

***Berichte der deutschen  
chemischen Gesellschaft***

**Tome 1**

**1895**

CPmg

# BERICHTE

DER



## DEUTSCHEN

# CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD. TIEMANN. 28/1

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

ACHTUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

LAKE FOREST  
UNIVERSITY LIBRARY

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

NW. KANFENSTRASSE 11

1896.

22325

# BERICHTE

DER

## DEUTSCHEN

### CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

ACHTUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

**BAND I.**

Protokoll der Sitzung vom 14. Januar	Seite	1.
» » » » 23. » »		103.
» » » » 11. Februar » »		177.
» » » » 25. » »		307.
» » » » 11. März » »		421.
» » » » 25. » »		529.
» » » » 8. April » »		721.
» » » » 29. » »		971.
» » » » 13. Mai » »		1095.

---

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSRUHE II.

1895.



## Sitzung vom 14. Januar 1895.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst die Versammlung aus Anlass des Jahreswechsels und giebt der Hoffnung Ausdruck, dass in dem soeben begonnenen Jahre die Zwecke der Gesellschaft durch ein einmütiges Zusammenwirken aller Mitglieder ebenso wie bisher in gedeihlicher Weise gefördert werden. Er heisst sodann den in die Reihe der einheimischen Mitglieder übergetretenen Hrn. Prof. Dr. Georg Merling willkommen.

Der Schriftführer theilt mit, dass die in der General-Versammlung vom 14. December 1894 zu Ehrenmitgliedern und zu Mitgliedern des Vorstandes ernannten Herren die auf sie gefallene Wahl sämmtlich angenommen haben. Die neugewählten Ehrenmitglieder haben die Anzeige der erfolgten Wahl durch die nachstehenden, an den Schriftführer gerichteten Schreiben beantwortet:

St. Petersburg, den 7./19. December 1894.

Hochgeehrter Herr!

Tief gerührt habe ich Kenntniss genommen von dem Inhalt Ihres Schreibens vom 3./15. December d. J. Ich ersuche Sie, der Gesellschaft mitzuthemen, dass ich mit grösstem Danke die auf mich gefallene Wahl eines Ehrenmitgliedes der Deutschen chemischen Gesellschaft annehme. Es ist dies die höchste Auszeichnung, welche einem Vertreter unserer Wissenschaft zu Theil werden kann, geht sie doch von den berufensten Richtern aus! Die Gesellschaft zählt unter ihren Ehrenmitgliedern die glänzendsten Namen der Wissenschaft, und fern liegt es mir, meine Verdienste mit jenen der berühmten Gelehrten messen zu wollen. Was ich geleistet habe und wodurch ich der Gesellschaft habe nützen können, ist ein Werk der Arbeit und des Fleisses, nicht des Genies.

Als ein sichtbares Zeichen meines innigsten Dankes lege ich hier mein Bildniss bei und ersuche die Gesellschaft, jenes Werk

von mir anzunehmen, dem ich die meisten Jahre meines Lebens gewidmet habe. Mein Verleger ist beauftragt, ein Exemplar der dritten Auflage meines Handbuchs der organischen Chemie der Gesellschaft zuzustellen.

Ganz ergebenst

F. Beilstein.

Paris, le 17 Décembre 1894,  
3 Rue Mazarine, au Palais de l'Institut.

Très honoré Monsieur!

J'ai reçu la lettre par laquelle vous me faites l'honneur de m'informer que la Société Chimique Allemande m'a nommé son membre d'honneur.

Je vous prie de vouloir bien lui transmettre mes remerciements pour cette preuve d'estime qu'elle veut bien donner aux travaux que j'ai publiés depuis quarante cinq années.

Veuillez, Monsieur, agréer l'assurance  
de ma haute considération.

M. Berthelot.

Paris, le 18 Décembre 1894.  
9 Rue Michelet.

Monsieur le Secrétaire!

En réponse à la lettre que vous m'avez fait l'honneur de m'écrire le 15 Décembre, je m'empresse de vous exprimer les sentiments de reconnaissance qui me pénètrent au sujet du grand honneur qu'a bien voulu me faire la Société Chimique Allemande en me nommant l'un de ses membres honoraires. Cette haute distinction accordée par l'association de chimistes la plus puissante et qui compte dans son sein tant de maîtres éminents de la science est l'une des plus hautes récompenses que puisse ambitionner un travailleur. Elle dépasse assurément le prix dont je jugeais dignes mes faibles efforts.

Je vous prie, Monsieur le Secrétaire, de vouloir bien vous faire auprès de la Société l'interprète de ma gratitude et d'agréer l'expression de ma haute considération.

C. Friedel.

St. Petersburg, den 8./20. December 1894.

Hochgeehrter Herr!

Aus Ihrem werthen Schreiben vom 15. December d. J. ersehe ich, dass die Deutsche chemische Gesellschaft mich zu ihrem Ehrenmitglied erwählt hat.

Indem ich diese Wahl des hochgeehrten Vereins als eine grosse Ehre für mich betrachte, empfangen Sie diese Auszeichnung meiner hochgeehrten Fachgenossen als ein Zeichen ihrer freundlichen Gesinnung mir gegenüber.

Uebrigens Sie meinen herzlichsten Dank der hochgelehrten Gesellschaft und hegen Sie die Ueberzeugung, dass ich, so viel es in meinen Kräften steht, an der vielseitigen wissenschaftlichen Thätigkeit der Deutschen chemischen Gesellschaft theilnehmen will.

Hochachtungsvoll

D. Mendeleef.

Der Schriftführer verliest sodann die hierunter abgedruckten Auszüge aus den Protocollen der Vorstands-Sitzungen vom 12. und 14. December 1894.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Aubert, Axel,	} Charlottenburg;
Dedichen, Jens,	
Leach, Mary F.,	South Hadley;
Flatau, J.,	Charlottenburg;
Baur-Breitenfeld, Karl von,	} Erlangen;
Dietz, Karl,	
Becker, Julius,	
Melzer, Herm.,	
Fuchs, Albert,	
Frankl, J.,	Charlottenburg;
Thiele, Herm. P. K. H.,	Dresden;
Caroselli, Dr. Arnold,	
Gurwitsch, Léo,	
Hentsch, Robert,	
Zündel, Charles,	} Mülhausen i. E.;
Jedlicka, Johannes,	
Messing, Stanislaus,	
Meyer, Alfred,	
Gassmann, Charles,	
Moskowitz, N.,	Charlottenburg;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

- Anspach, Richard, Kasernenstr. 30,  
 Behseler, Heinrich, Maxstr. 41,  
 Kiel, Joseph, Rosenthal 12,  
 Peny, Georges L. F. E., Venusberg  
 Werg 23,  
 Rosenberg, Dr. Max von, Sarel-  
 kembe 15,  
 Ruebel, Reinhard, Agrippinenstr. 2,  
 Mannstädt, Heinr., Goethestr. 20,  
 Mehring, Heinr., am Weiher 1,  
 Poppelsdorf,  
 Buddeberg, Dr. Max, Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.,  
 Leverkusen b. Cöln (durch A. Driedger und O. Dressel);  
 Erb, H., Seegarten 2,  
 Zimmer, C., Neuenheim bei Heidel-  
 berg, Haus Windeck,  
 Benfey, H., Hauptstr. 78,  
 Lotti, Alfredo, } Roma, Instituto chimico Univers. (durch  
 Rossi, Guido, } G. Jaubert und A. Miolati);  
 Lottermoser, C. A. Alfred,  
 Zelleschestr. 31 pt., } Dresden (durch  
 H. Hempel und  
 R. Möhlau);  
 Mohr, Ernst W. M., Reichstr. 17,  
 Tkatsch, Akim, Elisenstr. 4 pt.,  
 Gillern, Hans Freiherr von, Hohe-  
 strasse 51 pt.,  
 Lehmann, Adolf,  
 Loeben, Wolf von, { Chem. Laborat., }  
 Steffens, Carl, { Liebigstr. 18,  
 Bechler, Wilhelm, }  
 Leipzig (durch  
 R. Behrend und  
 H. Stobbe);  
 Weintraud, Dr., Luisenstr. 54, Berlin NW. (durch A.  
 Kossel und E. Laves);  
 Sertorius, Dr. Adolf, Pharm. Institut, München (durch  
 A. Hilger und C. Mai);  
 Hambach, J., } Univers.-Laborat., Bern (durch  
 Cornelson, A., } St. v. Kostanecki und J. Peterhans);  
 Komarowsky, Dr. A., Nikolajeff (Südrussland), Potem-  
 kinskaja (durch St. v. Kostanecki und J. Peterhans).  
 Birk, Rud., Spitalstr. 16,  
 Dischinger, Adolf, Loschgestr. 84 II,  
 Ganser, Fritz, Werkestr. 12,  
 Wartanian, Dr. Wartan, Nikolaistrasse 4, Quartier 43,  
 St. Petersburg (durch F. Tiemann und G. Lemme);  
 Bonn (durch  
 R. Anschütz und  
 H. Klinger);  
 Heidelberg (durch  
 V. Meyer und  
 L. Gattermann);

- Gundlich, Ch., Lutherstrasse 43, Heidelberg (durch E. Knoevenagel und L. Gattermann);
- Pollak, Friedrich, Chem. Laborat., Karlsruhe (durch C. Engler und P. Friedländer);
- Schamelhout, Albrecht, Wattensstr. 22, Brüssel (durch P. Wilde und A. Reychler);
- Kunheim, Erich, Dorotheenstr. 32, Berlin (durch H. Kunheim und H. Wichelhaus);
- Lindenberg, Eugen,
- Holroyd, Fraser,
- Hollandt, Friedr.,
- Holzinger, Otto,
- Wagner, H.,
- Osborne, Wilh.,
- Höppner, Max,
- Wolf, Fritz,
- Abbes, Dr. J. Heinrich, Kaiserstrasse 7,
- Reis, Jul., Bergheimerstr. 51,
- Schulze, Dr. Gustav, Landw. Versuchs-Station, Rostock i. M. (durch R. Heinrich und H. Göttsch);
- Krassusky, Dr. Const.,
- Miklaschewsky, Dr. Sergius,
- Walson, A. F., York place, Edinburg (durch A. Brown und L. Dobbin);
- Ranson, H. James, Prof. of chemistry, Manual Training School 6121, Ellis Avenue, Chicago, Ill., U. S. A. (durch Alexander Smith und J. U. Nef);
- Langmeier, E., Anlage 22, Heidelberg (durch Victor Meyer und L. Gattermann);
- Skavinski, Farbwerke Höchst a. M. (durch E. Ullrich und J. F. Holtz);
- Windisch, Dr. W., Invalidenstr. 42, Berlin N. (durch M. Hayduck und M. Delbrück);
- Leighton, Virgil L., Universität, Kansas, U. S. A. (durch E. C. Franklin und E. Renouf);
- Leonhardt, Max,
- Crépieux, Dr. P.,
- Lustig, F., Genthinerstr. 28,
- Blank, O., Derfflingerstr. 15 II,
- Herzberg, Dr. W., Act.-Ges. f. Anilinfabr., an der Trep-tower Brücke, Berlin SO. 33 (durch C. A. Martius und Th. Diehl);

Arcisstr. 1, München (durch W. Koenigs und J. Thiele);

Heidelberg  
(durch K. Auwers und P. Jacobsen);

Chem. Univ.-Lab. St. Petersburg  
(durch A. Wolkoff und A. Faworsky);

Lee, Waldemar, Southwest Station, Rosengarten & Sons, Philadelphia, U. S. A. (durch A. Angell und G. Rosengarten);

Weissgerber, Dr. Rudolf, Fürstenwalderstr. 4, Erkner bei Berlin (durch A. Spilker und G. Krämer);

Hoessle, Dr. C. H. von, Chem. Fabrik v. Heyden Nachf., Dresden (durch E. Burckard und D. Engelmann).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

194. Archives des Sciences biologiques, publiées par l'institut impérial de médecine expérimentale à St. Pétersburg. Tome I, 1892; Tome II, 1893; Tome III, No. 1 u. 2 (1894).

661. Meyer, Victor und Paul Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie. II. Bd., I. Abthlg. Leipzig 1895.

442. Reychler, A. Les théories physico-chimiques.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

I. V.  
W. Will.

Auszug aus dem  
Protocoll der Vorstands-Sitzung  
vom 12. December 1894.

Anwesend die Herren: E. Fischer, S. Gabriel, A. Kossel, G. Kraemer, H. Laudolt, C. Liebermann, A. Pinner, C. Scheibler, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt.

59. Dem sub 53 im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 26. Juni 1894 verzeichneten Auftrage entsprechend hat die Publications-Commission unter Zuziehung eines Vertreters der Commissions-Buchhandlung der Gesellschaft und des Bibliothekars über eine geeignete Verwerthung der im Besitz der Gesellschaft befindlichen Vorräthe früherer Jahrgänge der Berichte und der beiden General-Register berathen und auch die Frage der Aufbewahrung der Gesellschaftsbibliothek erörtert. Den Vorschlägen der Publications-Commission entsprechend beschlieset der Vorstand:

a) die 10 Jahrgänge 1884—1893, incl. der Berichte den Mitgliedern der Gesellschaft zum Preise von zusammen 100 Mk., einen einzelnen dieser Jahrgänge für 15 Mk., die beiden General-Register zum Preise von zusammen 30 Mk. und die Jahrgänge 1879, 1880 und 1881 der Berichte zum Preise von zusammen 15 Mk. bis auf Weiteres anzubieten,

b) die nicht oder nur selten geforderten Bände der Bibliothek in besonders dazu anzufertigenden Schränken auf dem Boden des Universitäts-Laboratoriums hinfort aufzubewahren.

60. Die Berichte sollen im Jahre 1895 in einer Auflage von 3600 Exemplaren gedruckt werden.

61. Die nachstehende, vom Secretariat vorgelegte Liste der Sitzungstage der deutschen chemischen Gesellschaft im Jahre 1895 wird genehmigt.

**Sitzungstage der deutschen chemischen Gesellschaft im Jahre 1895.**

Januar . . . . .	am 14. und 28.
Februar . . . . .	» 11. » 25.
März . . . . .	» 11. » 25.
April . . . . .	» 8. » 29.
Mai . . . . .	» 13. » 27.
Juni . . . . .	» 10. » 24.
Juli . . . . .	» 15. » 29.
October . . . . .	» 14. » 28.
November . . . . .	» 11. » 25.
December . . . . .	» 9. » —

68. Auf eine Anfrage des Hrn. H. Wichelhaus berichtet der Schriftführer über die Bearbeitung der Lebensbeschreibung von A. W. von Hofmann. Die dazu erforderlichen Unterlagen seien wesentlich vervollständigt worden. Der Vorsitzende giebt der Hoffnung Ausdruck, dass der Nekrolog im Schlussheft des Jahrgangs 1895 erscheinen könne.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
F. Tiemann.

**Auszug aus dem**

**Protocoll der Vorstands-Sitzung**

vom 14. December 1894.

Anwesend die Herren: E. Fischer, H. Drehschmidt, S. Gabriel, J. F. Holtz, E. Jacobsen, A. Kossel, C. A. Martius, F. Tiemann, W. Will.

71. Der vom Schatzmeister vorgelegte finanzielle Jahresbericht wird genehmigt.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
F. Tiemann.

## Mittheilungen.

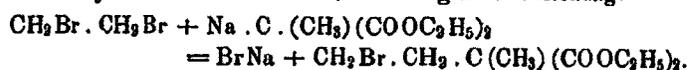
### 1. Richard Marburg: Notiz über die Einwirkung von Isobernsteinsäureester auf Aethylenbromid und über die Constitution der Vinaconsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg i/E.]

(Eingeg. am 5. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Malonsäureester condensirt sich nach den Versuchen von Fittig und Roeder (diese Berichte 16, 372; Ann. d. Chem. 227, 13) und W. H. Perkin jun. (diese Berichte 17, 54; Journ. chem. Soc. 47, 801 u. 51, 849) mit Aethylenbromid unter Bildung des Esters einer zweibasischen Säure, welche Roeder als Vinylmalonsäure,  $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}(\text{COOH})_2$ , Perkin dagegen als Trimethylendicarbonsäure  $\text{CH}_2 > \text{C}(\text{COOH})_2$  auffasste.

Lässt man dagegen Natrium-Isobernsteinsäureester auf Aethylenbromid einwirken, so erhält man, wie ich gefunden habe, einen ziemlich beständigen  $\gamma$ -gebromten Ester einer zweibasischen Säure,  $\gamma$ -Bromäthylisobernsteinsäureester, nach folgender Gleichung:



Durch Destillation unter sehr geringem Druck konnte ich diese Verbindung aus dem Reactionsproducte in reinem Zustande isoliren.

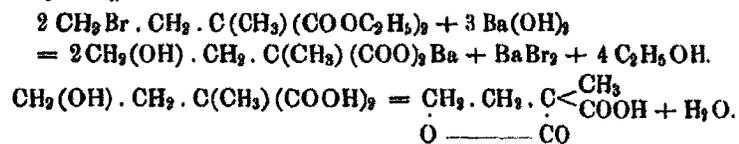
Analyse: Ber. Procente: Br 28.57.

Gef. » » 28.47.

Lässt man die Reaction unter tüchtigem Umschütteln möglichst lebhaft und bei nicht zu niedriger Temperatur verlaufen, so erhält man eine Ausbeute von ca. 15.5 pCt. der Theorie <sup>1)</sup>.

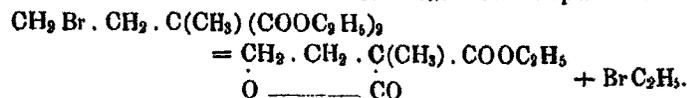
<sup>1)</sup> Die Darstellung geschieht in folgender Weise: Man löst in einem ziemlich geräumigen Kolben 1 Atom Natrium in 12–15 Theilen ganz absolutem Alkohol, vermischt die noch 50° warme Lösung mit 1 Mol. Isobernsteinsäureester und fügt alsdann rasch 1.2 Mol. Aethylenbromid zu unter tüchtigem Umschütteln. Die Umsetzung geht alsbald vor sich unter lebhafter eigener Erwärmung; es scheidet sich Natriumbromid ab und die Flüssigkeit geräth in heftiges Sieden, da sich grosse Mengen von Vinylbromid bilden. Ohne zu kühlen und unter fortwährendem Umschütteln lässt man dieses niedrig siedende Product direct durch das aufgesetzte Kühlrohr entweichen, um nicht die Reactionstemperatur herabzusetzen, da hierdurch die Ausbeute wesentlich verringert werden würde. Es wird noch eine halbe Stunde im stark siedenden Wasserbad unter andauerndem Umschütteln erwärmt, um die Reaction zu Ende zu führen. Das erhaltene Product reagirt dann bereits völlig neutral und das Natriumbromid setzt sich leicht in krystallinischem Zustande zu Boden. (Lässt man die angegebenen Vorsichts-

Die Verbindung bildet eine wasserhelle, ziemlich schwer bewegliche Flüssigkeit, welche unter 8 mm Druck bei 134—135° siedet. Durch Verseifen mit Barytwasser entsteht daraus das Baryumsalz einer zweibasischen  $\gamma$ -Oxysäure,  $\gamma$ -Oxy-Aethylisobornsteinsäure, die indess in freiem Zustande nicht existenzfähig ist und sofort unter Wasserabspaltung eine Lactonsäure liefert:



Ich bezeichne die Säure als  $\alpha$ -Methyl-Butyrolactoncarbon-säure. Sie schmilzt bei 98° und krystallisirt in wasserklaren, bis 1 cm grossen Säulen des monosymmetrischen Systems (Comb.  $\infty$ ,  $\infty$ P).

