angegeben bei 99 bis 100° (nicht sublimirt bei 98—99°).

Trotzdem es uns auch schon früher nicht gelungen war, den Schmelzpunkt unserer Base auf den von Ladenburg für Pseudoconhydrin beobachteten von 101—102° zu bringen, glaubten wir bei der sonstigen Uebereinstimmung in den Eigenschaften der beiden Substanzen dieselben für identisch halten und die optische Inactivität der synthetischen Base auf die Eigenschaft unseres racemischen Gemisches zurückführen zu sollen. Wir versuchten in der Folge dann eine Trennung in die activen Formen, indessen weder die weinsauren Salze, welche überhaupt nicht krystallisirten, noch auch die Aussaat verschiedener Pilzarten führten zum Ziel. Diese negativen Resultate veranlassten uns zu einem erneuten Vergleich der beiden uns inzwischen in etwas grösseren Mengen zur Verfügung stehenden Basen.

Die Bromhydrate beider Basen bilden weisse hygroskopische Nadeln, von denen jedoch das Salz des natürlichen Pseudoconhydrins luftbeständiger ist als das des Alkins. Ganz ähnlich verhalten sich die beiderseitigen Chlorhydrate.

Die Platindoppelsalze beider Basen liessen sich nicht krystallisirt erhalten, ergaben vielmehr nur glasartige Massen.

Das Cadmiumjodidsalz des Aethyl-Piperylalkins fällt aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Kaliumcadmiumjodid als gelbliches Oel, welches nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt.

Durch Umkrystallisiren erhält man es in kleinen glänzenden Kryställchen vom Schmelzpunkt 121—122°. Es ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: J 55.94.  
Gef. » » 55.62, 55.87.

Das Cadmiumjodidsalz des natürlichen Pseudoconhydrins fällt als Oel, welche jedoch nicht in feste Form überführbar ist.

Phosphormolybdänsäure und Quecksilberchlorid geben flockige Niederschläge, die bei beiden Basen sich sehr ähnlich verhalten.

Endgültig wurden wir aber von der Nichtidentität der beiden Basen erst durch die Eigenschaften der Golddoppelsalze überzeugt.

Das Golddoppelsalz des  $\alpha$ -Aethyl-Piperylalkins erhält man durch Auflösen der Base in möglichst wenig Salzsäure, Zusatz von wässriger Goldchloridlösung und Verdunsten im Exsiccator in schönen gelben prismatischen Krystallen, welche unter heissem Wasser schmelzen und dann sich lösen, um sich beim Abkühlen wieder auszuscheiden. Löslich in Alkohol. Schmp. 138—139°. Die Analyse ergab:

Ber. Procente: Au 40.78.  
Gef. » » 40.71, 40.98.

Hr. Dr. v. Kraatz in Heidelberg hatte die grosse Freundlichkeit, die Messung dieser Krystalle, sowie auch die der weiter unten beschriebenen Goldsalze zu übernehmen, wofür wir ihm hier unseren verbindlichsten Dank abstatten. Es ergab sich dabei, dass das Goldsalz des Alkins dem monoklinen System angehört; (110):(1 $\bar{1}$ 0) im Durchschnitt von vier Messungen 105° 27'; (110):(001) Durchschnitt von vier Messungen 87° 30'. Auslöschung diagonal auf (001).

Auch aus dem natürlichen Pseudoconhydrin lässt sich ein Goldsalz nach vorstehendem Verfahren in schönen gelben durchsichtigen Krystallen erhalten. Dieselben schmelzen ebenfalls unter Wasser und lösen sich darin auf. Schmp. 133—134°. Die Analyse ergab:

Ber. Procente: Au 40.78.  
Gef. » » 40.81, 40.75.

Diese Krystalle gehören dem rhombischen System an und ein Vergleich mit dem Goldsalz des Conhydrins, welches wir nach derselben Methode darstellten:

Analyse: Gef. Procente: Au 40.82, 41.01,  
ergab, dass die beiden Formen identisch sind.



Goldsalz des Conhydrins

Rhombisch

a : b : c = 0.68059 : 1 : 0.73101

Goldsalz des Pseudoconhydrins

Rhombisch

a : b : c = 0.68386 : 1 : 0.73569

Beobachtete Formen.

 $(110) \infty P, (011) \check{P} \infty, (100) \infty \bar{P} \infty$  $(110) \infty P, (120) \infty \check{P}_2, (011) \check{P} \infty,$   
 $(021) 2\check{P} \infty, (010) \infty \bar{P} \infty$ 

Winkel.

Gem.		Ber.		Gem.		Ber.	
$(110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$68^\circ 28' 42''$	—		$(110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$68^\circ 44'$	—	
$(011) : (0\bar{1}\bar{1}) =$	$72^\circ 20'$	—		$(011) : (0\bar{1}\bar{1}) =$	$72^\circ 41'$	—	
$(011) : (110) =$	$70^\circ 39'$	$70^\circ 36' 37''$		$(120) : (\bar{1}\bar{2}0) =$	$107^\circ 39' 20''$	$107^\circ 40'$	
				$(021) : (0\bar{2}\bar{1}) =$	$111^\circ 31'$	$111^\circ 35' 40''$	

Beide Salze sind stark lichtbrechend. Die Auslöschung parallel und senkrecht zu den Prismenkanten entspricht der rhombischen Symmetrie.

Unsere Zweifel, dass hier Isomorphismus vorliegen könnte, haben wir dadurch beseitigt, dass wir aus beiden Goldsalzen die Basen wieder ausschieden, wobei wir in beiden Fällen das bei  $118^\circ$  schmelzende Conhydrin erhielten: Bei der Darstellung des Goldsalzes hatte sich sonach das Pseudoconhydrin in Conhydrin umgewandelt.

$\alpha$ -Aethyl-Piperylalkin (niedrig schmelzende Modification),  $N C_5 H_{10} \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Schon in unserer ersten Mittheilung haben wir eines niedriger schmelzenden Productes Erwähnung gethan, welches aus der Mutterlauge des  $\alpha$ -Aethyl-Piperylalkins sich ausscheiden liess. Wir haben dieses Product neuerdings in etwas grösserer Menge erhalten, indem wir die Mutterlauge des aus Petroleumäther umkrystallisirten ersten Alkins weiter einengten. Die zweite Base schied sich dann in langen spitzen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisiren  $69.5-71.5^\circ$  betrug; sie sublimirt nach dem Schmelzen in Form von spitzen Nadeln und ist optisch inactiv. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch.

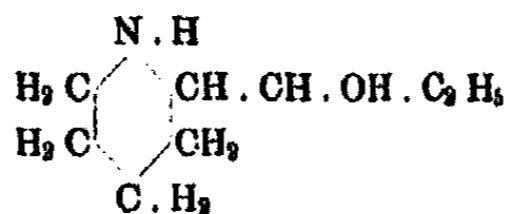
Analyse: Ber. Proc. C 67.09, H 11.91, N 9.81.

Gef. » » 67.05, 67.07, 67.46, 66.70.

» » H 11.90, 12.02, 12.05, 11.84, N 9.94, 10.48.

Die Möglichkeit, dass in der Base vielleicht ein niedriger hydrirtes Pyridinderivat vorliege, erscheint nach unseren Analysen ausgeschlossen, und da auch wiederholte Versuche, den Schmelzpunkt der Substanz durch Umkrystallisiren noch zu erhöhen, immer zu demselben Schmelzpunkt  $69.5-71.5^\circ$  führten, müssen wir dieselbe als ein Isomeres des bei  $99-100^\circ$  schmelzenden  $\alpha$ -Aethyl-Piperylalkins an-

sprechen. Nach der Bildung dieser beiden Verbindungen aus ein und demselben Keton, sowie auf Grund der fast völligen Identität in den Eigenschaften dürften hier zwei physikalische Isomere der Formel



vorliegen, deren zwei asymmetrische Kohlenstoffatome bei im Uebrigen unsymmetrischer Anlagerung 4 Isomere und dabei zwei racemische Formen voraussehen lassen. Bei der Umwandlung in Coniin schwindet ein asymmetrischer Kohlenstoff und die Fälle reduciren sich auf die beiden *r*- und *l*-Isomeren und ein Racemat.

Von beiden Aethyl-Piperylalkinen werden ungefähr gleiche Mengen erhalten.

Die Chlorhydrate und Bromhydrate beider Verbindungen, desgleichen die Platinsalze unterscheiden sich nicht von einander. Das Golddoppelsalz des leichter schmelzenden Alkins bildet ebenfalls gut krystallisirende Prismen, die unter heissem Wasser schmelzen, dann sich auflösen, in kaltem Wasser nur schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt wurde wiederholt zu 135—136° gefunden, also 3° niedriger als bei dem Goldsalz der anderen Base. Desgleichen ergab sich bisher ein kleiner Unterschied bei dem Cadmiumjodid-Doppelsalz, welches bei der leicht schmelzbaren Verbindung als braungelbes Oel resultirte, das erst nach mehreren Tagen geringe krystallinische Ausscheidungen zeigte, während das des höher schmelzenden Alkins ziemlich rasch zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt, die leicht umkrystallisirt werden kann.

Karlsruhe, Chem. Laboratorium der techn. Hochschule.

### 337. C. Engler und A. Kronstein: Ueber Conhydrin und Pseudoconhydrin.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Die nach der vorstehenden Mittheilung gemachte Beobachtung, dass das Pseudoconhydrin bei der Umwandlung in das Goldsalz des Conhydrins übergeht, veranlasste uns, die Eigenschaften des Pseudoconhydrins in Rücksicht auf diesen Umwandlungsprocess etwas genauer zu studiren; insbesondere zu untersuchen, ob die Umwandlung auch auf anderem Wege möglich sei.

Schon bei früheren Versuchen der Reindarstellung des Pseudoconhydrins hatten wir in der Mutterlauge wiederholt einen niedriger

schmelzenden Körper wahrgenommen, dessen Darstellung mit constantem Schmelzpunkt uns jedoch nicht gelingen wollte. In besonders reichlicher Menge schien uns diese niedrig schmelzende Substanz in einem Präparat, welches von der chemischen Fabrik E. Merck ausdrücklich als nicht völlig gereinigtes Pseudoconhydrin geliefert wurde, enthalten zu sein. Das Präparat schmolz zwischen 80—98° C., bei 8-tägigem Stehen im Exsiccator ging jedoch der Schmelzpunkt auf 100—102° C., desgleichen durch Umlösen und Krystallisiren aus Toluol und nachfolgender Sublimation auf 100—102° C. Dagegen blieb der Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren aus wenig kochendem Ligroïn unverändert bei 80—98° C.

Wir machten nun aber die weitere nicht uninteressante Wahrnehmung, dass, wenn man reines bei 101—102° C. schmelzendes Pseudoconhydrin in einem Ueberschusse von kochendem Ligroïn löst und zum Filtrat Aether zufügt, aus dieser Lösung langsam grosse durchsichtige Blätter auskrystallisiren, die sich schon durch ihren äusseren Habitus von dem Pseudoconhydrin erheblich unterscheiden. Wir wollen diese Blättchen der Einfachheit halber *b*-Pseudoconhydrin nennen im Gegensatz zu dem *a*-Pseudoconhydrin, womit wir die von Ladenburg entdeckte Base bezeichnen.

#### *b*-Pseudoconhydrin.

Dasselbe bildet dünne, farblose, durchsichtige Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 52 und 69° C., er ist für alle Blättchen gleich, gleichgültig aus welchen Lösungsmitteln sie auskrystallisirt sind. Bei 52° beginnen die Blättchen zu erweichen, fliessen allmählich an die Glaswand und sind erst bei 69° C. vollkommen geschmolzen. Verschiedene Versuche, Blättchen von glattem Schmelzpunkte zu erzielen, schlugen fehl. Sämmtliche Blättchen schliessen, mikroskopisch betrachtet, kleine Tröpfchen des Lösungsmittels ein, aus dem sie auskrystallisirt sind. Die Versuche der Befreiung von diesen mechanischen Einschlüssen schlugen fehl, da mit der Entfernung derselben auch die Substanz theilweise in die höher schmelzende Modification übergegangen war.

Dass hierbei jedoch nicht eine blosse Krystallanlagerung des Lösungsmittels an Pseudoconhydrin vorliegt, geht aus unserer wiederholt gemachten Beobachtung hervor, dass genau dieselben Blättchen vom Schmelzpunkt 52—69° C. sich auch beim Umkrystallisiren des *a*-Pseudoconhydrins in Essigäther, in Benzol, Toluol und Chloroform bilden. Hierdurch ist auch ausgeschlossen, dass der niedrige Schmelzpunkt und das nur allmähliche Schmelzen nur durch mikroskopische Einschlüsse des Lösungsmittels bedingt sein könnte.