Der Ester dieser Lactonsäure entsteht auch, wenn man den vorerwähnten  $\gamma$ -Bromäthylisobornsteinsäureester längere Zeit auf über 200° erwärmt. Es spaltet sich dann glatt Bromäthylat ab und man erhält den  $\alpha$ -Methyl-Butyrolactoncarbon-säureester in fast quantitativer Ausbeute. Bromwasserstoff tritt dabei nur spurenweise auf.



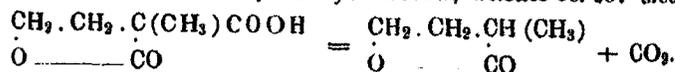
Der Ester siedet unter 755 mm Druck bei 262—263°.

maassregeln ausser Acht, so treten ähnliche Erscheinungen auf, wie sie Roeder (l. c.) bei der Darstellung der Vinaconsäure beschreibt. Das Product wird dann erst nach sehr langem Erhitzen neutral und das sich schwierig ab-scheidende Bromnatrium schliesst noch Natrium-Isobornsteinsäureester ein; die Ausbeute ist dann stets nur sehr gering. Der Alkohol wird nun im Wasserbad möglichst vollständig abdestillirt. Um das Reactionsproduct vom gelösten Bromnatrium zu trennen, wird es mit viel absolutem alkoholfreiem Aether verdünnt und vom abgeschiedenen Bromnatrium vorsichtig decantirt bezw. durch ein grosses trockenes Faltenfilter filtrirt. Die klare ätherische Lösung wird zunächst im Wasserbad vom Aether befreit und dann bei möglichst niederem Druck (nicht über 8 mm) der fractionirten Destillation unterworfen. Durch wiederholte Destillation erhält man 3 Antheile:

1. Unveränderten Isobornsteinsäureester (Sp. 82—83° bei 8 mm Druck)
2.  $\gamma$ -Bromäthylisobornsteinsäureester (Sdp. 134—135° bei 8 mm Druck);
3. Ein Condensationsproduct des  $\gamma$ -Bromäthylisobornsteinsäureesters mit Natriumisobornsteinsäureester,  $\alpha$ -Dimethyl-Adipindicarbon-säureester (Sdp. 195—200° bei 8 mm Druck, Schmp. P. 53—54°).

Letzteres Product ist nur in sehr geringer Menge vorhanden. Unveränderter Isobornsteinsäureester dagegen ist in sehr erheblicher Menge vorhanden und kann direct wieder verarbeitet werden, sodass die Darstellung grösserer Mengen des  $\gamma$ -Bromäthylisobornsteinsäureesters bezw. der  $\alpha$ -Methyl-Butyrolactoncarbon-säure nicht mehr mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist.

Durch trockne Destillation spaltet die  $\alpha$ -Methyl-Butyrolacton-carbonsäure Kohlensäure ab und liefert in fast quantitativer Ausbeute ein neues Lacton,  $\alpha$ -Methyl-Butyrolacton, welches bei 201° siedet.



Im Gegensatz zu den meisten bis dahin untersuchten Lactonen liefert das  $\alpha$ -Methyl-Butyrolacton beim Kochen mit Baryt- und Kalkwasser gut krystallisierende Baryum- und Calciumsalze der entsprechenden  $\gamma$ -Oxysäure ( $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Oxybuttersäure).

Durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Propylenbromid habe ich eine mit der Vinaconsäure (Trimethyldicarbonsäure) von Roeder-Perkin homologe Säure erhalten, welche demgemäß als Methylvinaconsäure (Methyl-Trimethyldicarbonsäure) zu bezeichnen wäre<sup>1)</sup>. Der Ester dieser Säure ist nun, wie ich mit Sicherheit nachgewiesen habe, direct im Reactionsproduct enthalten. Die Verhältnisse liegen hier günstiger als bei der Vinaconsäure. Der Siedepunkt des Methylvinaconsäureesters ist genügend verschieden von dem des Malonsäureesters und Propylenbromids, um von diesen aus dem Reactionsproduct durch Destillation getrennt zu werden. Durch 20 bis 25 Mal wiederholtes vorsichtiges Fractioniren im Vacuum bei 8 mm Druck erhielt ich schliesslich zwei Haupttheile, von welchen der eine aus fast reinem Methylvinaconsäureester bestand.

Analyse: Ber. Procente: C 59.34, H 7.96.  
Gef. " " 60.00, " 8.00.

1. Malonsäureester, Sdp. 82—84° bei 8 mm Druck;
2. Methylvinaconsäureester, Sdp. 106—107° bei 8 mm Druck.

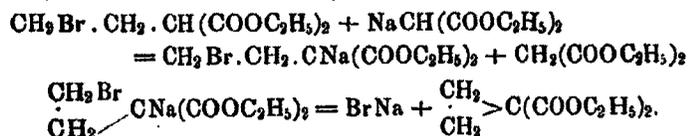
Da sich das Product in diesem Falle als vollkommen bromfrei erwies, so ist bei dem sonst vollständig analogen Verlauf beider Reactionen hinsichtlich ihrer Endproducte wohl kaum mehr anzunehmen, dass, wie Roeder glaubte, bei der Darstellung der Vinaconsäure im ursprünglichen Reactionsproduct ein  $\gamma$ -gebromter Ester enthalten sei.

Perkin hatte die Trennung der Antheile des Reactionsproductes von der Darstellung der Vinaconsäure durchgeführt durch Destillation unter gewöhnlichem Druck, nachdem er zuvor den unveränderten Malonsäureester in den hochsiedenden Benzylmalonsäureester übergeführt hatte. Diese Trennungsmethode würde jedoch wohl kaum zu einem  $\gamma$ -gebromten Ester geführt haben, auch wenn ein solcher etwa im Reactionsproducte ursprünglich vorhanden gewesen wäre, da

<sup>1)</sup> Arbeitet man unter Einhaltung ähnlicher Bedingungen, wie ich sie bei der Einwirkung von Natriumisobornsteinsäureester auf Aethylenbromid beschrieben habe, so erhält man ca. 17.5 pCt. der theoretischen Ausbeute. Bei der Vinaconsäure erhält man die gleiche Ausbeute wie Perkin (26 pCt.), ohne dass man unter Druck arbeiten muss.

bei der hohen Destillationstemperatur (weit über 200°) leicht eine vollkommene Zersetzung derselben stattgefunden haben könnte unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung des Esters einer  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten Säure (Vinylmalonsäureester). Der  $\gamma$ -Bromäthylisobornsteinsäureäther spaltet allerdings, wie ich gezeigt habe, bei 200° glatt Bromäthyl ab und liefert den Ester einer Lactonsäure. In anderen ähnlichen Fällen aber, wie bei den Versuchen von Bradt (diese Berichte 19, 515) mit den  $\gamma$ -gebromten und gechlorten Estern, die er aus Brenzterebinsäure durch Einwirkung von Alkohol und Bromwasserstoff bezw. Chlorwasserstoff darstellte, findet beim Erhitzen ziemlich glatte Abspaltung von Halogenwasserstoff statt unter Bildung des Esters einer  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten Säure.

Die Thatsache, dass bei der Einwirkung von Isobornsteinsäureester, also von einem substituirten Malonsäureester, auf Aethylenbromid ein beständiger,  $\gamma$ -gebromter Ester gebildet wird, während bei der Einwirkung von Malonsäureester selbst auf Aethylenbromid bezw. Propylenbromid kein solcher gebromter Ester im Reactionsproduct nachweisbar ist, obwohl man auch in diesem Falle dessen Bildung in der ersten Phase der Reaction sicher annehmen muss, deutet darauf hin, dass in diesem letzteren Falle das im Natriummalonsäureester noch vorhandene zweite, sehr bewegliche Methylenwasserstoffatom an der Reaction betheiligt ist. In der That müsste der aus Natriummalonsäureester und Aethylenbromid (bezw. Propylenbromid) in der ersten Phase der Reaction entstehende  $\gamma$ -Bromäthylmalonsäureester,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , (bezw.  $\gamma$ -Brompropylmalonsäureester) noch saure Eigenschaften besitzen; das letzte vom Malonsäureester herrührende Methylen-Wasserstoffatom wäre noch durch Natrium austauschbar. Ja mehr noch! Der  $\gamma$ -gebromte Ester müsste durch die Anwesenheit des negativen Bromatoms im Molekül sogar stärker saure Eigenschaften besitzen als der Malonsäureester selbst. In dem Maasse als er sich bildet, sollte also der  $\gamma$ -Bromäthylmalonsäureester (bezw.  $\gamma$ -Brompropylmalonsäureester) den noch vorhandenen Natriummalonsäureester zersetzen unter Bildung einer Natriumverbindung, die dann ihrerseits unter Abspaltung von Bromnatrium übergehen sollte in den Ester einer zweibasischen Säure, welche sich vom Trimethylen ableitet.



Es ergibt sich also aus dieser Betrachtungsweise »a priori« und in vollkommener Uebereinstimmung mit den Thatsachen, dass bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Alkylbromide direct

die Ester von zweibasischen Säuren gebildet werden; die Bildung eines beständigen  $\gamma$ -gebromten Esters, wie sie von Roeder angenommen worden war, ist danach überhaupt nicht zu erwarten.

Bei dem aus Natriumisobornsteinsäureester und Aethylenbromid erhaltenen  $\gamma$ -Bromäthylisobornsteinsäureester,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , liegen die Verhältnisse ganz anders. Er enthält kein durch Natrium austauschbares Wasserstoffatom mehr, da hier das letzte Methylenwasserstoffatom des Malonsäureesters durch die Methylgruppe ersetzt ist. Daher erklärt sich seine Beständigkeit.

Die Vinaconsäure ist daher aufzufassen als eine Trimethylendicarbonsäure.

Zu dem gleichen Schluss führen auch noch andere Betrachtungen über den Verlauf der Reaction zwischen Natriummalonsäureester und Propylenbromid und über die Constitution einer von mir aus der Methylvinaconsäure durch trockne Destillation erhaltenen einbasischen Säure. Ich werde auf die ganze Frage und auf die genauere Charakterisirung der von mir erhaltenen Verbindungen ausführlicher zurückkommen in einer demnächst erscheinenden grösseren Abhandlung in Liebig's Annalen.

Die in vorstehender Notiz veröffentlichten Beobachtungen stammen theils aus des Verfassers Dissertation (Strassburg 1887), theils aus seiner ungedruckten Habilitationsschrift (Strassburg 1892). Die ursprüngliche Anregung zur Erforschung der zwischen Isobornsteinsäureester und Aethylenbromid, sowie zwischen Malonsäureester und Propylenbromid stattfindenden Reactionen verdankt Verfasser seinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Professor Fittig, welchem er hierfür zu grossem Danke verpflichtet ist.

## 2. Z d. H. S k r a u p : Ueber das Cinchotenin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 3. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Cinchotenin heisst nach Caventou und Willm das Oxydationsproduct des Cinchonins, welches durch vorsichtige Einwirkung von Permanganat entsteht und von welchem ich vor vielen Jahren gezeigt habe, dass es nach der Formelgleichung:



also unter Abspaltung eines Kohlenstoffatoms als Ameisensäure, gebildet wird. Später haben Vortmann und ich ganz Aehnliches beim Chinin und Cinchonidin, Forst und Böhringer beim Chinidin nach-

gewiesen, so dass in allen vier der bekannteren Chinaalkaloide, weil sie bei der Oxydation Ameisensäure und die »Tenine« liefern, ein besonders exponirtes Kohlenstoffatom angenommen werden muss.

Eine Erklärung dieser Reaction ist bisher nicht aufgefunden worden. Verschiedene Arbeiten, die in der letzten Zeit im hiesigen Institute von den HHrn. v. Bucher, Fortner, Pum, Ratz und mir ausgeführt worden sind, dürften über diese eigenthümlichen Beziehungen von Cinchonin, Chinin u. s. w. zu Cinchotenin, Chitenin u. s. w. Aufschluss bringen und unsere Kenntniss über die Constitution der Chinaalkaloide in einigen Punkten ergänzen.

Vorausgeschickt sei, dass erst durch den Nachweis, den v. Konek und ich erbracht haben, dass nämlich Cinchonin, Chinin u. s. w. in der That zweifach tertiäre Basen sind, wie wohl fast allgemein angenommen worden ist, ohne dass aber bis zu unseren Versuchen irgend ein stricter Nachweis vorgelegen wäre, das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe sicher wurde, denn wenn z. B. das Cinchonin tertiärsecundär, kann seine Fähigkeit, Wasserstoff gegen Acyle austauschen zu können, durchaus nicht als Beweis für eine Hydroxylgruppe gelten.

Es ist nun der Nachweis gelungen, dass diese Hydroxylgruppe unverändert bleibt, wenn das Cinchonin in Cinchotenin übergeht.

Cinchonin geht mit Benzoylchlorid behandelt in das gut krystallisirte salzsaure Salz des Benzoylcinchonins über. Dieses mit Kaliumpermanganat oxydirt giebt ein Benzoylcinchotenin, das in Alkalien ebenso wie das Cinchotenin und ohne Veränderung löslich ist, Metallverbindungen liefert und verseift in Benzoesäure und Cinchotenin zerfällt. Daraus geht hervor, dass die aus dem Cinchonin herübergekommene Hydroxylgruppe bei der Bildung von Metallderivaten des Cinchotenins nicht fungirt, dessen schwach saure Eigenschaften also von einem anderen Atomcomplex herrühren müssen. Andere Versuche zeigten, dass diese Atomgruppe ein Carboxyl ist.

v. Bucher hat gefunden, dass sich Chitenin mit Salzsäure und Alkohol sehr leicht esterificirt; dasselbe hat Ratz beim Cinchotenin constatirt. Die Ester sind ziemlich beständig, verseift liefern sie Chitenin bezw. Cinchotenin. Hierdurch schon wird es sehr wahrscheinlich, dass die Tenine Carboxylderivate sind.

Ganz zweifellos wurde es beim Cinchotenin in Folge seines Verhaltens gegen Phosphorpentachlorid. Das Reactionsproduct setzt sich mit Wasser, bezw. verdünntem Ammoniak wieder in Cinchotenin, mit Alkohol in denselben Aethylester um, der direct mit Salzsäure und Alkohol entsteht.

Durch secundäre Prozesse und wohl in Folge energischerer Einwirkung des Pentachlorids können in Wasser nicht lösliche chlorhaltige Producte entstehen. Sie krystallisiren nicht und ihre Bildung hängt von noch nicht festgestellten Bedingungen ab. Der Zufall

wollte es, dass sie gerade beim ersten Versuche in erheblicher Menge aufgetreten sind und hat dieser Umstand lange Zeit irre geführt.

Im Cinchotenin ist also neben einer Hydroxylgruppe, die schon im Cinchonin vorhanden ist, eine Carboxylgruppe enthalten; letztere muss aus einem Rest entstanden sein, der nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält. Von letzterem kann vorerst behauptet werden, dass er mit dem Stickstoff in näherer Verbindung nicht steht, denn sowohl das Chitenin wie das Cinchotenin sind ebenso zweifach tertiär wie Chinin und Cinchonin. Mit den »Teninen« war dieser Nachweis nicht zu bringen, da die Verbindungen, die sie mit Alkyljodiden geben, sehr schlecht krystallisiren. Leicht fassbare Producte geben aber ihre Aethylester. Der des Chitenins gab ein ungefärbtes Monojodäthyladditionsproduct, der des Cinchotenins ein ebensolches, ausserdem aber noch eine gelbgefärbte Verbindung mit 2 Molekülen Jodäthyl und alle erwiesen sich gegen Alkalicarbonat unempfindlich, sind also quaternäre Jodide.

Aus dem Verhalten der Tenine gegen Jodwasserstoff lassen sich betreffend ihre Carboxylgruppe bestimmtere Schlüsse ziehen.

Cinchonin, Chinin u. s. w. nehmen bekanntlich Halogenwasserstoff ziemlich leicht auf und spalten ihn unter Bildung der Ausgangssubstanz oder doch isomerer Basen wieder ab, sie besitzen also eine Aethylenbindung.

Chitenin und Cinchotenin hingegen vermögen Jodwasserstoff, der sonst am leichtesten aufgenommen wird, nicht zu addiren, die Bildung eines Carboxyls unter gleichzeitiger Abspaltung einer Methylgruppe steht also in directem Zusammenhang mit dem Erlöschen der Additionsfähigkeit.

Alle diese Beobachtungen lassen sich einfach durch die Annahme erklären, Cinchonin u. s. w. enthält als Seitenkette eine Vinylgruppe, welche bei den additionalen Reactionen fungirt und welche durch das Permanganat an der Stelle der Aethylenbindung in Carboxyl und Ameisensäure zerlegt wird.

Zur Annahme einer Vinylgruppe gelangt man auch noch auf Grund anderer Versuche.

Im Sommer d. J. hat W. Königs mitgetheilt, dass Cinchonin etc. bei verschiedenen Reactionen ihre sogenannte zweite Hälfte in Form des Merochinens,  $C_9H_{13}NO_2$  abspalten, welches um 2 H ärmer ist als das Cincholoipon, welches ich bei analogen Processen isolirt habe. Dass letzteres in der That kein Oxydationsproduct des Cinchonins, sondern des beigemengten Cinchotins ist, geht aus den einwandfreien Argumenten Königs' hervor, überdies habe ich ganz reines Cinchonin oxydirt, und das Cincholoipon nicht auffinden können.

Nach meinen älteren Untersuchungen ist das Cincholoipon ein vollständig hydrirtes Pyridinderivat, das Merochinen ist nach Königs ein nicht ganz gesättigtes.

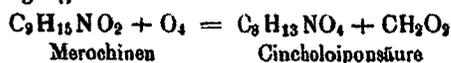
Da ich nun neben dem Cincholoipon,  $C_9H_{17}NO_3$ , beim Oxydiren des käuflichen Cinchonins auch die kohlenstoffärmere Cincholoiponsäure,  $C_8H_{13}NO_4$ , isolirt hatte, welche nach ihrer Zusammensetzung und ihren sonstigen Reactionen auch ein ganz gesättigtes Pyridinderivat sein muss, war mir ihre Abstammung oder ihre Zusammensetzung verdächtig geworden. Dass das Merochin, welches in Folge seiner Darstellung mit Chromsäure, gegen Oxydationsmittel doch leidlich beständig sein muss in einer Seitenkette ungesättigt sei, war von vornherein sehr unwahrscheinlich, näher lag die Annahme, es sei im Kern nicht vollständig hydrirt, und im letzteren Falle lag die Alternative: wenn die Cincholoiponsäure ein Abkömmling des Cinchonins d. h. ein niederes Oxydationsproduct des Merochins ist, muss sie auch ungesättigt, d. i. ihre bisherige Formel unrichtig sein, oder wenn sie gesättigt ist, stammt sie wie das Cincholoipon aus dem Cinchotin:

Die Zugehörigkeit der Cincholoiponsäure zum Cinchonin wurde aber neuerdings dadurch sicher gestellt, dass sie bei der Oxydation von im Wege des Bisulfats sehr oft umkrystallisirten Materials, und dass sie weiter auch durch Oxydation des Cinchotens in relativ recht guten Ausbeuten erhalten wurde.