Bringt man die Blättchen in einen Exsiccator mit Chlorcalcium, so bemerkt man schon nach Verlauf einer Stunde, dass die Blättchen

von kleinen, schneeweissen Pünktchen bedeckt sind, die sich unter dem Mikroskop als Häufchen feiner Krystallnadeln zu erkennen geben. Bei weiterem Stehen im Exsiccator vergrössern sich diese Pünktchen allmählich, bis nach Verlauf von 2 Tagen die einzelnen Blättchen vollständig umlagert sind. Der Schmelzpunkt ist dann  $101-102^{\circ}$  C. Auch durch Erhitzen im Schmelzröhrchen gehen die Blättchen allmählich in die höher schmelzende Modification über. Erhitzt man auf  $100^{\circ}$ , so erstarrt die Substanz beim Erkalten bei  $75^{\circ}$  C. und schmilzt darauf zwischen  $80$  und  $90^{\circ}$  C.; auf  $200^{\circ}$  erhitzt, erstarrt sie bei  $75^{\circ}$  und schmilzt darauf wieder bei  $100-102^{\circ}$  C. Unterwirft man die Blättchen, die aus Ligroin auskrystallisirt sind, der Sublimation, so verdampft zuerst die Spur eingeschlossenen Ligroins, dann sublimiren feine Nadeln an, die bei  $101-102^{\circ}$  C. schmelzen. Der geschmolzene Rückstand der Sublimation schmilzt ebenfalls zwischen  $101-102^{\circ}$  C.

Auch durch Lösungsmittel kann das *b*-Pseudoconhydrin in die höher schmelzende Modification übergeführt werden: Blättchen, die in wenig heissem Ligroin gelöst sind, fallen beim Erkalten als voluminöser Krystallbrei (Nadeln) aus; Schmelzpunkt  $80-98^{\circ}$ . Löst man Blättchen in Aether und verdampft den Aether bei gelinder Wärme rasch, so hinterbleiben nadelförmige Krystalle, die zwischen  $101-102^{\circ}$  C. schmelzen. Blättchen in Chloroform gelöst, das Chloroform verdampft und der Rückstand auf dem Thonteller bei gelinder Wärme 2 Tage getrocknet, schmilzt zwischen  $101-102^{\circ}$  C.

Der um die Entwicklung der Krystalloptik hochverdiente Hr. Prof. Dr. O. Lehmann hatte die grosse Freundlichkeit, den Uebergang des *b*-Pseudoconhydrins in das *a*-Pseudoconhydrin mikrokrytallographisch zu prüfen und kam dabei zu den folgenden in Bezug auf die Isomeriemöglichkeiten der Conhydrinkörper sehr interessanten Ergebnissen.

Erwärmt man die durchsichtigen Blättchen des *b*-Pseudoconhydrins auf dem Objectträger vorsichtig, so wandeln sie sich, bevor sie schmelzen, in eine enantiotrope Modification (*c*-Pseudoconhydrin) um, die — sofern sie nicht überhitzt wurde — beim Erkalten in die ursprüngliche Modification zurückgeht. Bei raschem Erhitzen verdunsten die Blättchen und condensiren sich als Tröpfchen. Erwärmt man dagegen längere Zeit nur mässig, so gehen die Blättchen in eine Modification über, welche nach dem Erkalten sich nicht mehr zurückverwandelt und welche mit dem *a*-Pseudoconhydrin ( $100-102^{\circ}$  C.) identisch ist. Hierdurch erklärt sich auch das unconstante Schmelzen des *b*-Pseudoconhydrins. Auf dem gleichen Wege wurde auch mikrokrytallographisch der Uebergang der *a*-Modification in das *b*-Pseudoconhydrin durch Lösen in Essigäther bestätigt. Wir hatten die weitere Beobachtung gemacht, dass bei längerem Stehen der Blättchen aus diesen langhaarige Krystalle herauswachsen, deren Bildung man

übrigens auch bei gewöhnlichem Pseudoconhydrin, sofern dieses nicht besonders gereinigt ist, beobachten kann. Diese haarförmigen Kryställchen sublimiren ohne zu schmelzen und das Sublimationsproduct schmilzt bei  $101-102^{\circ}\text{C}$ . und ist identisch mit dem  $\alpha$ -Pseudoconhydrin. Wahrscheinlich liegt in jenen haarförmigen Kryställchen eine vierte Modification vor, wenigstens stimmen die Eigenschaften derselben mit keinem der drei anderen Pseudoconhydrine überein.

Eine andere Umwandlung geht vor sich, wenn  $\alpha$ -Pseudoconhydrin (Siedepunkt  $101-102^{\circ}\text{C}$ .) in viel Ligroin mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht wird, wobei nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zwei verschiedene Substanzen sich ausscheiden: die eine in Form von Blättern, die identisch sind mit  $b$ -Pseudoconhydrin, während die andere in Warzen krystallisirend, sich nach Abtrennung von ersteren als Conhydrin vom Schmelzpunkt  $118^{\circ}$  erwies. Diese Scheidung von  $\alpha$ -Pseudoconhydrin in  $b$ -Pseudoconhydrin und in Conhydrin bewirkt man am zweckmässigsten in der Weise, dass man die gekochte Ligroinlösung filtrirt, mit Aether versetzt und stehen lässt, wobei sich sehr bald krystallinische Körner von Conhydrin ausscheiden, während man das  $b$ -Pseudoconhydrin beim Verdunsten der Mutterlauge sofort rein erhält. Da das  $b$ -Pseudoconhydrin, wie oben bemerkt, unter gewissen Umständen in seinen Lösungen sich auch in die  $\alpha$ -Modification umwandelt, so war vorauszusehen, dass auch die directe theilweise Ueberführung jener ersten Modification (Blättchen) in Conhydrin gelingen müsse. In der That, wenn man eine Lösung des  $b$ -Pseudoconhydrins in viel Ligroin mehrere Stunden kocht und mit Aether versetzt, so erhält man beim Erkalten zuerst Nadeln des  $\alpha$ -Pseudoconhydrins ( $101-102^{\circ}\text{C}$ .), darauf aus der Mutterlauge Conhydrin ( $118^{\circ}\text{C}$ ) und zuletzt als Rest  $b$ -Pseudoconhydrin (Blättchen). Man kann auf diese Weise die labilen Modificationen vollständig in die stabile Modification des Conhydrins überführen.

Das aus dem Pseudoconhydrin erhaltene Conhydrin wurde von Hrn. Prof. O. Lehmann auch mikrokrytallographisch durch Ineinanderkrystallisiren als identisch mit dem gewöhnlichem Conhydrin ( $118^{\circ}\text{C}$ .), welches aus der Chem. Fabrik Merck bezogen war, nachgewiesen.

Alle Versuche, Conhydrin durch Erhitzen in verschiedenen Lösungsmitteln in eine der isomeren Modificationen zurückzuverwandeln, hatten ein negatives Ergebniss. Wir bemerken hierbei vorläufig, dass bei zweistündigem Erhitzen des Conhydrins mit Essigäther im zugeschmolzenen Rohr auf  $200^{\circ}$  ein hellgelbes, klares, nicht erstarrendes Oel erhalten wird, dessen Untersuchung wir uns vorbehalten.