Neuerliche Analysen der Cincholoiponsäure, ihrer Salzsäureverbindung und ihres Aethylesters haben aber auch gezeigt, dass sie ganz bestimmt die bisherige Formel  $C_8H_{13}NO_4$  besitzt. Da sie sich mit Alkohol und Salzsäure sehr leicht esterificirt und sich dabei als zweibasisch erweist, da sie mit Quecksilberacetat erhitzt, Pyridinbasen liefert, so kann im Zusammenhang mit ihrem früher schon beschriebenen Verhalten für sie die Constitution eines methyilirten dicarboxyilirten Piperidins mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuthet werden. Jedenfalls ist diese ihre Constitution in ganz demselben Maasse sicher wie die des Merochins und Cincholoipons.

Und wenn nun die ganz gesättigte Cincholoiponsäure, was direct allerdings noch nicht erprobt worden ist, aus dem Zusammenhang der Thatsachen aber ganz zweifellos wird, durch Abbau aus dem partiell ungesättigten Merochin entsteht, so kann dies nur derart möglich sein, dass das Merochin im Kern gesättigt ist, aber eine ungesättigte Seitenkette hat, und durch einen Schluss, der jetzt keiner weiteren Auseinandersetzung braucht, gelangt man dazu, im Merochin eine Vinylgruppe anzunehmen.

Der Uebergang:



Merochin

Cincholoiponsäure

ist ganz analog der Oxydation von Cinchonin zu Cinchotin.

Die Beziehung zwischen Cinchonin und dem Cinchotin, dem Cinchonidin, Chinin etc. und ihren um 2 H reicheren Hydroderivaten, die in den käuflichen Basen enthalten sind, würde sich also dahin redu-

einen, dass die einen Vinyl, die anderen Aethylverbindungen sind. Und in der That vermag Cinchotin, das von Kaliumpermanganat ungleich dem Cinchonin sehr schwer angegriffen wird, Jodwasserstoff nicht zu addiren, während Cinchonin sehr leicht addirt.

Die ausführliche Veröffentlichung erfolgt demnächst in den »Monatsheften«. Ihr seien die weiteren theoretischen Beobachtungen, die sich für die Constitution der Chinaalkaloide ergeben, vorbehalten.

G r a z, den 30. December 1894.

### 3. Ossian Aschan: Zur Kenntniss der Camphoronsäure und ihrer optischen Isomeren.

(Eingeg. am 5. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Ueber die gewöhnliche Camphoronsäure weiss man, dass sie optisch activ und zwar linksdrehend ist<sup>1)</sup>, aber die Grösse der Drehung ist meines Wissens noch nicht bestimmt worden. Wegen der Darstellung ihrer optischen Antipode und der racemischen Verbindung beider habe ich diese Messung vorgenommen, in einem für weisses Licht eingerichteten Polarisationsapparat von Schmidt und Haensch. Das Drehungsvermögen wurde zu  $[\alpha]_D = -26.9$  in 10 procentiger wässriger Lösung bei  $19.5^\circ$  gefunden. Die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser ergab Folgendes: 100 g Wasser lösen bei  $20^\circ$  16.9 g der Camphoronsäure.

Die angewandte Camphoronsäure, die nach Obigem *l*-Camphoronsäure zu benennen ist, war in gewöhnlicher Weise aus dem syrupösen Rückstande nach der Oxydation des gewöhnlichen Camphers erhalten und zweimal aus Wasser umkrystallisirt, wonach ihr Schmelzpunkt constant wurde. Nachdem wurde sie 24 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Da der Schmelzpunkt der reinen dreibasischen Camphoronsäure,  $C_6H_{11}(COOH)_3$ , meistens zu niedrig angegeben wird, mögen einige Beobachtungen hierüber mitgetheilt werden.

Die Constanz des Schmelzens hängt viel von den Bedingungen ab, unter denen die Operation vorgenommen wird, da die Camphoronsäure bekanntlich bei höherer Temperatur Veränderungen erleidet. Meistens wird der Schmelzpunkt zu  $154-156^\circ$  gefunden; bei sehr raschem Erwärmen kann er sogar auf  $162^\circ$  steigen. Um einen Vergleich mit der unten beschriebenen *d*-Camphoronsäure zu ermöglichen, wurde immer in folgender Weise operirt. Die im Capillarrohr befindliche, fest eingedrückte Säure wurde erst in das auf  $140^\circ$  vor-

<sup>1)</sup> Handbuch der Stereochemie von Bischoff-Walden, S. 396.

gewärmte Bad eingetaucht und nun weiter erwärmt, so dass das Thermometer um  $14^{\circ}$  in der Minute stieg. Hierbei fing die Probe an bei  $154^{\circ}$  zu sintern, aber erst bei  $158^{\circ}$  trat Schmelzung unter Gasentwicklung ein. Die wieder erstarrte Probe schmolz nachher immer unter  $130^{\circ}$ , woraus hervorgeht, dass das Schmelzen nicht allein mit einer Wasserabspaltung verbunden ist.

#### *d*-Camphoronsäure.

Diese optisch isomere Camphoronsäure wurde aus den Rückständen gewonnen, die bei der Bereitung von *l*-Camphersäure aus *l*-Borneol (Lavendelöl-Borneol von Schimmel & Co. in Leipzig) in der salpetersauren Lösung schliesslich zurückblieben. Nachdem die Rückstände durch mehrmaliges Abreiben im Wasserbade von Salpetersäure befreit waren, geschah die Verarbeitung hauptsächlich nach dem von Kachler und von Bredt für die gewöhnliche Camphoronsäure angegebenen Verfahren. Den dicken Rückstand löste man in nicht zu viel Wasser, setzte pulverisirtes Barythydrat bis zur alkalischen Reaction zu und filtrirte von unlöslichem Camphoronsäuresalz ab. Dieses wurde mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss angerührt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die nach dem Erkalten pulverisirbare Mischung von Camphoronsäure und Baryumchlorid wird nachher in einem Soxhlet-Apparat mit wasserhaltigem Aether erschöpfend extrahirt, der Aetherextract in wenig Wasser gelöst und mit Kalkmilch fast bis zur neutralen Reaction versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade entstand eine dicke Fällung des Kalksalzes, die nach dem Absaugen ganz rein war, während die gelbgefärbte Mutterlauge sämtliche Verunreinigungen enthielt. Das Kalksalz wurde mittels wenig Wasser und concentrirter Salzsäure in geringem Ueberschuss unter Erwärmen gelöst; aus der Lösung krystallisirte die *d*-Camphoronsäure in Form kleiner Nadelchen, die noch zweimal aus wenig Wasser umkrystallisirt wurden. Aus den Mutterlaugen wurde durch Extrahiren mit Aether noch eine Menge des kostbaren Materials gewonnen. Im Ganzen erhielt ich aus 90 g Linksborneol 6 g reine Camphoronsäure.

Die *d*-Camphoronsäure ist ihrem optischen Isomeren im Aeusseren durchaus ähnlich. Sie stellt feine, verwachsene Nadelchen dar, die auf Thon gestrichen zu einer mattglänzenden, asbestähnlich verfilzten Masse eintrocknen. In wasserhaltigem Aether ist sie leicht, in absolutem mässig löslich. Der Schmelzpunkt, in der oben angegebenen Weise bestimmt, zeigte dieselben Eigenthümlichkeiten wie derjenige der gewöhnlichen Camphoronsäure. Die Probe fing an bei  $154^{\circ}$  zu sintern und bei  $158$ – $159^{\circ}$  trat Schmelzung unter Gasentwicklung ein; nachher schmolz die fest gewordene Probe wieder unter  $130^{\circ}$ .

Zur Analyse wurde die Säure im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}O_6$ .

Procente: C 49.54, H 6.42.

Gef. » » 49.29, » 6.31.

Das Drehungsvermögen, in 10proc. Lösung bei  $19.5^\circ$  bestimmt, betrug  $[\alpha]_D = +27.05$ . Die Wasserlöslichkeit bei  $20^\circ$  war die folgende: 100 g Wasser lösten 16.74 g *d*-Camphoronsäure. Hieraus ergibt sich die Gleichheit der aus *l*-Borneol erhaltenen Säure mit der gewöhnlichen Camphoronsäure, mit Ausnahme des Zeichens der optischen Drehung. Die Gleichheit bestätigte sich weiter aus der Analyse des Calciumsalzes, das aus der reinen Substanz nochmals in gewöhnlicher Weise mittels Kalkmilch dargestellt wurde. Es stellt eine weisse, krystallinische Fällung dar, die unter dem Mikroskope aus kleinen, stabförmigen Prismen mit büstenartiger Aggregatanhäufung an den Enden besteht. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet enthält die Substanz 8 Mol. Krystallwasser, die beim Erhitzen auf  $210^\circ$  entweichen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}O_6 \cdot Ca_3 + 4 H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  20.75.

Gef. » » 20.41.

Das an der Luft getrocknete Salz enthielt dagegen ebenso, wie Bredt<sup>1)</sup> für die entsprechende Verbindung der gewöhnlichen *l*-Camphoronsäure angiebt, 12 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}O_6 \cdot Ca_3 + 6 H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  23.20.

Gef. » » 23.00.

Calciumbestimmung: Ber. für  $C_9H_{11}O_6 \cdot Ca_3$ .

Procente: Ca 21.81.

Gef. » » 21.62.

Auch das Baryumsalz gleicht in Wasserunlöslichkeit und Aussehen gänzlich dem gewöhnlichen Camphoronsäure-Baryum.

#### *l*-Camphoronsäure.

Aus verschiedenen Gründen hatte es einiges Interesse, die racemische Verbindung der beiden optisch isomeren Camphoronsäuren kennen zu lernen. Erstens ist die Entstehung dieser Modification bei etwaigen synthetischen Versuchen, welche die künstliche Darstellung der Camphoronsäure bezwecken, zu erwarten. Andererseits gewinnt das Studium der Racemisirungserscheinung immer mehr an Interesse, weil es von vornherein unmöglich ist voranzusehen, ob gegebenenfalls eine wahre racemische Verbindung oder aber ein inactives Gemenge entsteht; ich habe hierüber bei mehreren Derivaten der Campher-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 226, 253. Obige Resultate sind sämtlich, nach Bredt's Vorgehen, auf das halbe Mol. berechnet.

säuren einiges Material bereits gesammelt. In diesem Falle hat es sich ergeben, dass eine wirkliche Verbindung der beiden Camphoronsäuren entsteht, da die Eigenschaften der *i*-Camphoronsäure gänzlich von denen der Componenten abweichen.

Je 1.5 g der beiden activen Säuren wurden in 6 ccm Wasser gelöst und die auf 60° erwärmten Lösungen wurden zusammengemischt. Hierbei trat keine weitere Erwärmung ein. Beim Erkalten schied sich bald eine schwer lösliche Verbindung ab; die Krystallisation war nach 24 Stunden beendet. Diese Säure besitzt ein ganz anderes Aussehen wie die beiden Componenten. Sie stellt verhältnissmässig grosse, stark glänzende Krystalltafeln mit quadratischem Umriss dar, die bei langsamem Verdunsten der reinen wässrigen Lösung an der Luft bis zu einer Grösse von  $\frac{1}{2}$  cm (Kantenlänge) erhalten werden können; zuweilen findet man unter dem Mikroskop auch dreieckig oder prismatisch ausgebildete Krystalle mit keilförmiger Abstumpfung. Der Schmelzpunkt liegt, in der angegebenen Art bestimmt, höher wie der der Componenten. Die Probe fängt erst bei 169° an zu sintern und bei 172° erfolgt die Schmelzung unter den gewöhnlichen Erscheinungen; nachher schmilzt die erkaltete Probe schon bei etwa 125°.

Die wässrige Lösung der Säure ist optisch inactiv. Die Löslichkeit beträgt bei 20° nur 3.72 g Substanz in 100 g Wasser<sup>1)</sup>.

War die viel kleinere Löslichkeit der *i*-Camphoronsäure einigermaassen auffallend, so tritt die Ungleichheit bei den Baryumsalzen noch prägnanter hervor. Das neutrale Baryumsalz der racemischen Säure ist nämlich in Wasser leicht löslich und bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als glasartige, ganz harte Masse zurück, die wieder leicht in Wasser löslich ist, während bekanntlich die entsprechende Baryumverbindung der gewöhnlichen, sowie auch die der *d*-Camphoronsäure sogar in kochendem Wasser fast unlösliche Niederschläge darstellen.

<sup>1)</sup> Die Löslichkeit wurde für die Camphoronsäuren so bestimmt, dass man die Säuren während 35 Stunden mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser bei 20° stehen liess. Die abfiltrirte und abgewogene Lösung wurde so lange in kochendem Wasserbade verdunstet, bis sich nichts mehr auf ein aufgesetztes, kaltes Uhrglas condensirte, und nachher über Schwefelsäure im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet. Da die Temperatur während dem ersten Stehen etwas um 20° variirte, sind die Resultate nicht ganz genau. Bei der Wichtigkeit der Löslichkeit als physikalisches Erkennungsmerkmal wäre es angemessen, die Art der Bestimmung immer anzugeben, da die Resultate nach meiner Erfahrung, besonders bei leichter löslichen Substanzen, bisweilen sehr abweichend ausfallen können, wenn verschiedenartig gearbeitet wird.

Unentschieden bleibt bis auf Weiteres, ob die  $\epsilon$ -Camphoronsäure mit der von W. Thiel in J. Wislicenus' Laboratorium dargestellten, sog. Isocamphoronsäure, die bei 167–168° schmilzt und auch ein in Wasser lösliches Baryumsalz bildet<sup>1)</sup>, identisch ist.

An die obige Mittheilung anknüpfend, möchte ich vorläufig über einige Versuche berichten, die ich mit der gewöhnlichen Camphoronsäure angestellt habe, um möglicherweise neue Spaltungsproducte einfacher Art aus derselben zu gewinnen.

Zunächst habe ich ein Bromderivat der Camphoronsäure von der Formel  $C_9H_{11}BrO_3$  dargestellt. Dieser Körper, der ganz ähnlich aus jener, wie Bromcamphersäureanhydrid aus Camphersäure entsteht, wird erhalten durch die Einwirkung von 1 Mol. Brom auf das Gemisch von Phosphoroxychlorid und dem Chlorid der dreibasischen Camphoronsäure, welches 3 Mol. Phosphorpentachlorid mit der Säure bilden. Die Bromirung erfolgt, obwohl ziemlich langsam, sowohl auf dem Wasserbade in offenem Gefässe, wie auch im geschlossenen Rohr bei 100–120°. Von Phosphoroxychlorid durch Umschütteln mit kaltem Wasser befreit, bildet das bromirte Säurechlorid einen festen Körper, der nur schwierig von Wasser zersetzt wird. Er wurde in Aether aufgenommen und nach Entfernung des Lösungsmittels durch kurzes Erhitzen mit Ameisensäure (spec. Gew. 1.2) auf dem Wasserbade zersetzt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich, falls die Lösung genügend concentrirt war, fast die ganze Menge des neuen Körpers in guter Ausbeute aus. Er krystallisirt aus Ameisensäure (die sich also auch in diesem Falle als ein vorzügliches Lösungsmittel für bromirte Säuren bewährte<sup>2)</sup>) in wasserhellen kleinen Rhomboëdern, oder aus wasserfreiem Benzol in derben, dicken Blättern, die bei 158° schmelzen.

Vorläufig betrachte ich den Körper, seiner Bildungsweise nach, als eine bromirte Anhydridsäure,  $C_9H_{10}Br[(CO)_2O]COOH$ . Sie hat die Eigenschaften einer Säure, die sich leicht in Soda auflöst, doch wird sie dabei momentan verändert, indem das Brom vollständig herausgenommen wird, unter Bildung einer in Wasser löslichen Säure (Lactonsäure?), die in schönen, grossen Prismen krystallisirt und bei 208–209° nach einmaligem Umkrystallisiren schmilzt. Vielleicht liegt darin die  $\alpha$ -Oxycamphoronsäure von Kachler<sup>3)</sup> vor. Bei kurzem Erhitzen auf höhere Temperatur verwandelt sich diese Säure in eine andere, in Wasser schwierig lösliche Säure.

Von kaltem Wasser wird die bromirte Anhydridsäure nur langsam angegriffen, beim Kochen löst sie sich unter Bromwasserstoffabspaltung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 926.

<sup>2)</sup> Ossian Aschan, Ann. d. Chem. 271, 266. <sup>3)</sup> Monatshefte 1888, 711.

leicht auf und wird dabei grösstentheils in die oben erwähnte, bromfreie Säure verwandelt. Daneben entsteht eine andere, in Wasser etwas schwieriger lösliche und daraus schön krystallisirende Säure, die über  $240^{\circ}$  schmilzt und möglicherweise die  $\beta$ -Oxycamphoronsäure Kachler's (l. c.) darstellt. Die beiden Säuren können mittels ihrer Baryumsalze von einander getrennt werden.

Auch in anderer Weise zeigt sich die bromirte Anhydridsäure als besonders umsetzungsfähig. Mit Anilin übergossen geht sie, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in eine Anilsäure über, die bei  $236^{\circ}$  schmilzt, dabei ein in Soda unlösliches Anil (Schmp.  $171-172^{\circ}$ ) liefert. Beim Uebergiessen des letztgenannten mit alkoholischem Natron scheint eine andere Anilsäure wie die ursprüngliche zu entstehen. Auch mit Ammoniak setzt sich die ursprüngliche bromirte Säure leicht um. Zu bemerken ist, dass die angegebenen Schmelzpunkte nur unter Reserve mitgetheilt werden, da ich für die Vorarbeiten nur eine kleine Menge Camphoronsäure vorrätig hatte und die Versuche mit wenig Material ausgeführt wurden.

Soviel ist hieraus doch zu ersehen, dass sich die bromirte Anhydridsäure dem Bromcamphersäureanhydrid sehr ähnlich verhält, nur mit dem Unterschiede, dass sie ein freies Carboxyl enthält, wodurch die Umsetzungen viel leichter verlaufen.

Speciell werde ich bei der Weiterführung der Arbeit meine Aufmerksamkeit auf die entstehenden bromfreien Säuren richten und besonders ihre Spaltung durch Oxydationsmittel studiren. Auch Versuche zur weiteren Bromirung des Camphoronsäurechlorids sind im Gange.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

#### 4. N. Demjanoff: Ueber das Methyltrimethylen.

(Eingegangen am 5. Januar; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Zur Darstellung des Methyltrimethylens diente das Dibrombutan von der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ . Das letztere wurde von mir erhalten zuerst aus den Producten der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tetramethyldiamin, dann aus dem  $\beta$ -Butylenglycol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , welches ich aus Aldol darstellte<sup>1)</sup>. Dasselbe Dibrombutan erhielt später Stauss<sup>2)</sup> nach der ersteren der oben genannten Methoden, nach der letzteren erhielt es vor Kurzem

<sup>1)</sup> N. Demjanoff, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. [1], 24, 346. Diese Berichte 25, Ref. 912.

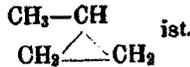
<sup>2)</sup> W. Stauss, Ueber eine Pentamethylendicarbonsäure und Monocarbonsäure. Inaug.-Diss. Leipzig 1894.

Perkin<sup>1)</sup>. Ausserdem hat Perkin die Bildung desselben Dibrombutans vor Kurzem auch bei der Einwirkung des Bromwasserstoffs auf das von ihm erhaltene Hydroxytetramethylen beobachtet.