Die oben beschriebenen Versuche zur Umwandlung des natürlichen Conhydrins wurden auch auf die synthetischen Alkinbasen

( $\alpha$ -Aethylpiperylalkine)<sup>1)</sup> ausgedehnt. Dabei verhalten sie sich jedoch als vollkommen stabil, womit ihre Verschiedenheit von Pseudoconhydrin eine weitere Bestätigung erhalten hat.

Aus den vorstehenden Untersuchungen glauben wir folgende Schlüsse ziehen zu können:

Da von den drei möglichen structurisomeren Alkinen des normalen Propylpiperidins, von denen zwei von Ladenburg<sup>2)</sup> ( $C_5H_{10}NCH_2CH(OH)CH_3$  und  $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ ), das dritte im hiesigen Laboratorium<sup>3)</sup> ( $C_5H_{10}N \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ ), dargestellt wurden, keines mit Conhydrin oder Pseudoconhydrin identisch ist, so ist auch unwahrscheinlich, dass die Hydroxylgruppe, wie zur Zeit noch meistens angenommen wird, bei diesen Basen in der Seitenkette steht. Das Lupedidylalkin ist nach Ladenburg, die beiden  $\alpha$ -Aethyl-Piperylalkine sind nach unseren Untersuchungen weder mit Conhydrin noch mit Pseudoconhydrin identisch, und da auch das eine von Ladenburg dargestellte  $\alpha$ -Methyl-Pipecolylalkin weder mit Conhydrin noch mit Pseudoconhydrin identisch ist, so bleibt für diese beiden Basen nur noch die andere (racemische) Form des  $\alpha$ -Methyl-Pipecolylalkins<sup>4)</sup>. Diese eine Formel für die Conhydrine erscheint uns jedoch unverträglich mit der grossen Zahl von isomeren Formen, welche wir für Conhydrin und Pseudoconhydrin nachgewiesen haben. Ausserdem glauben wir daraus, dass nach unseren Versuchen bei Behandlung mit Natrium und kochendem Alkohol weder das Conhydrin noch nach den Angaben Ladenburg's das Pseudoconhydrin Coniin geben, während es uns leicht gelang, unsere beiden  $\alpha$ -Aethyl-piperylalkine, in welchen die Hydroxylgruppe zweifellos in der Seitenkette sich befindet, vermittelst desselben Reductionsmittels in Coniin überzuführen, den Schluss ziehen zu sollen, dass die Hydroxylgruppe in den Conhydrinen eine andere Stellung haben muss, als in den synthetisch dargestellten Alkinbasen.

Obgleich wir die Versuche nicht ausgeführt haben, glauben wir doch nicht daran zweifeln zu dürfen, dass auch  $\alpha$ -Methylpipecolylalkin und Lupedidylalkin durch Reduction Coniin liefern.

Dass eine so gewaltsame Reaction nothwendig ist, wie die Behandlung des Conhydrins mit Jodwasserstoff bei  $150^\circ C.$ , um diese Base zu Coniin zu reduciren, beweist, im Gegensatz zu der verhältnissmässig leicht auszuführenden Reduction unserer beiden Alkine zu Coniin, dass im Conhydrin die Hydroxylgruppe erheblich schwerer

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2531 und in vorstehender Abhandlung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 2588.      <sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 2533.

<sup>4)</sup> Wir nehmen dabei für  $\alpha$ -Aethyl-Piperylalkin und für  $\alpha$ -Methyl-Pipecolylalkin je 2 r und 2 l optischisomere, und für jedes Alkin also 2 r acemische Formen als möglich an; für das  $\alpha$ -Lupedidylalkin nur eine r und eine l isomere Form und ein Racemat wie beim Coniin.

angreifbar ist, als wenn sie sich in der Seitenkette befinden würde, was mit der Annahme A. W. Hofmann's, wonach die Hydroxylgruppe im Kern steht, übereinstimmt.

Der Möglichkeit, die Conhydrine als Oxyisopropylpiperidin anzusehen, steht die nahe Beziehung derselben zu dem Coniin entgegen, welches notorisch ein Normalpropylpiperidin ist, so dass bei Ueberführung des Conhydrins in Coniin eine Atomwanderung stattfinden müsste. Erscheint eine solche unter dem Einfluss der energischen Reaction auch nicht als völlig ausgeschlossen, so macht doch das Verhalten der Hydroxylgruppe des Conhydrins bei der Reduction eine solche Annahme sehr unwahrscheinlich. Wir setzen unsere Versuche in dieser Richtung über das Conhydrin fort.

Karlsruhe. Chem. Laboratorium der technischen Hochschule.

398. C. Engler: Zur Kenntniss der Ester und Amide der Pyridincarbonsäuren.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Die Mittheilung von Hans Meyer<sup>1)</sup> über die Darstellung des Esters und Amides der Picolinsäure veranlasst mich, die Resultate einiger Arbeiten zu veröffentlichen, welche im hiesigen Laboratorium auf meine Veranlassung ausgeführt worden sind. Diese Versuche waren in der Absicht unternommen, einen Vergleich des Verhaltens der Chinolinsäure mit der Phtalsäure durchzuführen und dabei zunächst zu constatiren, ob und inwieweit der Stickstoff des Pyridinringes auf den Charakter der Imidgruppe im Chinolinsäureimid von Einfluss sei. Bei der stark basischen Natur des Pyridins erschien es nicht ausgeschlossen, dass der negative Charakter des Imidwasserstoffes eine Einbusse erleide. Indem unsere ersten Versuche ergaben, dass bei den Reactionen zur Bildung des Imides aus der Dicarbonsäure sich immer  $\alpha$ -Kohlendioxyd abspaltete und Nicotinsäurederivate gebildet wurden, gingen wir bei den weiteren Versuchen von dem Diamid der Chinolinsäure aus, bei welchem diese Abspaltung ausgeschlossen ist. Die Darstellung des Chinolinsäurediamides gelang leicht durch Einwirkung von Ammoniak auf die neutralen Ester. Bei Gelegenheit dieser Untersuchung lernten wir auch eine Reihe von Estern und Amidn der Chinolinsäure, sowie der Picolinsäure und Nicotinsäure kennen, die zwar an sich wenig Bedeutung besitzen, deren Kenntniss für bestimmte Zwecke aber doch erwünscht sein kann.

<sup>1)</sup> Monatshefte f. Chem. 15. 164.

Die folgenden Derivate der Picolinsäure hat Hr. Böttner dargestellt:

**Picolinsäure-Methylester** erhält man beim Durchleiten von Salzsäure durch eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 1 Th. Picolinsäure in 20 Th. Methylalkohol. Das anfänglich sich ausscheidende Chlorhydrat der Säure löst sich nach längerem Erhitzen im Salzsäurestrom wieder auf. Nach etwa 2 stündigem Erhitzen dampft man unter Durchleiten von Salzsäure ab, zersetzt das gelöste Chlorhydrat des Esters mit Sodalösung oder Natronlauge, schüttelt mit Aether aus und destillirt nach Vertreiben des letzteren den Ester über. Er siedet bei  $232^{\circ}$  (uncorr.) und schmilzt bei  $+ 14^{\circ}$ .

Analyse: Ber. Procente C 61.31, H 5.11.  
Gef. » » 61.29, » 5.38.

Der Picolinsäuremethylester ist in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich, fast unlöslich in Ligroin. Es gelingt wegen seiner hygroskopischen Eigenschaft nicht, ihn umzukristallisiren. Das ebenfalls hygroskopische Chlorhydrat lässt sich durch Eintropfen conc. Salzsäure in eine alkoholische Lösung des Esters darstellen. Ein Platinsalz erhält man durch Vermischen einer conc. salzsauren Lösung des Esters mit Platinchlorid; es bildet orangegelbe Prismen mit 2 Mol, Wasser, die bei  $100^{\circ}$  fortgehen.

Analyse: Ber. Procente: Pt 27.01, H<sub>2</sub>O 5.00.  
Gef. » » 26.98, » 4.97.

Der Picolinsäure-Aethylester wird nach Hans Meyer durch Eitzen von picolinsaurem mit äthylschwefelsaurem Kalium auf  $150^{\circ}$  erhalten; bequemer und einfacher dürfte die von uns beim Methylester beschriebene Methode, die beim Aethylester noch glatter verläuft, sein. Er bildet eine fast farblose, bei  $243^{\circ}$  (uncorr.) siedende Flüssigkeit (H. Meyer: 241<sup>o</sup>).

Analyse: Ber. Procente: C 63.57, H 5.96.  
Gef. » » 63.58, » 6.26.

Das Chlorhydrat ist ebenfalls leicht löslich, das Platinsalz krystallisirt ohne Wasser.

Analyse: Ber. Procente: Pt 27.31,  
Gef. » » 27.24.

**Picolinsäure-Propylester** bildet ein schwach gelb gefärbtes Oel von angenehmem Geruch. Sdp.  $255^{\circ}$  (uncorr.).

Analyse: Ber. Procente: C 65.45, H 6.66.  
Gef. » » 65.50, » 7.12.

Das aus Wasser krystallisirt zu erhaltende Platinsalz bildet orangegelbe Blätter

Analyse: Ber. Procente: Pt 26.28.  
Gef. » » 26.16.



Picolinsäure-Isobutylester wurde als wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp. 261.5° (uncorr.) erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 67.03, H 7.26.  
Gef. » » 67.04, » 7.54.

Das Platinsalz resultirt aus verdünntem Alkohol als gelbes Krystallpulver.

Analyse: Ber. Procente: Pt 25.32.  
Gef. » » 25.37.

Picolinsäure-Amylester ist ein gelbliches Oel von unangenehmem Geruch, bei 278—279° unter schwacher Zersetzung siedend.

Analyse: Ber. Procente: C 68.39, H 7.77.  
Gef. » » 68.02, » 8.13.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Platinsalz bildet schöne gelbe Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: Pt 24.43.  
Gef. » » 24.28.

Picolinsäure-Amid,  $\text{NC}_5\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , wird nach H. Meyer durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Picolinsäureester bei 105—110° dargestellt. Wir stellten dasselbe Amid durch Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung des Aethylesters dar, wobei das Amid nach wenigen Stunden als compacter krystallinischer Niederschlag erhalten wird, der aus Alkohol umkrystallisirt werden kann.

Noch leichter erhält man das Amid durch Ueberschichten des Esters mit dem  $1\frac{1}{2}$ fachen conc. wässrigen Ammoniaks, wobei der Ester direct in das gut krystallisirende Amid übergeht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schöne Krystalle. Schmelzpunkt 107° (uncorr.). (H. Meyer 103.5°).

Analyse: Ber. Procente: C 59.01, H 4.91.  
Gef. » » 58.99, » 5.28.

Das Amid ist in Alkohol und in Benzol leicht löslich, schwer in Wasser. Das Chlorhydrat erhält man aus der alkoholischen Lösung des Amids mit conc. Salzsäure in gut krystallisirenden, glänzenden Blättchen, die an der Luft rasch verwittern. Das Platinsalz bildet ein tief oranges Krystallpulver.

Analyse: Ber. Procente: Pt 29.74.  
Gef. » » 29.79.

Das Picolinsäure-Anilid,  $\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , entsteht beim Erhitzen molecularer Mengen Picolinsäure und Anilin auf 120°, bis kein Wasser mehr entsteht, Lösen des Rückstandes in Alkohol, Entfärben mit Thierkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Auch durch Ankochen des Reactionsproductes mit viel Wasser, worin das Anilid löslich ist, kann man dieses rein erhalten. Schmelzpunkt 76°.

Analyse: Ber. Procente: C 72.72, H 5.05.  
 Gef. » » 72.69, » 5.51.

Das Ortho-Toluid (Erhitzen auf 130°), feine seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 64.5°, Para-Toluid (Erhitzen auf 140°), tafelförmige Krystalle vom Schmp. 104° und Naphthalid, schwach röthlich gefärbte Nadeln vom Schmp. 128° sind dargestellt worden. Dieselben lassen sich meist am besten aus heissem Alkohol umkrystallisiren.

Hr. J. Bueb<sup>1)</sup> hat auf meine Veranlassung die folgenden Nicotinsäure- und Chinolinsäure-Derivate dargestellt.

Nicotinsäure-Methylester. Derselbe, ebenso wie die übrigen Ester, wird nach der für die Picolinsäure-Ester angewandten Methode gewonnen. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, Schmp. 38°, destillirt bei 204° (uncorr.) als farblose Flüssigkeit und löst sich in Wasser, Alkohol und Benzol. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für  $\text{NC}_7\text{H}_7\text{O}_2$ .  
 Procente: C 61.31, H 5.11, N 10.22.  
 Gef. » » 61.49, » 5.07, » 10.05.

Mit Salzsäure entsteht ein krystallisirendes Chlorhydrat. Der Nicotinsäure-Aethylester bildet ein wasserhelles Oel, welches bei 218° siedet und erst unter 0° fest wird. Löslich in Alkohol. Mit Salzsäure bildet sich ein Chlorhydrat.

Analyse: Ber. Procente: C 63.57, H 5.96, N 9.27.  
 Gef. » » 63.66, » 6.06, » 9.37.

Nicotinsäure-Propylester, ebenfalls ein wasserhelles Oel, das bei 232° siedet.