Da die Reduction des Aldols manche Schwierigkeiten darbietet und Wurtz<sup>2)</sup> vor seinem Tode nicht dazu gekommen zu sein scheint, diese Operation ausführlicher zu beschreiben, so halte ich es nicht für überflüssig hier anzugeben, unter welchen Bedingungen ich die beste Ausbeute erhielt. Zur kalten wässrigen 10 procentigen Lösung des Aldols wurde nach und nach 1 procentiges Natriumamalgam unter zeitweiligem Ansäuern mit Salzsäure hinzugefügt. Nach der Vollendung der Reduction wurde die vom Quecksilber getrennte Lösung mit Potasche übersättigt und mehrmals mit Aether extrahirt, was bei der geringen Löslichkeit des Glycols in Aether eine ziemlich zeitraubende Operation ist. Nach Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand bei gewöhnlichem Druck fractionirt. Auf solche Weise gelang es mir, an reinem bei 204—206° C. siedenden Glycol 60 pCt. der theoretischen Ausbeute zu erhalten. Im Ganzen wurden von mir etwa 270 g des reinen Glycols dargestellt.

Das Glycol wurde durch Erwärmen mit überschüssiger rauchender Bromwasserstoffsäure in Dibrombutan übergeführt, das eine farblose Flüssigkeit darstellt, die bei 71—72° bei 20 mm und bei 174.5 bei 748 mm siedet.

Bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol unter den von Gustavson<sup>3)</sup> für die Darstellung des Trimethylens festgestellten Bedingungen verhält sich das Butylenbromid dem Trimethylenbromid ganz analog und giebt dabei das entsprechende Butylen, welches von allen bisher bekannten Butylenen verschieden, und wie aus den weiter angeführten Thatsachen zu ersehen ist, das Methyltrimethylen von der Formel



10 g Bromür, 12 g Zinkstaub und 20 g Alkohol von 70 pCt. wurden in einem kleinen Kölbchen im Wasserbade erwärmt. Bei 40—45° C. beginnt die rasche, aber regelmässige Gasentwicklung; um die Reaction zu vollenden, ist die Temperatur des Wasserbades zuletzt bis auf 80° C. zu erhöhen. Aus 10 g Bromür wird auf diese Weise etwa ein Liter Gas erhalten, das im Gasometer über Wasser gesammelt wird. Das Gas ist schwer löslich in Wasser, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und brennt angezündet mit leuchtender, rassender Flamme. In einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz wird das Gas zu einer leicht beweglichen, farblosen Flüssigkeit con-

<sup>1)</sup> Perkin, Chem. News Vol. 70, No. 1827, p. 265, November 1894.

<sup>2)</sup> Wurtz, Compt. rend. 97, 473.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1882, N. F. 26, 367.

densirt, die bei  $+4^{\circ} - 5^{\circ} \text{C.}$  siedet. Der mit Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknete und dann verflüssigte Kohlenwasserstoff wurde analysirt, wobei folgende Daten erhalten wurden:

Analys: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_8$ .

Procente: C 85.72, H 14.28.

Gef. » » 85.91, 85.64, » 14.17, 14.12.

Es wurde auch das specifische Gewicht bei  $-8^{\circ} \text{C.}$  und  $-20^{\circ} \text{C.}$  bestimmt.

$$\begin{array}{l} \text{I a. } d_0^{-20} = 0.6908 \\ \text{b. } d_0^{-20} = 0.6917 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{I a. } d_0^{-20} = 0.6908 \\ \text{b. } d_0^{-20} = 0.6917 \end{array}} \right\} \text{Im Mittel } d_0^{-20} = 0.6912.$$

$$\text{II. } d_0^{-8} = 0.6760.$$

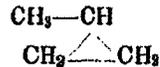
Eine zweiprocentige Chamäleonlösung wird durch den Kohlenwasserstoff auch bei längerer Einwirkung nicht entfärbt. Im directen Sonnenlichte verbindet sich das neue Butylen leicht mit Brom zu dem ursprünglichen Dibrombutan,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$ , das durch seinen Siedepunkt, sein specifisches Gewicht und durch Brombestimmung identificirt wurde. Unter diesen Bedingungen findet ausser Addition von Brom auch eine geringe Substitution statt, an welcher jedoch nicht mehr als 5 pCt. der im Aequivalentverhältniss genommenen Brommenge theilnimmt. Im Dunkeln tritt die ganze Brommenge auch nach Verlauf von 24 Stunden nicht in Reaction. Nach einer Stunde reagirt etwa  $\frac{1}{2}$ , nach 3 Stunden etwa  $\frac{3}{4}$  der ganzen Brommenge bei Sommertemperatur (etwa  $24^{\circ} \text{C.}$ ). Die Verbindung aller bisher bekannten Butylene mit Brom im Dunkeln kann man, wie vergleichende Versuche mir gezeigt haben, momentan eintretend nennen, da die dazu nöthige Zeit sich nach Bruchtheilen einer Minute schätzen lässt. Das Trimethylen verbindet sich aber mit Brom im Dunkeln, wie von mir gemeinschaftlich mit Gustavson<sup>1)</sup> ausgeführte Versuche gezeigt haben, viel langsamer.

Mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.96 verbindet sich das Butylen zu Jodbutan,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ , das bei  $119 - 120^{\circ} \text{C.}$  siedet und bei der Prüfung nach Victor Meyer und Locher die Reaction des secundären Jodürs anzeigt, somit wenigstens hauptsächlich  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$  ist.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Butylen vollständig absorbirt und in ein Gemisch von hochsiedenden Polymeren verwandelt. Die mit dem halben Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure, mit dem verflüssigten Kohlenwasserstoffe in ein Glasrohr eingeschmolzen, löst denselben nach und nach. Unterwirft man die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit der Destillation, so erhält man Butylalkohol, welcher mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet bei  $94 - 100^{\circ} \text{C.}$  siedet und mittels Jodwasserstoffsäure sich in Butyl-

<sup>1)</sup>Journ. f. prakt. Chem. 1891, N. F. 43, 399. Anmerkung.

jodid,  $C_4H_9J$ , vom Siedepunkt  $119-120^\circ$  verwandeln lässt. Aus den soeben angeführten Thatsachen folgt, dass dem neuen Butylen seiner Entstehungsweise und seinen Eigenschaften nach die Structurformel



zuzuschreiben ist.

Das Dibrombutan von der Formel  $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ , welches von Gustavson und mir<sup>1)</sup> zuerst dargestellt ist, sowie einige andere Bromüre, in welchen zwei Bromatome durch mehr als ein Kohlenstoffatom getrennt sind, wie Pentamethylenbromid,  $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ , und das von mir dargestellte, schön krystallisirende Dibromhexan,  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$ <sup>2)</sup>, verhalten sich zu Zinkstaub und Alkohol wesentlich anders als Trimethylenbromid und Dibrombutan von der Formel  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ . Man erhält namentlich aus ihnen die Reductionsproducte mit einem Bromatom: wie das Butylbromid,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ , Amylbromid und Hexylbromid und verhältnissmässig wenig Kohlenwasserstoffe, welche, wie es scheint, ihrer Zusammensetzung nach ein Gemisch von gesättigten und der Reihe  $C_nH_{2n}$  angehörenden mit der entsprechenden Anzahl der Kohlenstoffatome darstellen.

Landwirthschaftliches Institut zu Petrovskoje Rasumowskoje bei Moskau, 14. December 1894.

##### 5. C. Counciler: Einwirkung von Phloroglucin auf Zuckerarten.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Die Einwirkung von Phloroglucin auf Zuckerarten wurde zuerst von E. Fischer und W. L. Jennings<sup>3)</sup> ohne Anwendung von Wärme versucht, doch wurden hierbei keine fassbaren Producte erhalten. Bei Gelegenheit der Ausarbeitung einer Methode, Furfurof mittels Phloroglucins quantitativ zu bestimmen, untersuchte ich nach einem nur wenig von E. Fischer's Methode verschiedenen Verfahren die Einwirkung des Phloroglucins auf einige Aldehyde und namentlich auf Zuckerarten. Hierbei wurden verschiedene Condensationsproducte erhalten. Auf meine Bitte hat Hr. Prof. Fischer mir die Bearbeitung dieses Gebietes für einige Zeit überlassen, wofür ich ihm zu besonderem Danke verpflichtet bin.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1889, N. F. 30, 542.

<sup>2)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. [1], 22, 117, 1890.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 1355.

**Dextrose-Phloroglucid.** 6 g nach Soxhlet bereitete Dextrose und 5.4 g krystallisiertes Phloroglucin (1 Molekül : 1 Molekül) wurden in 30 ccm Wasser gebracht und in die dauernd gekühlte Mischung unter Umrühren langsam Chlorwasserstoff eingeleitet, welcher aus 100 g Kochsalz durch allmählichen Zusatz von Schwefelsäure ohne künstliches Erwärmen dargestellt wurde. Die Flüssigkeit wird langsam rothbraun und dicklich. Wenn fast alles Phloroglucin gelöst erscheint, stellt man das Reactionsproduct unter eine Glasglocke; es erstarrt nach einiger Zeit zu einer dunkelrothen Gallerte. Diese wurde sofort mit etwas Wasser versetzt und die abgeschiedene feste Masse auf poröses Porzellan gestrichen, nach dem Trocknen in Alkohol gelöst (am besten unter Zusatz von etwas Quarzsand, um das Zusammenbacken zu verhindern) und filtrirt, das Filtrat mit reinem Aether gefällt, auf einem Filter gesammelt, mehrmals mit Aether abdecantirt und ausgewaschen und getrocknet. Je nach dem Feinheitsgrade des erhaltenen amorphen Niederschlags ist derselbe citronengelb bis olivenbraun gefärbt. Er löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln, fast nicht in Aether oder Benzol. Auf Platinblech erhitzt, zersetzt er sich gegen 200° und verkohlt, die gebildete Kohle verbrennt oft schwer.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{12}O_6$ .

Procents: C 57.14, H 4.76.

Gef. » » 57.26, 56.95, » 4.95, 4.97.

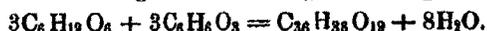
Darnach scheint sich die Condensation zu vollziehen nach der Gleichung:



In ganz analoger Weise untersuchte ich die Einwirkung von Phloroglucin auf sämtliche leicht zugänglichen Pentosen und Hexosen. Es wurden immer 6 Th. Hexose, bezw. 5 Th. Pentose mit 5.4 Th. Phloroglucin und 30 Th. Wasser gemischt, bezw. gelöst und Salzsäuregas unter kräftiger Kühlung eingeleitet. Die hierbei nach einiger Zeit dicklich gewordene Flüssigkeit ergab immer beim Stehen unter einer Glasglocke eine dunkle (rothe, bei Lävulose dunkelgrüne) Gallerte. Bei den Pentosen fällte ich das Reactionsproduct mit Alkohol, bei den Hexosen mit Wasser. Die Reinigung des Products lässt sich jedoch nicht bei allen Zuckerarten in gleicher Weise bewirken, auch sind die erhaltenen Condensationsproducte, selbst bei den übrigen untersuchten Hexosen, anders zusammengesetzt, als bei der Anwendung von Dextrose. Gereinigt und getrocknet lösen sich sämtliche erhaltenen Condensationsproducte ziemlich wenig in Wasser; die Lösung wird stets roth, wenn man sie mit Ammoniak an der Luft stehen lässt; fügt man alsdann Salzsäure zu, so tritt wieder blasse (gewöhnlich hellgelbe) Färbung ein. Dies Verhalten erinnert sehr an dasjenige des Phloroglucins unter gleichen Bedingungen. Die meisten.

dieser Substanzen werden in wässriger Lösung auch von Kalilauge röthlich gefärbt. Alle sind amorph, verhalten sich aber verschiedenen Lösungsmitteln u. s. w. gegenüber als einheitliche Substanzen.

**Mannose-Phloroglucid.** Aus *d*-Mannose nach dem eben angegebenen Verfahren erhalten. Das Rohproduct löst man in verdünntem Alkohol (absoluter löst schwer), filtrirt, fällt und decantirt mehrmals mit reinem Aether ab, wäscht mit solchem vollständig aus und trocknet. Die reine Substanz ist hell ledergelb, im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen erhitzt, wird sie von 200° an etwas dunkler, bei 249° dunkelbraun, aber noch nicht verkohlt. Die Bildung dieses Körpers dürfte nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Analyse: Ber. für  $C_{36}H_{36}O_{19}$ .

Procente: C 55.81, H 4.91.

Gef. » » 55.35, 55.42, 55.53, » 4.91, 5.10, 4.81.

Die gegebene, etwas auffallende Formel wird bestätigt durch die gleiche Zusammensetzung des Products aus Galactose.

**Galactose-Phloroglucid.** Aus *d*-Galactose erhalten. Das Rohproduct wird mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen, auf gehärtetem Filter gesammelt, ohne Erwärmen getrocknet und gepulvert, wieder gewaschen und kalt getrocknet. Rein ist die Substanz ein lebhaft ziegelrothes Pulver, in Alkohol, selbst in verdünntem, nur ziemlich schwierig löslich. Bei 190° wird sie etwas gebräunt, bei 210° dunkelbraun gefärbt und zersetzt. Elementare Zusammensetzung: die des Mannosephloroglucids.

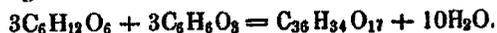
Analyse: Ber. für  $C_{36}H_{36}O_{19}$ .

Procente: C 55.81, H 4.91.

Gef. » » 55.60, 55.32, » 5.12, 4.98.

Aus Mannose und Galactose erhält man das betreffende Phloroglucid in ziemlich guter Ausbeute.

**Lävulose-Phloroglucid.** Das tief dunkelgrüne Rohproduct löst sich sehr leicht in Alkohol. Man filtrirt die Lösung, fällt mit Aether und reinigt überhaupt, wie bei dem Mannoseproduct angegeben. So erhält man ein blaugraues Pulver, welches sich nur wenig in Wasser löst, in gut getrocknetem Zustande über 200° ohne merkliche Zersetzung erhitzt werden kann, bei 228° dunkler, bei 250° bräunlich wird und sich dann zersetzt. Diese Substanz dürfte entstehen nach der Gleichung:



Analyse: Ber. für  $C_{36}H_{34}O_{17}$ .

Procente: C 58.54, H 4.61.

Gef. » » 58.49, 58.69, 58.26, » 4.96, 4.81, 4.55.

Lävulosephloroglucid kann übrigens auch aus dem Rohproduct durch sehr langes Auswaschen mit Aether (ohne vorheriges Lösen

in Alkohol) rein erhalten und völlig von Chlorwasserstoff befreit werden.

Lävulosephloroglucid und Galactosephloroglucid geben, in Lösung mit Bromwasser behandelt, unlösliche Bromsubstitutionsproducte. Ich hoffe durch Untersuchung derselben Aufschluss über die Constitution dieser Verbindungen zu erhalten.

Arabinose-Phloroglucid. Das Reactionsproduct wird mit Alkohol gefällt und ausgewaschen (s. o.), auf Thonteller gestrichen, nach dem Trocknen zerrieben und durch mehrmaliges Anrühren und Auswaschen mit Alkohol wiederholt gereinigt, schliesslich im Vacuum getrocknet.

Die Analysen stimmen nicht scharf mit den nach der Gleichung der Reaction:



berechneten Zahlen überein, da beim Einleiten von Chlorwasserstoff in das Gemisch von Phloroglucin, Arabinose und Wasser immer an der Eintrittsstelle des Gases ein purpurrother, kohlenstoffreicher Körper wenigstens in Spuren entsteht und das Präparat verunreinigt.

Analyse. Ber. für  $C_{11}H_{18}O_6$ .

Procente: C 55.00, H 5.00

Gef. » » 55.60, 55.62, » 5.30, 5.37.

Arabinose-Phloroglucid ähnelt dem früher von mir beschriebenen, ganz analogen Xylose-Phloroglucid<sup>1)</sup> so sehr in seinem gesammten Verhalten, dass es schwer von ihm zu unterscheiden ist. Es ist ein bleiglättefarbiges Pulver, wird beim Behandeln mit Salzsäure purpurroth u. s. w. (vergl. a. a. O.).

Andere Aldehyde, z. B. Acetaldehyd, reagiren viel leichter und rascher mit Phloroglucin und Salzsäure, als die Zuckerarten. Bringt man Phloroglucin mit Salzsäure und etwas Acetaldehyd zusammen, so entsteht sofort ein fleischrother Niederschlag.

Lävulinsäure giebt unter diesen Bedingungen keine Fällung. Dies ist von Wichtigkeit, da man Phloroglucin anwenden kann, um Furfurol in salzsäurehaltiger Lösung zu bestimmen<sup>2)</sup>, und da durch Destillation von Vegetabilien mit Salzsäure erhaltene Flüssigkeiten nach Versuchen von Tollens im Allgemeinen Lävulinsäure<sup>3)</sup> zu enthalten scheinen; würde auch diese von Phloroglucin mitgefällt, so würde man in solchem Falle das Furfurol nicht mit Phloroglucin bestimmen können.

Ueber die Condensationsproducte von eigentlichen Aldehyden mit Phloroglucin beabsichtige ich später zu berichten.

<sup>1)</sup> Chemiker-Ztg. 1894, S. 1617.

<sup>2)</sup> Chemiker-Ztg. 1894, S. 1163.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2912.

Bezieht man die oben angegebenen Condensationsproducte immer auf 3 Mol. Zucker plus 3 Mol. Phloroglucin, so ergibt sich folgende Regelmässigkeit.

3 Mol. Phloroglucin treten zusammen mit:

3 Mol. Arabinose oder Xylose	unter Austritt von 6 Mol. Wasser,
3 » Galactose » Mannose	» » » 8 » »
3 » Dextrose	» » » 9 » »
3 » Lävulose	» » » 10 » »

Es schien mir nicht unmöglich, dass auch ein Zucker existirte, von welchem 3 Mol. mit 3 Mol. Phloroglucin unter Austritt von 7 Mol. Wasser combinirt werden könnten; ich habe einen solchen aber nicht gefunden.

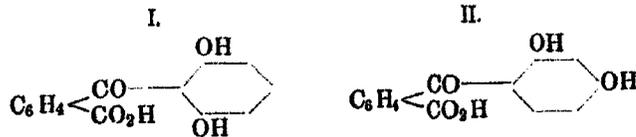
Alle im Vorstehenden beschriebenen Substanzen sind in der Kälte hergestellt und für die Analyse im Vacuum ohne jede Erwärmung bis zur Gewichtsconstanz getrocknet worden.

#### 6. C. Graebe: Ueber die Constitution des Fluoresceins.

(Eingeg. am 7. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. E. Tänder.)

In den zahlreichen über Fluorescein in den letzten Jahren veröffentlichten Arbeiten wird entsprechend der Ansicht von R. Meyer angenommen, dass der Methankohlenstoff zu einem der Hydroxyle der beiden Resorcine in Para- und zu dem andern in Ortho-Stellung stehe. Durch die Untersuchung von R. Meyer ist bestimmt bewiesen, dass dieses Kohlenstoffatom je einem der Hydroxyle der Resorcine benachbart ist, was von Baeyer schon als wahrscheinlich hingestellt wurde. Dagegen ist die Stellung des zweiten Hydroxyls nie experimentell ermittelt worden, sondern wurde nach Analogie mit der Constitution des Phenolphthaleins als para angesehen.

Aus Versuchen, die in meinem Laboratorium über das Baeyer'sche Monoresorcinphthalein gemacht wurden, scheint mir nun mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, dass diese aus Fluorescein durch Schmelzen mit Kalihydrat erhaltene Säure nach Formel I und nicht nach Formel II

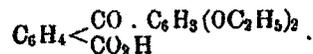


aufzufassen sei. Trotz einer grossen Zahl von Versuchen gelang es nicht, dasselbe durch wasserentziehende Mittel in ein Dioxyanthra-

chinon zu verwandeln. Es wurden dann von den HHrn. Kohn und Huguenin die verschiedenen Aether dieses Resorcinphtaleins dargestellt. Doch konnten weder aus der Monoäthylsäure,



noch aus der Diäthylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , die entsprechenden Anthrachinonderivate gewonnen werden. Um nun den Einwand zu beseitigen, dass das Resorcinphtalein nicht als ein Derivat der *o*-Benzoylbenzoesäure zu betrachten sei, habe ich die Diäthylsäure direct aus Phtalsäureanhydrid und dem Diäthyläther des Resorcins nach der Friedel-Crafts'schen Reaction dargestellt. Man erhält dieselbe Diäthoxy-*o*-benzoylbenzoesäure, welche bei 175–176° schmilzt, farblose Krystalle bildet, gut in Alkohol und Aether löslich ist. Die Zusammensetzung der ausführlich untersuchten Salze und Aether bestätigen die Formel:



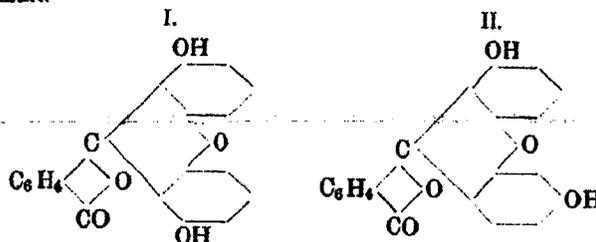
Wie das Resorcinphtalein selbst, liefert es mit Phenylhydrazin leicht ein Hydrazon. Auch mit der so dargestellten Säure war es nicht möglich zu einem Anthrachinonderivat zu gelangen. Wie schon Nourrisson vor mehreren Jahren im hiesigen Laboratorium fand, geht die aus Anisol und Phtalsäureanhydrid erhaltene *p*-Methoxy-*o*-benzoylbenzoesäure leicht in Oxyanthrachinon über und Lagodzinski hat kürzlich, worüber er nächstens berichten wird, in analoger Weise aus Dimethylhydrochinon und Phtalsäure eine Dimethoxybenzoylbenzoesäure erhalten, welche beim Erwärmen mit Schwefelsäure sich leicht in den Methyläther des Chinizarins verwandelt.

Dass die vom Resorcin sich herleitende Dioxybenzoylbenzoesäure sich abweichend von den anderen Derivaten der *o*-Benzoylbenzoesäure verhält, erklärt sich nun in befriedigender Art, wenn man entsprechend der Formel I annimmt, dass das Carbonyl zwischen den beiden Hydroxylen steht. Sonst ist es unverständlich, warum man vom Resorcin ausgehend nicht ebenso gut wie vom Hydrochinon oder vom Phenol zu Anthrachinonderivaten gelangt. Dieses Resultat steht in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen von St. v. Kostanecki, nach denen bei den Condensationen von Salicylsäure oder Hydrochinoncarbonsäure mit Resorcin besonders leicht der zwischen den Hydroxylen befindliche Wasserstoff ersetzt wird.

In Betreff des Resorcinphtaleins habe ich Versuche begonnen, um obige Ansicht über die Stellung der Hydroxyle, welche mir sehr wahrscheinlich erscheint, noch genauer auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Ich werde dann die erhaltenen Resultate im Zusammenhang mit den-

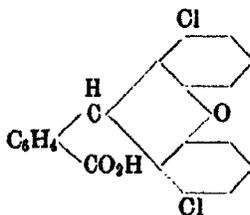
jenigen mittheilen, welche bisher nur in den Dissertationen der HHrn. Kohn und Huguenin veröffentlicht sind.

Aus der obigen Auffassung über die Constitution des Resorcinphthaleins ergibt sich nun auch eine neue Ansicht über die Stellung der Hydroxyle im Fluorescein. Bei der Bildung desselben muss also der Methankohlenstoff wenigstens in einen der beiden Resorcinzwischen die beiden Hydroxyle treten. Es bleibt daher noch zu entscheiden, ob die Paarung mit dem zweiten Resorcin in derselben Weise erfolgt oder ob bei diesem ein Hydroxyl die Parastellung einnimmt.



Die Formel II wäre besser mit der Bernthsen'schen Ansicht der chinonartigen Constitution der Fluoresceinsalze in Einklang zu bringen. Doch erscheint mir aus folgenden Gründen die symmetrische Formel I viel wahrscheinlicher.

Baeyer hat nachgewiesen, dass im Allgemeinen die Phthaleine durch Reduction sich in Phtaline, und Behandeln der letzteren mit concentrirter Schwefelsäure in Derivate des Phenylanthracens verwandeln lassen. Das Fluorescein macht auch hier eine Ausnahme. Weder das Fluorescein noch das von Baeyer genauer untersuchte Phtalin des Fluoresceinchlorids<sup>1)</sup> gehen durch Schwefelsäure in Anthracenderivate über. Dies Verhalten ist selbstverständlich, wenn die dem Methankohlenstoff benachbarten Stellen besetzt sind und spricht dies für die erstere der beiden Fluoresceinformeln. Die Structur des Phtalins des Fluoresceinchlorids ergibt sich dann in folgender Weise:



Will man für das Fluorescein oder dessen Salze eine chinonartige Atomgruppierung annehmen, so würde dies nicht geradezu gegen Formel I sprechen; nur würde dieselbe dann sich von dem

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 1884, 212, 351.

Orthochinon herleiten. Mir erscheint es aber wahrscheinlicher, dass die Färbung des Fluoresceins sowie seiner Salze auf den Fluoranring zurückzuführen ist. Obwohl das Fluoran selbst farblos ist, so können doch die Hydroxylderivate gefärbt sein, da ja bei dem Xanthon und dem Benzophenon einerseits und deren Oxyderivaten andererseits dieselbe Erscheinung auftritt. In Bezug auf Gefärbtsein ist zwischen Fluorescein und Phenolphthalein sowie der meisten Phthaleine ein grosser Unterschied. Der Uebergang des farblosen Phenolphthaleins in die intensiv gefärbten Salze findet durch Bernthsen's Ansicht eine befriedigende Erklärung und ist ja bei demselben eine chinonartige Atomlagerung möglich, da die Hydroxyle in Parastellung stehen. Die Färbung des Fluoresceins ist aber kaum von derjenigen der Salze verschieden. Auch die Beobachtungen von Friedländer<sup>1)</sup> über das Verhalten des Phenolphthaleins und des Fluoresceins in alkalischer Lösung gegen Hydroxylamin sprechen für eine Verschiedenheit der Constitution der Salze dieser beiden Phthaleine und gegen die chinonartige Natur des Fluoresceins.

#### 7. O. Wallach: Ueber Oxymethylenverbindungen einiger Ketone der Terpenreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 11. Januar.)

In seiner interessanten und wichtigen Arbeit<sup>2)</sup> über die Oxymethylenverbindungen und speciell den Oxymethylen-Campher zeigt Claisen, dass man Ketone, welche dem Carbonyl benachbartes Methylen — also die Gruppe  $\text{CH}_2\text{CO}$  — enthalten, leicht an ihrer Reactionsfähigkeit gegenüber dem Ameisenester erkennen könne: nur Substanzen, welche jene Gruppe aufweisen, lieferten ihm Oxymethylen-Verbindungen. Mit bereitwilliger Zustimmung des Hrn. Claisen, für welche ich ihm zu bestem Dank verbunden bin, sind nun hier einige Ketone der Terpenreihe auf ihr diesbezügliches Verhalten geprüft worden. Das Ergebniss dieser Versuche, welche ich gemeinsam mit meinem Privatassistenten Dr. Holste ausführte, soll im Folgenden kurz mitgetheilt werden<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 172 und 2258.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1135, 1144; Ann. d. Chem. 281, 315.

<sup>3)</sup> Ueber die Resultate der Versuche habe ich in der chem. Gesellschaft in Göttingen am 11. December berichtet. Veröffentlicht sollten dieselben erst später in Zusammenhang mit anderen Arbeiten werden. Einer Notiz in der Chemiker-Zeitung vom 26. December entnehme ich aber, dass Hr. von Baeyer das Hydrocarvon auch auf sein Verhalten gegen Ameisenester geprüft hat und das veranlasst mich, entgegen meiner ursprünglichen Absicht, zu der vorstehenden Mittheilung.

## Oxymethylen-Carvon.

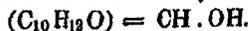
Genau nach der von Claisen l. c. gegebenen Vorschrift, wurde  $\alpha$ -Carvon in ätherischer Lösung mit Amylformiat bei Gegenwart von Natrium in Umsetzung gebracht und das Reactionsproduct entsprechend verarbeitet. Es wurde — in ziemlich mangelhafter Ausbeute — eine in Alkali leicht lösliche, ausserordentlich veränderliche, bei 12 mm bei 132° siedende Flüssigkeit erhalten, welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

Analys: Ber. für  $C_{11}H_{14}O_2$ .

Procenta: C 74.16, H 7.87.

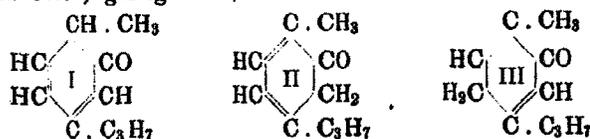
Gef. » » 74.04, 74.08, » 8.11, 8.03.

Die Analysen stimmen also auf ein Oxymethylen-carvon

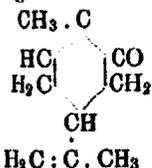


An der Luft verharzt dasselbe sehr leicht und es wollte bisher nicht gelingen, krystallisirte Umsetzungsproducte mit Säuren oder Basen daraus herzustellen. Mit Eisenchlorid liefert es eine tief violette Färbung.

Die Bildung des Oxymethylen-Carvons weist darauf hin, dass im Carvon die Gruppierung  $COCH_2$  enthalten ist. Nun kommen, wie ich anderen Orts<sup>1)</sup> gezeigt habe, für das Carvon drei Formeln in Betracht:



Goldschmidt schreibt dem Carvon Formel I zu, während v. Baeyer neuerdings<sup>2)</sup> Formel III für die Verbindung in Anspruch nimmt, beide Formeln tragen der eben mitgetheilten Thatsache aber nicht Rechnung. Formel II würde sie erklären, ist aber aus anderen Gründen weniger wahrscheinlich als I. Die Auffassung, dass Carvon ein  $\alpha$ -Keto-Bihydro-*p*-Cymol sei, zu verlassen — wie einige Chemiker es jetzt thun — hat, meiner Ansicht nach, nicht eher Berechtigung, bis nachgewiesen ist, dass andere Formeln die glatteste und wichtigste Umformung des Carvons, nämlich die in Carvacrol ebenso gut erklären als die Ketohydrocymol-Formel es vermag. Von der letzthin von Wagner<sup>3)</sup> aufgestellten Formel<sup>4)</sup>



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 277, 107.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 814.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 2270.

<sup>4)</sup> Ich berichtige den augenscheinlichen Druckfehler den die Formel l. c. aufweist und schreibe sie vergleichbar mit den obigen.

wird man das wohl aber schwerlich behaupten können. Die Constitutionbestimmung innerhalb der Terpengruppe bietet eben immer noch eigenthümliche Schwierigkeiten, die nur durch ein noch eingehenderes und umfassenderes Studium des Verhaltens der Verbindungen überwunden werden können.

#### Oxymethylenhydrocarvon.

Nach dem, was ich kürzlich über die Reduction des Carvons mitgetheilt habe<sup>1)</sup>, ist das Hydrocarvon ein leicht zugänglicher Körper geworden. Die Verbindung ist daher von mir nach verschiedenen Richtungen näher untersucht worden und u. A. ist schon vor längerer Zeit ein flüssiges, bei 15 mm um etwa 115° siedendes Oxymethylen-derivat daraus dargestellt. Da ich, wie schon bemerkt, soeben aus der Chemikerzeitung ersehen habe, dass Hr. von Baeyer die Verbindung auch bereitet hat, verzichte ich auf eine Besprechung derselben.

#### Oxymethylenthujon.

Diese Verbindung bildet sich leicht und in ausgezeichneter Ausbeute, wenn man nach dem Verfahren von Claisen reines Thujon mit Natrium und Amylformiat in ätherischer Lösung versetzt. Das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte Oxymethylenthujon erstarrt in der Kälte und schmilzt erst wieder bei etwa 40°. Der Siedepunkt wurde bei 16 mm bei 115–118° gefunden.

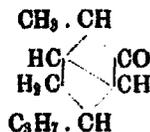
Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{16}O_2$ .

Procente: C 78.88, H 8.89.

Gef. \* » 72.83 und 72.87, » 9.02 und 8.95.

Das krystallisirte Oxymethylenthujon verschmiert beim Liegen an der Luft schon nach wenigen Stunden, in zugeschmolzenen Röhren kann es gut aufbewahrt werden. Nach der Destillation im Vacuum kann das Präparat lange flüssig bleiben, erstarrt aber dann bei starker Abkühlung. Mit Eisenchlorid giebt es eine sehr intensive Reaction.

Die Formel:



welche Semmler jüngst für das Thujon (Tanaceton) aufgestellt<sup>2)</sup> hat, verliert durch die Bildung des Oxymethylenthujon sehr an Wahrscheinlichkeit.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 377.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 896.

## Verhalten des Fenchons.

Keine Verbindung ähnelt im allgemeinen Verhalten dem Campher so sehr wie das isomere Fenchon. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Substanzen hat sich nun in ihrem Verhalten gegen Amylformiat und Natrium herausgestellt. Unter den gleichen Bedingungen, unter denen z. B. Thujon ganz glatt in die Oxymethylen-Verbindung übergeht, konnte aus dem Fenchon keine alkali-lösliche Verbindung erhalten werden. Bei der entsprechenden Behandlung entstand zwar eine Substanz, welche mit Eisenchlorid eine Farb-reaction gab, aber in so untergeordneter Menge, dass ihre Bildung möglicherweise auf das Vorhandensein kleiner Verunreinigungen im angewandten Fenchon geschoben werden muss. Im Fenchon scheint eben die Gruppierung  $\text{CH}_2\text{CO}$  nicht vorhanden zu sein.

Andere Ketone sind wieder mit positivem Erfolg der Claisen-schen Reaction unterworfen worden. Die Versuche sind aber bisher nur in kleinem Maasstabe ausgeführt. Ich will daher für heute nur noch erwähnen, dass die mit Campher isomere Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , welche ich aus dem Oxydationsproduct des Terpeneols,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$ , durch Behandlung mit Schwefelsäure erhielt<sup>1)</sup>, die Reaction auch zeigt. Es ist das deshalb von Interesse, weil damit wiederum der Keton-charakter jener Verbindung bestätigt wird, der in allen ihren chemischen Reactionen hervortritt, während ihr physikalisches Verhalten sie als einen Alkohol (ein Carveol) erscheinen liess.

## S. H. Kiliani: Ueber Maltol.

(Eingegangen am 7. Januar.)

Zur Ergänzung der früheren Publication theile ich noch die Resultate der krystallographischen Messung des Maltols mit, welche ich der Güte des Hrn. Prof. Dr. Osann verdanke:

Maltol. Monosymmetrisch.

Axenverhältniss:  $a : b : c = 0.5902 : 1 : 0.3996$

$\beta = 70^\circ 33' 40''$ .

Habitus der Krystalle prismatisch oder tafelförmig nach  $\{010\}$ . Beobachtete Formen:  $\infty P \infty \{010\}$ ,  $\infty P \{110\}$ ,  $\infty P 3 \{310\}$ ,  $\infty P \frac{4}{3} \{340\}$ ,  $P \infty \{011\}$ ,  $\frac{1}{2} P \infty \{012\}$ . Häufig Zwillinge nach  $+ \frac{3}{4} P \infty$ . Spaltbarkeit nicht beobachtet. Optische Axen normalasymmetrisch.

Eine ausführlichere Mittheilung über diese Verhältnisse wird in Groth's Zeitschrift erscheinen.

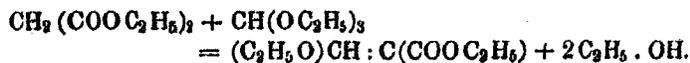
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 277, 122.

9. L. Claisen und E. Haase: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Aethoxymethylenmalonsäureäther.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Aachen.]

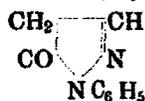
(Eingegangen am 10. Januar.)

Wie der Eine von uns<sup>1)</sup> vor Kurzem gezeigt hat, kann Malonsäureäther mit Orthoameisensäureäther leicht zu Aethoxymethylenmalonsäureäther verbunden werden:

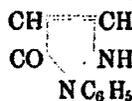


Diesen Aether haben wir nun mit Phenylhydrazin behandelt und sind dabei in letzter Instanz zu dem Phenylpyrazolon vom Schmp. 118° gelangt, über dessen Constitution sich während des verfloßenen Jahres ein Meinungsaustrausch zwischen den HH. Stolz, v. Rothenburg und Ruhemann und Morrell entsponnen hat<sup>2)</sup>. Folgendes sind die Formeln, welche für diesen Körper und sein Isomeres vom Schmp. 153° (154°) vorgeschlagen worden sind:

I. Phenylpyrazolon, vom Schmp. 118°:



Stolz



Ruhemann u. Morrell

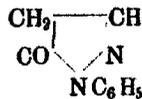


Ruhemann u. Morrell:  
v. Rothenburg<sup>3)</sup>.

II. Phenylpyrazolon, vom Schmp. 153° (154°):



Stolz



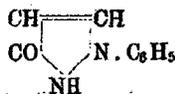
v. Rothenburg

Während also Stolz den Körper vom Schmp. 118° für (1)-Phenyl-(5)-pyrazolon und den bei 153° schmelzenden für (1)-Phenyl-(3)-

<sup>1)</sup> L. Claisen, diese Berichte 26, 2729.

<sup>2)</sup> Ruhemann u. Morrell, Journ. Chem. Soc. 61, 793; diese Berichte, 27, 1090; Ruhemann, diese Berichte, 27, 1658; Stolz, diese Berichte, 27, 407; v. Rothenburg, diese Berichte, 26, 2974; 27, 946, 1099, 1265. Eine Uebersicht über die Bildungsweisen der beiden Pyrazolone findet sich in der Mittheilung von Stolz.

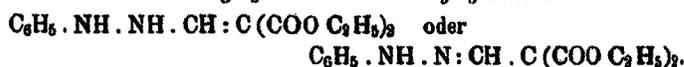
<sup>3)</sup> v. Rothenburg nennt den Körper (2)-Phenylisopyrazolon; die aus dieser Bezeichnung sich ergebende Formel:



ist natürlich mit der obigen identisch.

pyrazolon hält, wird durch v. Rothenburg genau die umgekehrte Ansicht vertreten. Nach dem Folgenden können wir nicht umhin, die Auffassung von Stolz für die richtige zu halten.