Analyse: Ber. Procente: C 65.45, H 6.66.  
 Gef. » » 65.29, » 6.79.

Nicotinsäure-Amylester, gelblich gefärbtes Oel, das bei 259° siedet.

Analyse: Ber. Procente: C 68.39, H 7.77.  
 Gef. » » 68.93, » 7.19.

Nicotinsäure-Amid,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{CO.NH}_2$ , ist durch längeres Einleiten von Ammoniakgas in die Lösung des Methyl-Esters in Methylalkohol und mehrtägiges Stehen zu erhalten, worauf sich das Amid in feinen, verfilzten Nadeln ausscheidet, die aus Alkohol umkrystallisirt bei ca. 125° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 59.01, H 4.91.  
 Gef. » » 58.70, » 5.19.

Chinolinsäure-Dimethylester<sup>1)</sup>,  $\text{NC}_5\text{H}_3(\text{CO.OCH}_3)_2$ . Man löst 15 g Chinolinsäure in 200 g Methylalkohol und leitet durch die kochende Flüssigkeit 2 Stunden lang Salzsäuregas, verjagt den Alko-

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss., Karlsruhe, 1890 bezw. 1891.

hol, neutralisirt mit Soda, schüttelt mit Aether aus und verdunstet. Den Rückstand löst man in einem kochenden Gemisch von gleichen Theilen Schwefelkohlenstoff und Ligroin, woraus man den Ester in schönen glänzenden Krystallblättern erhält, die bei 53—54° schmelzen.

Analyse: Ber. Procents: C 55.38, H 4.61.  
Gef. » » 55.19, » 4.95.

Chinolinsäure-Diäthylester, durch Destillation gereinigt, bildet er ein gelbliches Oel, das unter geringer Zersetzung bei 280 bis 285° siedet.

Analyse: Ber. Procents: C 59.19, H 5.82.  
Gef. » » 59.14, » 6.01.

Chinolinsäure-Dipropylester bildet ein hellgelb gefärbtes Oel von durchdringendem Geruch, das über 300° siedet und an der Luft braun wird.

Chinolinsäure-Diamid,  $\text{NC}_5\text{H}_3(\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_2$ . Dieses Amid kann nach dem bei Nicotinsäureamid angegebenen Verfahren hergestellt werden, bequemer und reiner erhält man es durch Ueberschichten des Chinolinsäure-Diäthylesters mit concentrirtem wässrigem Ammoniak, wobei der Ester allmählich zu einem Conglomerat von spiessigen Krystallen erstarrt.

Analyse: Ber. Procents: C 50.91, H 4.24, N 25.45.  
Gef. » » 50.78, » 4.67, » 25.81.

Das Diamid schmilzt bei 209° (uncorr.), ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Die weitere Untersuchung dieses Diamides hat Hr. A. Kronstein<sup>1)</sup> auf meine Veranlassung im hiesigen Laboratorium durchgeführt.

Chinolinsäure-Imid,  $\text{NC}_5\text{H}_3(\text{CO})_2\text{NH}$ . Nachdem die Versuche der Darstellung des Imides durch Einwirkung von Chinolinsäureanhydrid und Ammoniak auf keine Weise zum Ziel führten, weil bei dem nicht zu umgehenden starken Erhitzen sich Kohlendioxyd abspaltet, gelang es, das Imid durch Erhitzen des Chinolinsäurediamides darzustellen. Im Oelbade erwärmt, beginnt schon bei 160—170° die Abspaltung von etwas Ammoniak, doch wird sie erst gegen 200° deutlicher und verläuft rascher bei und etwas über 209°, nachdem die Masse geschmolzen ist. Entweicht schliesslich kein Ammoniak mehr, so löst man die inzwischen schmutzig-braun gewordene Masse in heissem Eisessig, von dem bei der Schwerlöslichkeit des Imids ein grosser Ueberschuss genommen werden muss. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das Imid als gelblich gefärbte Krystallmasse aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol farblos erhalten wird. Schmelzpunkt 227° (uncorr.). 18 g Diamid lieferten 15 g Imid, also fast die theoretische Ausbeute.

Analyse: Ber. Proc.: C 56.75, H 2.70, N 18.91.  
 Gef. » » 56.70, » 3.18, » 19.25.

Das Imid ist in Wasser, Alkohol und Eisessig schwer löslich, unlöslich in Ligroin und Benzol.

Die Acetylverbindung,  $\text{N C}_5\text{H}_3(\text{CO})_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ , entsteht bei 6—7 stündigem Erwärmen molecularer Mengen von Imid und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Das nach dem Erkalten krystallinische dunkelgefärbte Product wird durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in feinen, weissen, bei  $161\text{--}162^\circ$  (uncorr.) schmelzenden Nadeln erhalten.

Phenylchinolinsäureimid,  $\text{N C}_5\text{H}_3(\text{CO})_2\text{N C}_6\text{H}_5$ . Dieses Anil erhält man beim Erhitzen von Imid mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin am Rückflusskühler, bis der ursprüngliche Ammoniakgeruch verschwindet. Nachdem aus der rückständigen krystallinischen Masse der Ueberschuss des Anilins mit ganz wenig Alkohol beseitigt ist, krystallisirt man aus kochendem Alkohol um und erhält dabei das Anil in Form von seidenglänzenden, verfilzten Nadeln vom Schmp.  $228^\circ$  (uncorr.), die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind.

Analyse: Ber. Proc.: C 69.64, H 3.57, N 12.50.  
 Gef. » » 69.83, » 3.46, » 12.83.

Das Platinsalz bildet sich beim langen Stehen der salzsauren Lösung des Anils mit Platinchlorid im luftverdünnten Raume in rothen Nadelchen.

Chinolinsäureimidkalium bildet sich nach mehrstündigem Stehen einer Mischung von Imid und Aetzkali, beide in Alkohol gelöst, in Gestalt von weissen zu Warzen gruppirten Nadeln, die bei  $100^\circ$  noch 1 Mol. Wasser enthalten, das sie erst bei  $115^\circ$  verlieren. Die Analyse der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz ergab:

Ber. Procente: K 19.11.  
 Gef. » » 19.08.

Das Imidkalium ist sehr hygroskopisch; die an der Luft zerflossene Masse wird erst nach mehrtägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure wieder krystallinisch. Die Ausbeute ist eine sehr gute. — Versuche, aus dem Imidkalium durch längeres Kochen chinolinaminsaures Kalium zu erhalten, führten uns zur völligen Spaltung in chinolinsaares Kalium und Ammoniak. Auch die Reduction des Imids zu einem Imidin ergab nicht das erwartete Resultat.

Karlsruhe, Chem. Laboratorium d. techn. Hochschule.

339. C. Willgerodt: Ueber Jodoso- und Jodverbindungen des *p*-Dijodbenzols.

(Eingegangen am 21. Juni.)

a) *p*-Jodjodosobenzolverbindungen und das *p*-Jodjodobenzol.

Im Jahre 1892 war es mir bereits gelungen, ein — wenn auch noch nicht vollkommen reines — *p*-Phenyljodidtetraclorid<sup>1)</sup> darzustellen. — Neuerdings habe ich die Chlorirung des Jodes im *p*-Dijodbenzol wieder aufgenommen, um zunächst das *p*-Jodphenyljodidchlorid zu gewinnen und Derivate davon zu erzeugen. — Wie aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist, lässt sich das Dichlorid in der That bilden und wie die Jodidchloride verarbeiten.

Tabelle über *p*-Jodjodosobenzolverbindungen und das *p*-Jodjodobenzol.

Verbindung	Farbe	Form	Zersetzungspunkt
$p\text{-J C}_6\text{H}_4 \cdot \text{JCl}_2$ . . .	gelb	kurze Prismen	gegen 150°
$p\text{-J C}_6\text{H}_4 \cdot \text{JO}$ . . .	hellgelb	amorph	120°
$p\text{-J C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$	weiss, farblos	Plättchen	Schmp. gegen 215°
$p\text{-J C}_6\text{H}_4 \cdot \text{JO}_2$ . . .	weiss	kleine Nadelchen	232°

1. *p*-Jodphenyljodidchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}(\text{JCl}_2)$ .

Zur Darstellung vorstehender Verbindung leite man in eine verdünnte, nicht durch Eis gekühlte Chloroformlösung des *p*-Dijodbenzols, aus welcher sich letzteres selbst beim Erkalten nicht ausscheidet, nur so lange Chlor ein, bis sich eine erkleckliche Menge des Dichlorides ausgeschieden hat; hierauf filtrire man die feste Substanz ab und wasche sie mehrere Male mit Chloroform aus, um anhängendes Dijodbenzol zu entfernen. Werden beim Chloriren die Chloroformlösungen zu concentrirt und zu kalt angewandt, dann kann das ausfallende Chlorid soviel Dijodbenzol enthalten, dass es aus Chloroform oder Benzol umkrystallisirt werden muss; chlorirt man dagegen die längere Zeit in Lösung verbleibende Substanz zu lange und zwar auch dann noch weiter, wenn bereits das Dichlorid ausgefallen ist, dann ist dasselbe stets durch bestimmte Mengen des Tetraclorides verunreinigt.

Das *p*-Jodjodidchloridbenzol löst sich in kochendem Benzol und Chloroform unter geringer Zersetzung mit gelber Farbe auf; beim Erkalten der Lösungen scheidet sich aus denselben anfangs nur das Dichlorid aus, während das Dijodbenzol in Lösung bleibt; giesst man dieselbe zeitig genug von den Krystallen ab, so erhält man das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3494.

Chloradditionsproduct rein. Das *p*-Jodphenyljodidchlorid krystallisiert aus Benzol- und Chloroformlösungen in prachtvollen gelben, kurzen, sehr wohl ausgebildeten Prismen, die sich gegen 150° zersetzen. Enthalten die Krystalle Tetrachlorid, so zersetzen sie sich, je nach der Menge der Beimischung, bei 151, 153, 155 und 157°; werden dieselben dagegen durch Dijodbenzol verunreinigt, dann liegt der Zersetzungspunkt unter 150°. — Alkohol, Aceton und Eisessig kann man zum Umkrystallisiren des *p*-Jodphenyljodidchlorides nicht verwenden, weil sich dasselbe in diesen Lösungsmitteln rasch umsetzt und vollständig in *p*-Dijodbenzol übergeht.

Analysen von *p*-Jodjodidchloridbenzolpräparaten, die verschiedene Zersetzungspunkte zeigten:

- 1) Eine Substanz, die sich bei 150° zersetzte, lieferte beim Titiren des aus Jodkalium in essigsaurer Lösung ausgeschiedenen Jodes mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron 17.9 statt 17.7 pCt. Chlor;
- 2) eine Substanz, die sich zwischen 151—153° zersetzte, lieferte 20.4 pCt. Chlor,
- 3) eine Substanz, die durch Chlorirung von *p*-Dijodbenzol in Eisessiglösung erhalten worden war und die sich bei 153° zersetzte, lieferte beim Titiren 22.69 und 24.71 pCt. Chlor;
- 4) eine Substanz, die sich bei 155—157° zersetzte, lieferte 26.7 pCt. Chlor.

## 2. *p*-Jodjodosobenzol, $C_6H_4J(JO)$ .

Das *p*-Jodjodosobenzol ist ein amorphes, hellgelbes Pulver, dem der Geruch der Jodosverbindungen eigen ist; bei 120° zersetzt es sich explosionsartig mit Geräusch, jedoch ohne Knall. Es giebt kein Lösungsmittel, mit dem man diese Verbindung zu lösen und dadurch zu reinigen vermöchte; da sie indessen fast unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol ist, so kann man diese Flüssigkeiten dazu verwenden, das *p*-Dijodbenzol aus dem *p*-Jodjodosobenzol auszuziehen.

Bei der Titration des durch Chloroform von *p*-Dijodbenzol befreiten Jodjodosobenzols wurden 4.52 und 4.66 pCt. statt 4.62 pCt. Sauerstoff gefunden. — Durch kochendes Wasser wird das Jodjodosobenzol übergeführt in Jodjodobenzol und *p*-Dijodbenzol, durch kalten Eisessig in das entsprechende Acetat, durch kochenden Alkohol in *p*-Dijodbenzol.

Bei der Darstellung des *p*-Jodjodosobenzols habe ich meine alte bewährte Methode angewandt, d. h. ich habe das *p*-Jodjodidchloridbenzol in einem »Erlenmeyer« mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und mit einem Glasstabe, wenn es nöthig wurde, verrieben. Die Umsetzung des Chlorids vollzieht sich zusehends; nach ihrer Vollendung hat man die entstandenen hellgelben Massen abzufiltriren, an

der Luft zu trocknen und schliesslich mit Chloroform auszuziehen, wenn man reines Jodjodosobenzol gewinnen will. — Die alkalischen Mutterlaugen des Jodjodosobenzols lieferten, mit conc. Salzsäure übersättigt, keine Fällung von Jodphenyljodidchlorid; es scheint somit der Schluss gerechtfertigt zu sein, dass das *p*-Jodjodosobenzol unlöslicher in verdünnter Natronlauge ist als das Jodosobenzol.