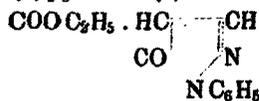
1. *Phenylhydrazid oder Phenylhydraron.*



Wenn Aethoxymethylenmalonsäureäther unter Eiskühlung allmählich mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt wird, so findet spontane Erwärmung und nach wenigen Minuten Erstarren zu einem gelbgefärbten und aus kleinen Täfelchen zusammengesetzten Krystallkuchen statt. Man verreibt mit etwas Aether, saugt ab und wäscht noch einige Male mit Aether nach, wodurch man die Verbindung rein weiss erhält. Die Ausbeute beträgt etwa 110 pCt. vom Gewicht des Ausgangskörpers; aus dem abgesaugten Aether scheidet sich beim Abdunsten noch ein Theil der Substanz in grösserer Tafeln ab. Der Körper schmilzt bei 112°; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigäther) ist ziemlich leicht, in Aether schwieriger löslich. Die Analyse der aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirten Substanz ergab die Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ :

Analyse:	Ber. Procente:	C 60.43,	H 6.48,	N 10.07.
Gef.	>	> 60.52, 60.33,	> 6.58, 6.60,	> 10.43, 10.28.

2. *Phenyl-(5)-pyrazolon-(4)-carbonsäureäther<sup>1)</sup>*



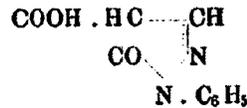
68 g der vorbeschriebenen Verbindung wurden im Oelbad langsam auf 170° erhitzt und die Temperatur während einer halben Stunde bei 170—175° constant gehalten. Es ging Alkohol über, dessen Menge 9.5 g betrug, während sich für die Abspaltung von einem Molekül  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$  11.2 g berechnen. Das noch flüssige Reactionsproduct wurde in das 4—5fache Volumen abgekühlten Alkohols eingetragen und mit Soda-lösung in starkem Ueberschuss versetzt. Bald begann die Abscheidung eines gelbgefärbten und in Nadeln krystallisirenden Natriumsalzes, welches, nachdem dem Brei noch etwas Wasser zugefügt worden war, nach 12 Stunden abgesaugt wurde. Die Menge davon betrug 62 g. Nach einigem Auswaschen mit Aether war das Salz nur schwach gelb gefärbt. Zur Reinigung wurde es aus heissem Wasser umkrystallisirt, woraus es sich beim Erkalten in schönen glänzenden Nadeln abschied.

<sup>1)</sup> Identisch mit der von Ruhemann und Morrell aus Dicarboxylglutaconsäureäther erhaltenen Verbindung.

Aus der wässrigen Lösung des Salzes wurde durch Essigsäure der Pyrazoloncarbonsäureäther als weisser Niederschlag gefällt. Nach dem Absaugen lösten wir ihn in heissem Alkohol und fügten Wasser bis zur beginnenden Trübung zu; nach einigem Stehen und Abdunsten schied sich dann der Aether in langen, weissen, seidglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $117-118^{\circ}$  ab. Er ist etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol. Von wässrigen Alkalien wird er leicht gelöst, beim Erwärmen auch von Alkalicarbonaten. In alkoholischer Lösung wird er durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt.

Analyse: Ber. Procente: C 62.07, H 5.17, N 12.07.  
 Gef. » » 61.85, 61.94, » 5.22, 5.15, » 12.24.

3. (1)-Phenyl-(5)-pyrazolon-(4)-carbonsäure<sup>1)</sup>



Den vorbeschriebenen Aether löst man in der 5fachen Menge Alkohol, setzt Aetznatron (2 Mol.) in concentrirter wässriger Lösung zu und erwärmt die Mischung 4—5 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler. Hierauf fügt man etwas Wasser zu (nicht zu viel, weil sonst nachher beim Ansäuern die Carbonsäure als gelatinöse, schwer absaugbare Masse ausfällt) und versetzt mit etwas mehr wie der berechneten Menge Salzsäure. Den allmählich entstehenden krystallinischen Niederschlag saugt man nach einiger Zeit ab und wäscht ihn gut mit Wasser und nach dem Auftrocknen einige Male mit Aether aus. Für die Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. Procente: C 58.82, H 3.92, N 13.73.  
 Gef. » » 58.74, 58.80, » 4.20, 4.10, » 13.80.

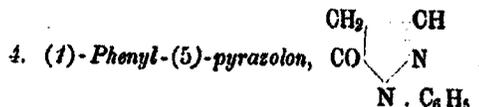
Die Säure schmilzt unter Gasentwicklung bei  $92-93^{\circ}$ .

Von der sehr beständigen Wislicenus'schen (1)-Phenyl-(5)-pyrazolon-(3)-carbonsäure<sup>2)</sup> unterscheidet sie sich durch die Leichtigkeit, mit welcher sie, schon beim Kochen mit Wasser und langsam auch beim Aufbewahren, Kohlensäure abspaltet. Diese Unbeständigkeit der Säure erklärt sich aus der Lage der Carboxylgruppe, welche eine ähnliche Stellung einnimmt wie in der Acetessigsäure.

<sup>1)</sup> Identisch mit der Säure von Ruhemann und Morrell

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 246, 322.

Das



kann direct aus dem Carbonsäureäther dargestellt werden, indem man denselben in so viel wässriger Natronlauge löst, dass auf 1 Molekül des Aethers mindestens 3 Moleküle Natronlauge vorhanden sind. Die Lösung wird einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und dann mit Salzsäure gefällt. Hierauf erwärmt man weiter, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Beim Erkalten scheidet sich das Pyrazolon als weiche Masse ab, welche aber bald, namentlich beim Zusammenbringen mit etwas Aether, krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wurde der Körper aus wenig Essigäther in der Wärme umkrystallisirt und so in farblosen flachen Prismen und Täfelchen vom Schmelzpunkt 118—119° erhalten.

Analyse: Ber. Procents: C 67.50, H 5.00, N 17.50.

Gef. » » 67.43, » 5.03, » 17.71.

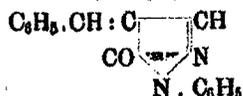
Auch dadurch, dass man den Aether mit der 3fachen Menge rauchender Salzsäure einige Stunden auf 100° im Einschmelzrohr erhitzt, kann das Pyrazolon leicht gewonnen werden. Beim Oeffnen entweicht Chloräthyl und Kohlensäure und aus der salzsauren Lösung, wenn man sie im Vacuum über Aetzkali verdunsten lässt, scheiden sich lange weisse Nadeln aus, welche das Chlorhydrat des Pyrazolons sind. Dieses Salz schmilzt bei 165°; es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether und Ligroin; aus der wässrigen Lösung scheidet Alkalicarbonat das freie Pyrazolon ab. Im Vacuum entlässt es einen Theil der Salzsäure. Es besitzt die Formel  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$ .

Analyse: Ber. Procents: Cl 18.06.

Gef. » » 17.63.

Im Verhalten stimmt das Pyrazolon völlig mit dem Knorr'schen (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon überein. In Mineralsäuren wie in Alkalien ist es leicht löslich, beim Erwärmen beträchtlich auch in Alkalicarbonaten. Mit Eisenchlorid zeigt es sehr schön die Knorr'sche Pyrazolblaureaction<sup>1)</sup>. Mit Benzaldehyd giebt es eine Benzalverbindung und mit salpetriger Säure ein Isonitrosoderivat:

Die Reaction ist hier wie in anderen Fällen am besten so auszuführen, dass man eine sehr geringe Menge des Pyrazolons in einigen Cubikcentimetern siedenden Wassers löst und der heissen Lösung vorsichtig sehr verdünnte Eisenchloridlösung (höchstens 4 procentig) zufügt. Je nach der angewandten Menge entsteht entweder direct oder nach weiterem Zutropfen ein dunkelblauer Niederschlag, der beim Schütteln mit Chloroform von letzterem gelöst wird. Das aus dem obigen Pyrazolon entstehende Blau ist violetter als das aus dem Phenylmethylpyrazolon.



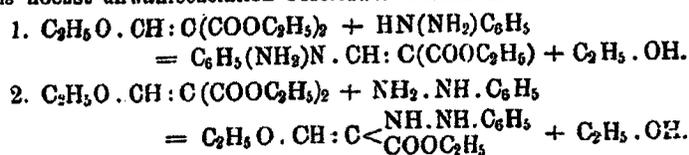
Zur Darstellung der ersteren wird ein äquimoleculares Gemisch von Benzaldehyd und dem Pyrazolon einige Minuten über freier Flamme erhitzt; beim Erkalten findet Erstarren zu einer röthlichen Krystallmasse statt, welche man aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper bildet röthlichgelbe, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 170°.

Analyse: Ber. Procente: C 77.42, H 4.84, N 11.29.  
Gef. » » 77.31, » 4.98, » 11.43.

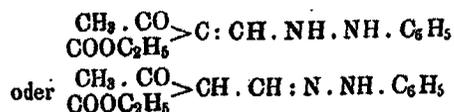
Die Isonitrosoverbindung fällt als gelber Krystallbrei aus, wenn eine Lösung des Pyrazolons in verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung mit Natriumnitrit versetzt wird. Aus heisser verdünnter Essigsäure krystallisirt der Körper in zarten, orangegelben Nadeln, welche bei 160° unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Alkalien und zeigt nicht die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

Analyse: Ber. Procente: C 57.14, H 3.71, N 22.22.  
Gef. » » 57.18, » 3.81, » 22.60.

Es verbleibt nun noch zu zeigen, dass die im Vorigen angenommenen Formeln die einzig zulässigen sind. Die Bildung von 1-Phenyl-3-Pyrazolon wäre nur denkbar unter der Voraussetzung, dass die Umsetzung zwischen Phenylhydrazin und Aethoxymethylenmalonsäureäther, statt in der von uns angenommenen Weise nach einer der folgenden Gleichungen erfolgt, von denen die zweite von vornherein als höchst unwahrscheinlich bezeichnet werden muss:

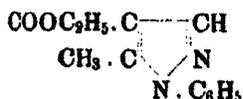


Um den Einwand, dass die Bildung des Phenylhydrazids nach einer von diesen beiden Gleichungen erfolgt, zu entkräften, haben wir die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Aethoxymethylenacetessigäther und auf Aethoxymethylenacetylaceton untersucht<sup>1)</sup> und festgestellt, dass in beiden Fällen die Umsetzung genau so erfolgt, wie wir es für den Aethoxymethylenmalonsäureäther angenommen haben. Aus dem Acetessigätherderivat entsteht eine Verbindung, die nur die

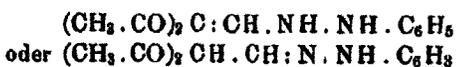


<sup>1)</sup> Ueber die Einzelheiten dieser Untersuchung wird später an anderem Orte berichtet werden.

besitzen kann, da sie durch weitere Wasserabspaltung in (1)-Phenyl-(5)-methylpyrazol-(4)-carbonsäureäther



übergeht. Ebenso konnte für das Phenylhydrazinderivat des Aethoxymethylenacetylacetons die Formel

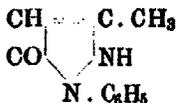


sicher bewiesen werden. Hiernach darf es als ausgeschlossen gelten, dass die an erster Stelle beschriebene Verbindung eine andere als die von uns behauptete Constitution besitzt und daraus folgt dann von selbst, dass in dem Pyrazolon die Phenylimidogruppe dem Carbonyl benachbart sein muss.

Nachdem so die v. Rothenburg'sche Formel widerlegt ist, verbleibt noch die Auswahl zwischen der Stolz'schen Formel (I) und derjenigen von Ruhemann und Morrell (II):



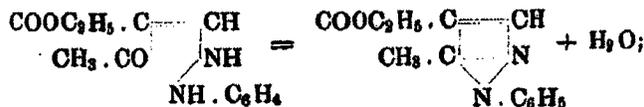
Die Letztgenannten stützen sich bei Aufstellung ihrer Formel lediglich auf die Synthese, ohne das Verhalten des Körpers zu berücksichtigen, das, wie wir gezeigt haben, demjenigen des Knorr'schen Methylphenylpyrazolons so vollkommen analog ist, dass man beide Körper als gleichartig constituirt betrachten muss. Somit mündet der ganze Streit in die Frage nach der Constitution des Knorr'schen Pyrazolons. Wenn Ruhemann und Morrell einwandfrei, d. h. nicht bloß aus der Synthese, sondern auch aus dem Verhalten, nachweisen, dass letzteres die Formel:



besitzt, wird man gewiss auch ihrer Formel für das einfache Pyrazolon zustimmen. So lange dieser Beweis aber noch ansteht, wird man die Knorr'sche und die Stolz'sche Formel, als besseren Ausdruck für das Gesamterhalten der beiden Körper, entschieden bevorzugen.

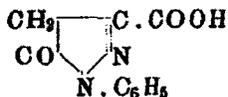
Der Synthese allein darf bei der Beurtheilung der Constitution ringförmiger Verbindungen keine so weitgehende Bedeutung beigegeben werden, dass man aus ihr die Existenz von Nebenformen folgert, für deren Annahme sonst kein Grund vorliegt. Nach dem

von Ruhemann und Morrell befolgten Grundsatz müsste beispieleweise auch die innere Condensation des Phenylhydrazids des Aethoxymethylen-Acetessigäthers in folgender Weise formulirt werden:



d. h. man müsste annehmen, dass neben den Derivaten des gewöhnlichen (1) Phenylpyrazols auch solche existiren, welche sich von einem isomeren (1) Phenylpyrazol ableiten. Diese Frage ist sowohl von Knorr <sup>1)</sup> wie von dem Einen von uns <sup>2)</sup> experimentell geprüft worden, aber mit entschieden negativem Ergebniss. Auch aus dem obigen Methylphenylpyrazolcarbonsäureäther wird, wie wir uns überzeugt haben, durch Abbau nur das gewöhnliche (1) Phenylpyrazol erhalten.

Nachschrift. Soeben erhalten wir eine Zuschrift des Hrn. Stolz, in welcher derselbe uns auf eine diesbezügliche Anfrage die dankenswerthe Mittheilung macht, dass die Wislicenus'sche Phenylpyrazoloncarbonsäure aus Oxalessigäther, wenn man sie bei 260° im Vacuum destillirt, mit befriedigender Ausbeute das Phenylpyrazolon vom Schmelzpunkt 118° liefert. Da Ruhemann und Morrell selbst, in Uebereinstimmung mit Wislicenus, der Säure die Formel



geben <sup>3)</sup>, dürfte diese Thatsache sie wohl veranlassen, ihren Widerspruch gegen die Stolz'sche Formel fallen zu lassen.

#### 10. O. Kühling: Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf Nitrophenylnitrosaminnatrium.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Vor Kurzem ist von Schraube und Schmidt bzw. Pechmann nachgewiesen worden, dass *p*-Nitrophenylnitrosamin je nach den gewählten Bedingungen durch Jodmethyl in einen Stickstoff- oder einen Sauerstoffäther übergeführt werden kann. Pechmann hat ferner vor einiger Zeit gezeigt, dass Säurechloride auf alkalische Diazolösungen unter Bildung von am Stickstoff substituirten Derivaten, wie Nitrosobenz-*p*-Toluid,  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CO C}_6\text{H}_5$ , einwirken.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1098.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 278, 268 u. 264.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1268.

Unter gewissen Verhältnissen reagiren die Alkalisalze der Iso-diazoverbindungen aber auch Säurechloriden gegenüber im tautomeren Sinne. Bringt man nämlich das scharf getrocknete *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium<sup>1)</sup> unter wasserfreien Flüssigkeiten mit Säurechloriden zusammen, so entstehen, zweifellos unter intermediärer Bildung von Acidylverbindungen der Formel  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{COR}$ , unter Stickstoffabspaltung Körper, in welchen der Diazorest durch den Rest des Lösungsmittels ersetzt ist. So bildet sich beim Zusammenwirken von *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium, Benzol und Acetyl-, Butyryl- oder Benzoylchlorid stets und in nicht gerade schlechter Ausbeute das schon früher dargestellte *p*-Nitrodiphenyl  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ; mit Toluol wird in ganz analoger Weise Nitrophenyltolyl,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , gebildet.

Die Umsetzung ist bisher erst an wenigen Beispielen der aromatischen Reihe ausgeführt worden, scheint aber ausdehnungsfähig zu sein.

#### Einwirkung von Benzol und Säurechloriden auf Nitrophenylnitrosaminnatrium.

Das scharf getrocknete, fein gepulverte Natriumsalz wurde in überschüssigem trockenem Benzol suspendirt und unter guter Kühlung mit der benzolischen Lösung von Acetylchlorid, Butyrylchlorid oder Benzoylchlorid (andere Chloride sind bisher nicht untersucht worden) versetzt. Es beginnt fast momentan unter Erwärmung eine heftige Reaction, bei der sich das Natriumsalz unter ziemlich heftiger Stickstoffentwicklung und Abscheidung von Chlornatrium auflöst. Nach Beendigung der Umsetzung wird die braungefärbte Reactionslösung wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt, von reichlich gebildeten harzigen Producten abgesaugt, und das Filtrat durch Abdestilliren vom überschüssigen Benzol befreit. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu braunen Nadeln. Zur Reinigung kocht man die alkoholische Lösung derselben mit Thierkohle. Die filtrirte Flüssigkeit scheidet das Reactionsproduct theils direct, theils auf Wasserzusatz ab. Die entstandene Verbindung bildet hellgelbe dünne Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in Aether leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 113—114°. Eigenschaften und Schmelzpunkt stimmen genau mit denen des *p*-Nitrodiphenyls (Schultz, Ann. 174, 210; Hübner, Ann. 209, 340) überein.

Analyso: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2$ .

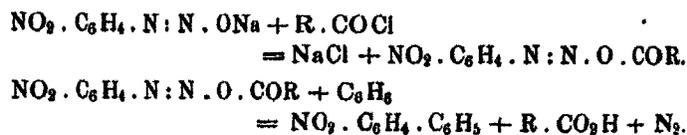
Procente: C 72.86, H 4.52, N 7.03.

Gef. » » 71.71, » 4.77, » 7.29.

<sup>1)</sup> Das werthvolle Material verdanke ich der Direction der Badischen Anilin- und Sodafabrik, der ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte.

Bei der Reduction bildet die Verbindung das gleichfalls früher beschriebene entsprechende Amidoprodukt vom Schmp. 48—49°.

Die Reaction ist demnach im Sinne der folgenden Formeln verlaufen:



#### Einwirkung von Toluol und Säurechloriden auf Nitrophenylnitrosaminnatrium.

Die Operation wird in derselben Weise, wie oben beschrieben, ausgeführt. Das vom Toluol befreite Reactionsproduct erstarrte nicht direct. Die mit Thierkohle entfärbte alkoholische Lösung setzt auf Wasserzusatz die entstandene Verbindung nur zum Theil in Krystallen ab, ein Theil bleibt ölig. Die abgesaugten Krystalle werden zur Reinigung aus wenig siedendem Alkohol umkrystallisirt. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sie sich in kleinen, gelblich-weißen, beiderseits doppelt abgeschrägten Prismen ab, die in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in Aether leicht löslich sind. Die Verbindung schmilzt bei 103—104°. Der Analyse nach stellt sie ein nitrites Phenyltolyl, also jedenfalls die Verbindung



dar. Mit der von Carnelley (Chem. Soc. 1876, 13) durch Nitriren von Phenyl-*p*-Tolyl erhaltenen Verbindung (Schmp. 141°) stimmt sie augenscheinlich nicht überein.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ .

Procente: C 73.24, H 5.16.

Gef. » » 72.84, » 5.49.

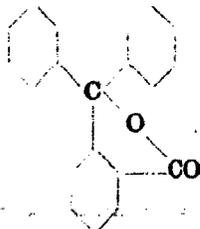
Diphenylbildung aus Diazoverbindungen wurde übrigens schon früher von Culmann und Gasiorowski, Gattermann und von Möhlau (diese Berichte 26, 1996) beobachtet.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

11. R. Nietzki und Paul Schröter: Ueber die Constitution des Fluoresceins.

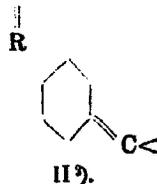
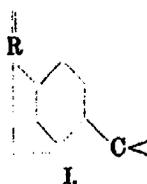
(Eingegangen am 5. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Nach den Untersuchungen von v. Baeyer<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern müssen die Phtaleine als Derivate des Phtalphenons:



aufgefasst werden, sie sind mithin Lactone substituierter Triphenylcarbinolorthocarbonsäuren oder ihrer Analogen. Diese Anschauung wurde bis vor wenigen Jahren für die Constitution der Phtaleine als allgemein gültig anerkannt; als man aber anfang den Zusammenhang zwischen Färbung und chemischer Constitution näher zu berücksichtigen, konnte sie für die hierher gehörigen Körper von ausgesprochenem Farbstoffcharakter nicht mehr genügen.

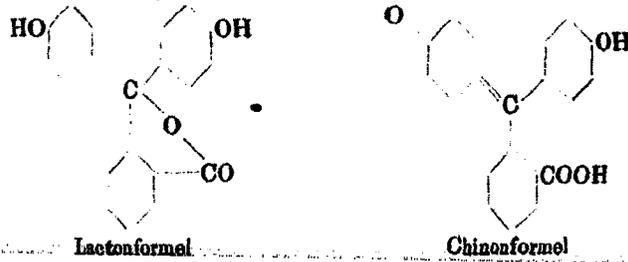
Die gefärbten Phtaleine schliessen sich in ihren Eigenschaften ganz den übrigen Triphenylmethanfarbstoffen an. So sind die Phenolphtaleine den Rosolsäurefarbstoffen und den Benzefinen, die Rhodamine den Rosaminen und Pyroninen vergleichbar. Alle diese Tri- und Diphenylmethanfarbstoffe lassen sich aber unschwer dem Chinontypus einreihen. Sie enthalten wenigstens nach der Ansicht, welche von den meisten Chemikern getheilt wird, eine chromophore Gruppe, welche man sich nach einer der beiden untenstehenden Formeln constituirt denken kann:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 183, 1; 202, 36, 153; 212, 340.

<sup>2)</sup> Ich betrachte die Formel II, welche zuerst in meinem Buche, »Chemie der organischen Farbstoffe«, erschien, als nicht verschieden von I. Beide entsprechen den verschiedenen Anschauungen über die Constitution des Chinons: I. der Gräbe'schen Superoxydformel, II. der Fittig'schen Ketonformel. Die Formel II hat den Vorzug der bequemeren Schreibweise und hat sich wohl namentlich aus diesem Grunde rasch eingebürgert. R. N.

Diese Thatsachen haben schon verschiedene Chemiker veranlasst, eine Tautomerie der Phthaleine anzunehmen. So spricht Friedländer<sup>1)</sup> die Ansicht aus, dass dem Phenolphthalein nur im freien Zustande die Lactonformel, in den rothgefärbten Salzen aber die tautomere Chinonformel, entsprechend den beiden Schematen:



zukommt. Letztere Formel erhält in der Bildung eines Oxims eine erhebliche Stütze.

Bernthsen<sup>2)</sup> theilt in einem in der Heidelberger naturforschenden Gesellschaft gehaltenen Vortrage, welcher durch ein Referat in der Chemikerzeitung bekannt wurde, mit, dass nach allen vorliegenden Thatsachen dem Rhodamin eine der obigen Chinonformel analoge Constitution zukommen müsse. Das am Stickstoff viermal alkylirte Rhodamin ist, wie Monnet zeigte, im Stande, einen fünften Alkylrest aufzunehmen, und der so entstehende Körper zeigt alle Eigenschaften eines Carboxylesters. Bernthsen spricht ferner die Ansicht aus, dass dem Fluorescein in Form seiner Salze die Chinon-Carboxylformel, im freien Zustande dagegen die Lactonformel zukomme. Auch O. Fischer und E. Hepp<sup>3)</sup> haben sich in letzterer Zeit mit dieser Frage beschäftigt.

Schon vor längerer Zeit haben wir Versuche unternommen, um diese Frage zu entscheiden und theilen nachstehend die Resultate derselben mit.

### 1. Experimentelles.

#### Fluorescein-Carboxylester.

Während sich Eosin bekanntlich mit Alkohol und Schwefelsäure oder Salzsäure sehr leicht äthyliren lässt, hatten unsere Versuche beim Fluorescein keinen befriedigenden Erfolg; wir mussten daher zur Gewinnung eines zweifellosen Carboxylesters vom Fluorescein ausgehen. Ein Fluorescein-Aethylester wurde bereits von Herzig<sup>4)</sup> durch Behandlung des Fluorescins mit alkoholischer Salzsäure dargestellt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 172 u. 2256.

<sup>2)</sup> Chem.-Zeitung 1892, 1956.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2286; 27, 2790.

<sup>4)</sup> Wiener Monatsh. 13 (1892), 422.

In Ermangelung näherer Angaben haben wir rohes, durch Reduction der ammoniakalischen Fluoresceinlösung mit Zinkstaub und nachheriges Ausfällen mit Säure dargestelltes Fluorescein in circa 10 Theilen Weingeist gelöst und die Flüssigkeit mit Salzsäure nahezu gesättigt.

Die Lösung blieb einige Tage stehen, wurde dann mehrere Stunden erhitzt, mit Wasser gefällt und das ausgeschiedene Product in Aether gelöst. Zur weiteren Reinigung wurde die ätherische Lösung wiederholt mit ziemlich concentrirter Sodalösung ausgeschüttelt. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Product wurde durch Ausziehen mit kaltem Chloroform von einigen anhaftenden Schmierer befreit und darauf wiederholt aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Wir erhielten so fast farblose Blättchen, welche den von Herzog angegebenen Schmelzpunkt von 196° besitzen und deren Analyse folgendes Resultat ergab:

Ber. für  $C_{22}H_{18}O_5$ .

Procente: C 72.93, H 4.97.

Gef. » » 72.84, » 5.01.

Seiner Bildung zufolge kann der Körper nur ein Carboxylester sein, eine Voraussetzung, welche übrigens noch durch die unten beschriebene Ueberführung in den Triäthyläther bestätigt wird.

Der Fluorescein-Aethylester löst sich nicht in wässrigem Alkalicarbonat, versetzt man jedoch die alkoholische Lösung bis zur starken Trübung mit Wasser und fügt dann überschüssiges Natriumcarbonat hinzu, so geht Alles klar in Lösung, ein Beweis, dass hier in verdünntem Alkohol leicht lösliche Salze gebildet werden.

Eine so bereitete Lösung wurde mit überschüssigem Ferricyanalkalium versetzt. Dieselbe nahm eine dunkelgelbe Farbe und starke Fluorescenz an und beim Uebersättigen mit Essigsäure schied sich ein gelbbrauner Niederschlag ab<sup>1)</sup>.

Der so erhaltene Fluorescein-Aethylester krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Eisessig in grossen, grün schillernden Krystallen vom Schmelzpunkt 247°. Er ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, krystallisirt aber aus alkoholischer oder Eisessiglösung meistens erst nach dem Verdünnen mit Wasser aus. In wässrigen ätzenden und kohlen-sauren Alkalien ist die Substanz leicht löslich. Beim Kochen der Lösung wird sie zu Fluorescein verseift.

Behandelt man den Aether in alkoholischer oder Eisessiglösung mit Brom, so entsteht ein intensiv rothes Product. Es hat sich

<sup>1)</sup> Aus dem nicht ganz verständlichen Referat über Bernthsen's Vortrag scheint hervorzugehen, dass dieser Forscher ebenfalls den Fluoresceinäther oxydirt hat. Ueber die Art der Oxydation und die Eigenschaften des Oxydationsproductes liegen keine Angaben vor.

herausgestellt, dass hier der unter dem Namen Sprit-Eosin in der Farbentechnik bekannte, zuerst von v. Baeyer dargestellte rothe Eosinäther (Erythrin) entstanden war. Die Farbflanze, sowie das Verhalten der Salze, welche in Wasser und absolutem Alkohol schwierig, in verdünntem Weingeist leicht löslich sind, lässt keinen Zweifel an der Identität beider Körper zu.

Es ist damit bewiesen, dass Erythrin ein Carboxylester ist, was übrigens seine Bildung durch Behandeln von Eosin mit Alkohol und Salzsäure längst vermuthen liess.

Die Analyse des Fluoresceïn-Aethylesters bestätigte die Formel  $C_{22}H_{16}O_5$ .

Ber. Procente: C 73.33, H 4.44.  
Gef. » » 73.28, » 4.56.

#### Gefärbter Fluoresceïn-Diäthyläther.

Der oben beschriebene Fluoresceïn-Aether wurde in alkoholischer Lösung mit 1 Molekül Natriumäthylat und überschüssigem Bromäthyl im geschlossenen Rohr einige Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt.

Nach dem Verjagen des Bromäthyls blieb eine in verdünnter Alkalilauge unlösliche, lebhaft orange-gelb gefärbte Substanz zurück. Durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol wurde diese schliesslich in schön dunkelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $159^{\circ}$  erhalten. Der Körper nimmt beim Trocknen auf  $120 - 130^{\circ}$  eine dunklere, fast orangerothe Färbung an. Die Analyse führte zu der Formel eines Diäthylfluoresceïns,  $C_{24}H_{20}O_5$ .

Ber. Procente: C 74.23, H 5.16.  
Gef. » » 74.07, » 5.25.

Das unten besprochene Verhalten des Körpers beim Verseifen zeigt deutlich, dass die zweite Aethylgruppe hier einen Hydroxylwasserstoff ersetzt.

Neben diesem gefärbten Diäthylfluoresceïn bildeten sich stets geringe Mengen des weiter unten beschriebenen farblosen Fluoresceïn-diäthyläthers.

Der gefärbte Diäthyläther nimmt nur schwierig Brom auf, und es gelang niemals, ein dem Eosin entsprechendes Tetraderivat zu erhalten. Die erhaltenen Bromderivate färbten Seide nicht roth, sondern gelb an.

#### Fluoresceïn-Hydroxyläther.

Versetzt man die alkoholische Lösung des orange-gelben Diäthylfluoresceïns mit wenig Alkalilauge und kocht kurze Zeit, so tritt bald ein Moment ein, in welchem sich eine Probe der Flüssigkeit auf Wasserzusatz nicht mehr trübt. Säuren fällen aus der Flüssigkeit eine hellgelbe Substanz, welche mit dem Fluoresceïn grosse Aehnlichkeit zeigt, sich aber von diesem durch das unten beschriebene

Verhalten gegen Brom sehr scharf unterscheidet. Die Substanz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben, bei 251° schmelzenden rhombischen Blättchen. Alkalien lösen den Körper mit grüner Fluorescenz, doch ist diese erheblich schwächer, als beim Fluoresceïn.

Die Analyse führte zur Formel eines Monoäthylfluoresceïns,  $C_{27}H_{18}O_5$ .

Ber. Procente: C 73.33, H 4.44.

Gef. » » 73.21, » 4.63.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass hier die am Carboxyl befindliche Aethylgruppe verseift wurde, eine weitere Bestätigung dieser Annahme aber bietet die Thatsache, dass sich der Körper durch Behandlung mit Alkohol und Salzsäure wieder leicht in den gefärbten Diäthyläther überführen lässt. Auch bei alkalischer Aethylirung mit Bromäthyl entsteht dieser Aether neben kleinen Mengen der erwähnten farblosen Isomeren.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht der Fluoresceïnäther in ein farbloses, bei 222° schmelzendes Acetylderivat über, welches durch Alkalien leicht wieder zu dem Hydroxyläther verseift wird. Augenscheinlich gehört dieses Acetylderivat der Lactonform des Fluoresceïns an. Sehr interessant ist das Verhalten des Hydroxyläthers gegen Brom. Hier entsteht eine Substanz, welche mit den Eosinfarbstoffen absolut keine Aehnlichkeit besitzt. Das entstehende Bromderivat färbt nur sehr schwach gelb und bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren fast farblose Krystalle. Es lag die Vermuthung nahe, dass dasselbe mit dem von v. Baeyer<sup>1)</sup> beschriebenen farblosen Eosinäther identisch sei. Bei der Verseifung mit Schwefelsäure entstand jedoch ein Farbstoff, welcher, nach seiner Nüance zu urtheilen, ein sehr niedriges Bromderivat des Fluoresceïns war. Ausserdem sind die Alkalisalze des gebromten Aethers in Wasser leicht löslich, während sich die des v. Baeyer'schen Eosinäthers nur in verdünntem Alkohol lösen. In allen Fällen scheint also die Aetherification der Hydroxylgruppe den Eintritt des Broms zu erschweren. Wahrscheinlich bleibt es trotzdem, dass die vorliegende Substanz zu dem farblosen Eosinäther v. Baeyer's in naher Beziehung steht und sich von diesem nur durch geringeren Bromgehalt unterscheidet.

Die Einwirkung von Bromäthyl auf Fluoresceïnosalze.

In seiner im Jahre 1876 publicirten grundlegenden Arbeit hat v. Baeyer (Ann. d. Chem. 183, 1) die Darstellung zweier Fluoresceïnäther, eines Mono- und eines Diäthers beschrieben. Der Erstere wurde aus dem Kaliumsalz, der zweite aus dem Silbersalz des Fluoresceïns durch Einwirkung von Bromäthyl erhalten.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 183, 50.

Aus v. Baeyer's Beschreibung geht hervor, dass die Reindarstellung dieser Körper mit viel Schwierigkeiten verknüpft und die Ausbeute gering war. Es ist dieses wohl dem Umstand zuzuschreiben, dass vor 18 Jahren das Fluoresceïn ein seltenes und namentlich schwer rein zu erhaltenes Material gewesen ist, während man es jetzt in beliebiger Quantität und grosser Reinheit von den Farbstofffabriken beziehen kann. Für unsere Versuche diente ein sehr reines krystallisirtes Fluoresceïnkalium, welches wir der Liberalität der Höchster Farbwerke verdanken. Für die Aetherification wurde dasselbe in Alkohol gelöst und mit Bromäthyl einige Tage in einer geschlossenen Champagnerflasche im Wasserbade erhitzt.

Die Resultate, welche wir bei Verwendung dieses Kaliumsalzes einerseits und des Silbersalzes andererseits erhielten, wichen so wenig von einander ab, dass wir uns schliesslich nur des Ersteren bedienten.

In beiden Fällen entstanden die beiden Monoäther (Carboxyl- und Hydroxyläther), der gefärbte Diäthyläther, ausserdem aber ein zweiter Diäthyläther, welcher im völlig reinen Zustande ganz farblos, und frei von Fluorescenz ist.

Die Trennung der entstandenen Aether wurde in folgender Weise ausgeführt: Nach dem Verjagen der grössten Menge des überschüssigen Bromäthyls wurde das Einwirkungsproduct mit verdünnter Sodalösung vermischt und mit Aether ausgeschüttelt. In Letzteren gingen die beiden Diäthyläther über, während die Monoäther nebst unverändertem Fluoresceïn in der Sodalösung blieben. Man fällt diese Lösung mit Säure aus, löst den Niederschlag in möglichst wenig Sodalösung und leitet Kohlensäure ein.

Diese fällt beide Monoäther aus, während Fluoresceïn in Lösung bleibt.

Durch partielle Krystallisation aus verdünntem Alkohol konnte der Hydroxyläther, welcher übrigens in vorwiegender Menge entsteht, leicht rein erhalten werden, weniger gut gelang dieses mit dem Carboxyläther, doch konnte die Gegenwart desselben leicht durch die Bildung von Erythrin beim Bromiren nachgewiesen werden.

Die Trennung der beiden Diäthyläther wurde durch partielle Krystallisation mit Alkohol bewirkt. Der gefärbte Aether ist viel leichter löslich als der farblose und dieser bleibt beim gelinden Erwärmen mit Weingeist zum grössten Theil ungelöst. v. Baeyer beschreibt seinen Diäthyläther, welchen er nur in sehr kleinen Mengen erhielt, als in gelben Täfelchen krystallisirend. Abgesehen von der gelben Farbe stimmten dessen Eigenschaften mit denen unseres farblosen Diäthyläthers überein. Der Umstand aber, dass Letzterer erst durch öfteres Umkrystallisiren farblos zu erhalten war, sprach für die Identität beider Körper.

Anders liegen aber die Verhältnisse mit dem von v. Baeyer beschriebenen Monoäthyläther. Nach der vorliegenden Beschreibung krystallisirt dieser Körper in bei 156° schmelzenden Nadeln und ist in Alkalien unlöslich. In diesen Eigenschaften stimmt der Körper mit keinem unser beiden Monoäthyläther, wohl aber bis auf eine Schmelzpunktdifferenz von 3°, mit dem gefärbten Diäthyläther überein.

Die geringe Differenz in der procentischen Zusammensetzung beider Aether und der Umstand, dass zu damaliger Zeit die Existenz zweier Diäthyläther theoretisch unwahrscheinlich sein musste, legte nun die Vermuthung nahe, dass beide Körper identisch seien. Der Eine von uns wandte sich behufs Aufklärung dieser Differenz brieflich an Hrn. Geheimrath v. Baeyer, welcher uns mit grosser Liebenswürdigkeit seine Präparate zur Verfügung stellte. Eine Vergleichung der als Monoäthyläther bezeichneten Substanz mit dem gefärbten Diäthyläther hat nun die völlige Identität beider Körper ergeben.

Abgesehen von Schmelzpunkt und Krystallform, ist die Verseifbarkeit zu dem Hydroxyläther charakteristisch, welcher letzterer sich durch sein oben erwähntes Verhalten gegen Brom sehr scharf vom Fluoresceïn unterscheiden lässt. Auch der von v. Baeyer beschriebene Diäthyläther hat sich als identisch mit unserm farblosen Diäthyläther erwiesen, das vorliegende Präparat war nur durch kleine Mengen der Isomeren gelb gefärbt.

#### Farbloser Diäthyläther.

Der farblose Fluoresceïn-Diäthyläther, dessen Darstellung im vorigen Abschnitt beschrieben ist, krystallisirt aus Alkohol je nach der Concentration in rhombischen Blätchen oder in längeren Nadeln vom Schmelzpunkt 183° und dürfte nicht allein mit v. Baeyer's Diäthyläther, sondern auch mit einem unlängst von O. Fischer und E. Hepp aus dem Anilid des Fluoresceïns dargestellten Diäthyläther identisch sein, für welchen diese Forscher den Schmelzpunkt 181—182° angeben.

Er ist in kaltem Alkohol relativ schwer löslich, sehr leicht löslich in Chloroform. Während alle bisher beschriebenen Fluoresceïnäther der Chinoncarboxylform angehören, ist der farblose Diäthyläther ohne Zweifel der einzige bis jetzt bekannte Repräsentant der Lactonäther.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz bestätigte die Formel  $C_{24}H_{20}O_5$ .