### 3. *p*-Jodphenyljodacetat, $C_6H_4JJ(O_2C_2H_3)_2$ .

Das essigsäure *p*-Jodjodosobenzol konnte nur in der Weise rein erhalten werden, dass das Jodjodosobenzol mit kaltem Eisessig geschüttelt und verrieben wurde; bei dieser Operation verbleiben meist weissliche, feste Rückstände, von denen man abzufiltriren hat. Aus der klaren Eisessiglösung scheiden sich nach und nach weisse, unter dem Mikroskop betrachtet, durchsichtige Plättchen ab, die erst gegen  $215^\circ$  schmelzen; ob vor dem Schmelzen eine Umsetzung der Verbindung stattfindet, vermochte nicht festgestellt zu werden. — Bei der Titration einer solchen Substanz wurden 3.57 pCt. Sauerstoff gefunden und es sind auch 3.57 pCt. berechnet worden.

Wurde *p*-Jodjodosobenzol, dargestellt aus einem Jodidchlorid, das sich bei  $153^\circ$  zersetzte, vollständig in kochendem Eisessig aufgelöst, dann wurden aus der Lösung grosse, durchsichtige Tafeln erhalten, die, da sie gegen  $130^\circ$  schmelzen, sicherlich *p*-Dijodbenzol waren; weiter schieden sich Täfelchen aus, die gegen  $215^\circ$  schmolzen, endlich aber wurden auch einheitlich aussehende, kleine, weisse, an den Enden sehr zugeschärfte Prismen erhalten, die beim Titriren 6.03 pCt. statt 3.57 pCt. Sauerstoff ergaben. Diese Prismen begannen bei einer Temperatur von  $210^\circ$  stark zusammenzuschumpfen und bei  $225^\circ$  schmolzen sie zu einer unklaren Flüssigkeit. Das Jodjodbenzol enthält 8.84 pCt., das *p*-Phenylendijodidtriacetat dagegen müsste beim Titriren 5.65 pCt. Sauerstoff liefern. Es ist somit nicht unwahrscheinlich, dass die analysirten Krystalle ein Gemenge von Jodjodbenzol und essigsäurem *p*-Dijodosobenzol gewesen sind; letztere Verbindung wäre selbstverständlich aus einem *p*-Dijodosobenzol hervorgegangen, das dem Jodjodosobenzol beigemischt gewesen wäre.

### 4. *p*-Jodjodbenzol, $C_6H_4J(JO_2)$ .

Auch diese Verbindung wurde auf den beiden von mir zuerst bekannt gegebenen Wegen zur Erzeugung von Jodverbindungen dargestellt. 1) *p*-Jodjodosobenzol wurde mit Wasser gekocht; in diesem Falle destillirte das *p*-Dijodbenzol über und das *p*-Jodjodbenzol blieb zum Theil gelöst, zum Theil ungelöst zurück. Das aus Eisessig umkrystallisirte Product explodirt mit starkem Knall bei einer Temperatur von ungefähr  $232^\circ$ ; es repräsentirt weisse Nadelchen, die schwer

in Eisessig und Wasser zu lösen sind. In Aether, Chloroform und Benzol ist das *p*-Jodjodobenzol unlöslich, sehr schwer löslich ist es auch in Alkohol.

Bei der Titration der bei 232° explodirenden Substanz, dargestellt aus einem bei 150° sich zersetzenden *p*-Jodphenyljodidchlorid, wurden 8.80 statt 8.84 pCt. Sauerstoff gefunden. 2) Die zweite Darstellungsweise des *p*-Jodjodobenzols ist die, *p*-Jodjodosobenzol trocken zu erhitzen im Dampfschranke u. s. w. bei 90—100°; schon nach einigen Stunden des Erhitzens nimmt die auf Papier oder Gläsern ausgebreitete Substanz eine weisse Farbe an; krystallisirt man die vollständig umgesetzten Massen schliesslich aus Eisessig um, so gelangt man auch auf diesem Wege zum Jodjodobenzol.

*b) p-Dijodosobenzolverbindungen und das p-Dijodobenzol.*

1. *p*-Phenylendijodtetrachlorid,  $C_6H_4(JCl_2)_2$ .

Bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen, vorstehende Verbindung vollständig rein darzustellen. Verreibt man das *p*-Jodphenyljodidchlorid sehr fein in einem Mörser und chlorirt es darauf längere Zeit, indem man es mit Chloroform übergiesst, so nimmt der Chlorgehalt desselben zu und der Zersetzungspunkt erhöht sich auf 155—157°. Eine Analyse von der so dargestellten Substanz lieferte 26.7 pCt. Chlor; das Tetrachlorid enthält 30 pCt., das Dichlorid dagegen nur 17.7 pCt. Chlor. Die gelbe, von den Krystallen abfiltrirte Chloroformlösung, die stark mit Chlor übersättigt war, lieferte hellgelbe Nadelchen, die einen Zersetzungspunkt von 157—159° zeigten. Beim Titriren dieser Nadeln wurden 28.4 statt 30 pCt. Chlor gefunden.

2. *p*-Dijodosobenzol,  $C_6H_4(JO)_2$ .

Diese hochinteressante Substanz ist isomer mit dem *p*-Jodjodobenzol,  $C_6H_4J(JO)_2$ , sie repräsentirt ein sehr hellgelbes Pulver, das sich beim Erhitzen ohne Explosion zersetzt. Mit Sicherheit konnte die Zersetzungstemperatur bislang aus dem Grunde noch nicht ermittelt werden, weil die mir vorliegende Verbindung noch unrein war.

3. *p*-Phenylendijodidtetraacetat,  $C_6H_4[J(O_2C_2H_3)_2]_2$ .

Wurde das *p*-Dijodosobenzol durch Kochen mit Eisessig gelöst, dann schieden sich aus der erkaltenden Lösung kleine, sehr gut ausgebildete, mit scharfen Kanten versehene Prismen aus, die gegen 232° unter Zersetzung schmolzen. Wenngleich bei einer Titration der erhaltenen Substanz 5.64 statt 5.65 pCt. Sauerstoff gefunden wurden, so bitte ich diese Mittheilung dennoch als eine vorläufige ansehen zu wollen, da ich die Darstellung des *p*-Dijodosobenzols und seiner Derivate wiederholen werde.



4. *p*-Dijodobenzol,  $C_6H_4(JO_2)_2$ .

Kocht man das *p*-Dijodosobenzol mit Wasser, so geht es rasch in die Dijodoverbindung unter Abgabe von Dijodbenzol über. Das Dijodobenzol krystallisirt aus Eisessig in weissen, mikroskopisch kleinen Nadelchen, deren Zersetzungspunkt tiefer liegt als der vom *p*-Jodjodobenzol; es ist sehr schwer löslich in Wasser und Eisessig.

Freiburg i. B., den 24. Juni 1894.