Ber. Procente: C 74.23, H 5.16.

Gef. » » 74.18, » 5.23.

Die Substanz zeigt eine sehr auffallende Eigenschaft: In concentrirter Salzsäure löst sie sich beim Erwärmen mit gelber Farbe

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2791.

und beim Erkalten scheiden sich intensiv gelb gefärbte Nadeln einer labilen Salzsäureverbindung aus, welche durch Waschen mit Wasser wieder in den ursprünglichen Körper übergehen.

Von wässriger Alkalilauge wird der Aether nicht angegriffen, kocht man ihn einige Zeit mit alkoholischer Lauge, so wird er aus der Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt, während er sich unter gleichen Umständen aus alkalifreiem Weingeist sofort abscheidet. Mit Säuren fällt jedoch die ursprüngliche Substanz mit unveränderten Eigenschaften aus. Dieses Verhalten zeigt wohl deutlich, dass hier der Lactonring aufgespalten und die Carbinolcarbonsäure gebildet wird, welche aber nur in Form ihrer in verdünntem Weingeist löslichen Alkalisalze existenzfähig ist. Durch Kochen mit alkoholisch-alkalischer Lösung mit Zinkstaub wird der Körper reducirt. Der durch Säuren abgeschiedene Fluorescin-Diäthyläther besitzt soviel Aehnlichkeit mit dem Lactonäther, dass wir anfangs diesen in unverändertem Zustande zu haben glaubten. Der Schmelzpunkt liegt wenig höher, bei 187°.

Der Körper löst sich jedoch leicht in wässrigem Alkali und unterscheidet sich dadurch charakteristisch vom Lactonäther.

Salzsäure ist ausserdem ohne Wirkung auf diesen Hydrokörper. Versetzt man die nicht zu verdünnte alkalische Lösung des letzteren mit überschüssiger Natronlauge, so scheidet sich das Natriumsalz in Form einer Gallerte ab.

Die Analyse bestätigte die Formel  $C_{24}H_{22}O_5$ .

Analyse: Ber. Procente: C 73.85 H 5.64.

Gef. » » 73.80 » 5.70.

Es gelang nicht, dieses Diäthylfluorescin in alkalischer Lösung mit rothem Blutlaugensalz zum Lactonäther zu oxydiren, wohl aber konnte diese Oxydation durch Kochen mit Chromsäure in Eisessiglösung bewirkt werden.

Zur weiteren Bestätigung ihrer Constitution haben wir die zuletzt beschriebenen Verbindungen noch auf einem anderen Wege dargestellt.

Der Herzig'sche Fluorescin-Aethyläther wurde in alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Natriumalkoholat und überschüssigem Bromäthyl in geschlossenem Gefäss einige Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich farblose Krystalle abgeschieden, welche mit wässriger Alkalilauge gewaschen und wiederholt mit verdünntem Alkohol unkrystallisirt wurden. Die Analyse zeigte, dass hier das gesuchte Triäthyl-Fluorescin  $C_{26}H_{26}O_5$  vorliegt.

Analyse: Ber. Procente: C 74.64 H 6.22.

Gef. » » 74.31 » 6.36.

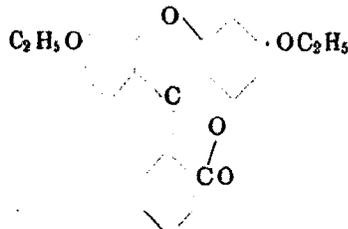
Aus Alkohol krystallisirt, bildet dasselbe farblose Nadeln, welche bei 110° schmelzen, und dann lange im Zustande der Ueberschmelzung bleiben.

Kocht man den Körper kurze Zeit mit alkoholischer Kalilauge, so wird die am Carboxyl befindliche Aethylgruppe verseift, man erhält eine klar mit Wasser mischbare Lösung, und Säuren scheiden jetzt einen Diäthyläther aus, welcher sich mit dem Reductionsproduct des farblosen Diäthylfluorescins identisch zeigt.

Der Körper besitzt den Schmelzpunkt von 187° und geht durch Oxydation mit Chromsäure leicht in den Lactonäther über, welcher durch den Schmelzpunkt, seine Alkaliunlöslichkeit und das charakteristische Verhalten gegen concentrirte Salzsäure identificirt wurde.

Ausserdem haben wir noch das Reductionsproduct des Lactonäthers mit Alkohol und Salzsäure behandelt und so auf dem umgekehrten Wege das oben beschriebene Triäthylfluorescin vom Schmelzpunkt 110° erhalten.

Durch diese Thatsachen ist wohl zur Genüge bewiesen, dass dem farblosen Diäthyläther des Fluorescins die Constitutionsformel:



zukommt.

#### Eosinäther.

Durch Aethylirung des Eosins erhielt v. Baeyer<sup>1)</sup> drei Aethyläther desselben, zunächst durch Behandlung von Eosinkalium mit äthylschwefelsaurem Kalium das Erythrin, welches hier keiner weiteren Besprechung bedarf, dann durch Behandlung von Eosinsilber mit Jodäthyl einen farblosen Monoäthyl- und einen roth gefärbten Diäthyläther.

Wir haben die beiden letzteren Körper nach v. Baeyer's Angaben dargestellt und vermutheten von vorn herein, dass hier die Tetrabromderivate des gefärbten Fluoresceindiäthyl- und des Monohydroxyläthers vorlagen, obwohl sie sich, wie schon oben bemerkt, nicht durch Bromiren dieser Körper erhalten liessen.

War obige Voraussetzung richtig, so musste es mit einiger Vorsicht gelingen, das Diäthyleosin durch Verseifung mit Alkali in den farblosen Monoäthyläther überzuführen.

Erhitzt man den lebhaft orangeroth gefärbten Diäthyläther mit schwacher alkoholischer Kalilauge, so entsteht eine fast farblose Lösung, und auf Zusatz von Essigsäure scheiden sich ziemlich un-

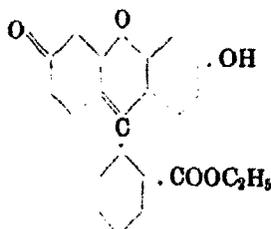
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 183, 50.

gefärbte Nadeln ab. Der Körper wurde nach den vorliegenden Angaben durch Lösen seines Kaliumsalzes in verdünntem Alkohol und schliessliches Abscheiden mit Essigsäure gereinigt. Das Aussehen der Krystalle, sowie die Verseifbarkeit der Substanz mit concentrirter Schwefelsäure zu Eosin liess kaum einen Zweifel an ihrer Identität mit dem farblosen Eosinäther zu. Die schlechte Ausbeute und die Schwierigkeiten, mit denen die Reinigung der Substanz verbunden war, liessen erkennen, dass hier die Verseifung viel weniger glatt verläuft, als beim entsprechenden Fluoresceinäther. Wir haben deshalb auf eine Reindarstellung und Analyse des Körpers verzichtet.

## 2. Theoretisches.

Dass der von Herzig dargestellte Fluorescein-Aethyläther ein wahrer Carboxylester ist, geht wohl schon aus seiner Bildung und aus seiner leichten Verseifbarkeit hervor, eine weitere Stütze erhält diese Annahme jedoch durch die zuletzt beschriebene Uebereinstimmung seiner Derivate mit den aus dem Lactondiäthyläther erhaltenen.

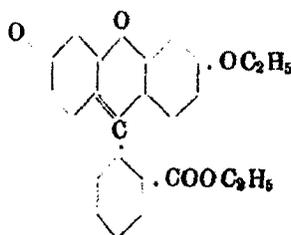
Das daraus durch Oxydation entstehende Aethylfluorescein muss mithin der folgenden Formel gemäss constituirt sein:



Fluorescein-Carboxyläther

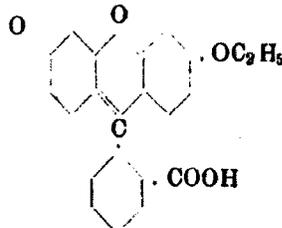
Der Umstand, dass dieser Körper beim Bromiren in Eosinäther (Erythrin) übergeht, zeigt deutlich, dass den Eosinfarbstoffen ganz allgemein die chinoide Carboxylformel zukommt.

Bei alkalischer Aethylirung geht der Körper in den gefärbten Diäthyläther über, welchem nur die nachstehende Constitution zukommen kann:



Gefärbter Diäthyläther.

Durch Alkalien wird wie üblich die am Carboxyl stehende Aethylgruppe verseift, und es entsteht der Hydroxyläther:



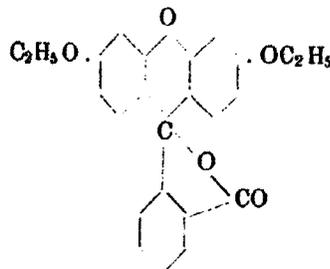
Fluoresceinhydroxyläther.

Dass demselben diese und nicht die tautomere Lactonformel zukommt, dafür spricht der Umstand, dass er durch Aetherification mit Alkohol und Salzsäure in den gefärbten Diäther übergeht. Bei der Aethylirung mit Alkali und Bromäthyl bilden sich neben diesem allerdings stets kleine Mengen des Lactondiäthers.

Weder der Hydroxylmonoäther, noch der gefärbte Diäther bilden Bromderivate vom Charakter der Eosinfarbstoffe.

Ersterer scheint die Muttersubstanz des farblosen Eosinäthers von v. Baeyer zu sein.

Der farblose Diäthyläther ist, nebst dem Acetat des Hydroxylmonoäthers, das einzige Alkylderivat des Fluoresceins, welchem unzweifelhaft die Lactonformel:



Farbloser Diäthyläther

zukommt. Es geht dieses schon aus der von O. Fischer und Hepp beobachteten Bildung aus dem Fluoresceinanilid hervor. Weitere Beweise bilden folgende Thatsachen: Der Körper geht bei der Reduction in eine Carbonsäure über, welche sich mit Alkohol und Salzsäure leicht in einen Triäthyläther überführen lässt. Dieser Triäther wird auch durch alkalische Aethylirung des Fluoresceincarboxyläthers erhalten und kann durch alkalische Verseifung in das Reductionsproduct des farblosen Diäthylfluoresceins übergeführt werden, aus welchem Letzteres durch Oxydation wieder erhältlich ist.

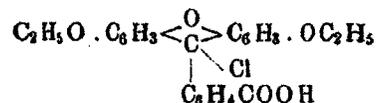
Ob nun beim Fluorescein ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie beim Phenolphthalein, ob demselben im freien Zustande die Lacton-

formel, in den Salzen die Chinonformel zukommt, scheint zweifelhaft. Allerdings gelang es nicht, Fluoresceïn mit Alkohol und Salzsäure unter den gleichen Umständen, wie beim Fluoresceïn angegeben, zu ätherificiren. Andererseits aber entstehen bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Fluoresceïnsalze neben den drei chinoiden Verbindungen stets bedeutende Mengen des farblosen Lactonäthers. Letzterer bildet sich auch stets in kleinen Mengen bei der alkalischen Aethylierung der beiden Monoäther, was beim Carboxyläther nur unter Annahme einer molecularen Umlagerung oder vorübergehenden Verseifung verständlich ist. Uebrigens stehen die chinoiden Monoäther in ihren Eigenschaften dem freien Fluoresceïn zu nahe, als dass man diesem eine andere Constitution ertheilen sollte.

Es scheint vielmehr, als ob die Lactonform nur nach Substitution beider Hydroxyle beständig ist, wie dieses im farblosen Lactonäther, im Diacetat und ausserdem im Dichlorid der Fall ist. Die Chinon-carboxylformel aber dürfte für alle gefärbten Phtaleine maassgebend sein.

Hier bleibt noch eine Thatsache schwer verständlich: die lebhaft gelb gefärbte, fluorescirende Verbindung, welche der farblose Diäthyläther mit concentrirter Salzsäure bildet. Wie wir uns überzeugt haben, entstehen solche Verbindungen auch mit mässig verdünnter Schwefelsäure, Jodwasserstoffsäure u. s. w.<sup>1)</sup> Der Körper verhält sich mithin wie eine schwache Base.

Die Färbung dieser Verbindungen erinnert sehr an die der chinoiden Fluoresceinderivate, und ihre Existenz gab uns einiges mit Bezug auf die Ansicht, welche Rosenstiehl über die Constitution der Triphenylmethanfarbstoffe ausgesprochen hat, zu denken. Nach Rosenstiehl sind die Rosanilinfarbstoffe Derivate eines Triphenylmethylchlorids und in diesem Falle hatte die Bildung eines solchen Körpers von der Constitution:



manches Wahrscheinliche.

Andererseits ist es nicht zu leugnen, dass gerade die Lactonformel der Rosenstiehl'schen Formel entspricht, da hier dem Rest der Carboxylgruppe dieselbe Function zukäme, wie dort dem Chlor, oder der Sulfogruppe in den Rosanilinsulfosäuren. Nun ist aber gerade der Lactonäther farblos, und die unzweifelhaft chinoiden Constitution des gefärbten Fluoresceïn-Carboxyläthers muss wieder als

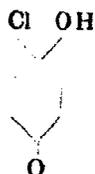
<sup>1)</sup> Auch Fischer und Hepp (l. c.) beobachteten diese Färbung an ihrem Diäthyläther. v. Baeyer und E. Fischer stellten ein roth gefärbtes Additionsproduct des Orcinphtaleins mit Salzsäure dar. Ann. d. Chem. 183, 68.

ein wichtiges Argument gegen die Rosenstiehl'sche Formel gelten, vorausgesetzt, dass man geneigt ist, alle Triphenylmethanfarbstoffe unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen.

Der Versuch hat nun gezeigt, dass sich auch die unzweifelhaft chinoiden Fluoresceinderivate, die beiden Monoäther und der gefärbte Diäther leicht mit Säuren vereinigen, beim Fluoresceïn selber konnte eine Verbindung bisher nicht constatirt werden.

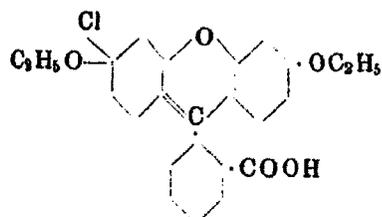
Salzsäureverbindungen bilden übrigens auch das Aurin, Hämatein und Brasilin, sowie verschiedene andere Farbstoffe von chinonähnlichen Eigenschaften.

Es wäre wohl zeitgemäss, die Einwirkung der Säuren auf Chinone etwas näher zu studiren. Chlorhydrochinon ist keineswegs das erste Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Chinon; bei der Berührung beider Körper entstehen zunächst schwarzgrüne, dem Chinhydron ähnliche Krystalle. Dieser Körper könnte ein Chinhydron aus Chinon und Chlorhydrochinon sein, eben so gut aber könnte ein Salzsäureadditionsproduct von der Formel:



entstehen.

Von diesem Gesichtspunkt aus käme der Salzsäureverbindung des Lactonäthers die folgende Constitution zu:



und die Additionsproducte der chinoiden Fluoresceïnäther wären ganz analog constituirt.

Basel, Universitätslaboratorium.

12. Richard Anschütz und Charles Beavis: Ueber die  
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinanil.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingeg. am 10. Januar.)

Vor einiger Zeit haben wir in *Liebig's Annalen* mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinanil  $\gamma$ -Anilidoperchlorcrotoactam oder Dichlormaleinanildichlorid,  $\text{CCl} \cdot \text{CCl}_2$

$>\text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $123^\circ$  entsteht, eine Verbindung, die die  $\text{CCl} : \text{CO}$

Kennzeichen des Chlorids einer zweibasischen Säure trägt. Auch lehrten wir die Umwandlungsproducte dieses Körpers mit Methylalkohol und Aethylalkohol kennen:

Dichlormaleinanildimethyläther,  $\begin{array}{l} \text{CCl} \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)_2 \\ | \\ >\text{NC}_6\text{H}_5, \text{ Schmp. } 110^\circ \\ \text{CCl} \cdot \text{CO} \end{array}$

Dichlormaleinanildiäthyläther,  $\begin{array}{l} \text{CCl} \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ | \\ >\text{NC}_6\text{H}_5, \text{ Schmp. } 96^\circ \\ \text{CCl} \cdot \text{CO} \end{array}$

Die Constitutionsformeln der drei Körper finden in der folgenden Mittheilung »Ueber die Constitution des Succinanils« eine experimentelle Begründung. Aehnlich wie wir die Dichlormaleinanildialkyläther hatte Brackett<sup>2)</sup> eine Verbindung aufgefasst, die er aus dem *o*-Benzoësauresulfid, dem sog. Saccharin, durch aufeinander folgende Behandlung von Phosphorpentachlorid und Methylalkohol erhalten hatte. Aber Jesurun<sup>3)</sup>, der auf Veranlassung von C. Fahlberg die Brackett'schen Versuche wiederholte, bewies, dass hier ein Irrthum vorlag und der vermeintliche Dimethylimidoäther,

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C}(\text{OCH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2 \quad \text{NH} \end{array}$ , nichts anders war als der Methylester der

*o*-Sulfaninbenzoësaure. Die aus dem Dichlormaleinanilchlorid erhaltenen Phenylimidodialkyläther sind daher bis jetzt die ersten Vertreter dieser mit den Imidoäthern verwandten Klasse von Verbindungen.

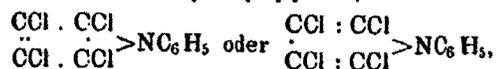
Die Ergebnisse der Fortsetzung unserer Untersuchung sollen im Nachfolgenden kurz zusammengestellt werden, eingehend werden sie im Rahmen einer zweiten Abhandlung: »Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Imide zweibasischer Säuren« demnächst in *Liebig's Annalen* veröffentlicht.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 263, 156.

<sup>2)</sup> Americ. Chem. J. 9, 407.

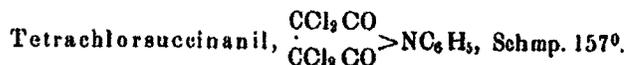
<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2286.

Bei der wiederholten Untersuchung der Einwirkungsproducte von je 4 Molekülen Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül Succinanil fanden wir neben dem in Petroläther schwerer löslichen Dichlormaleinanilchlorid das Tetrachlor-*n*-phenylpyrrol,

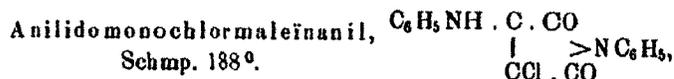


einen bei 93° schmelzenden Körper.

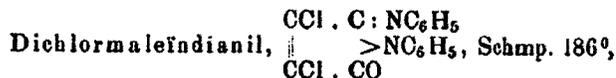
Aus dem Dichlormaleinanil entsteht beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid neben dem erwarteten Dichlormaleinanilchlorid hauptsächlich:



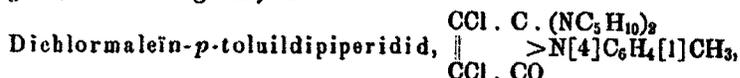
Von dem Dichlormaleinanil ausgehend wurden noch folgende Umwandlungsproducte erhalten: Mit Anilin und Monomethylanilin erhitzt entstehen:



Aus dem Dichlormaleinanildichlorid entsteht durch Einwirkung von Anilin das

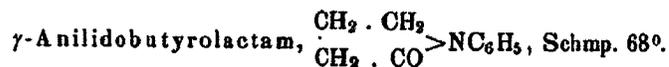


gelbe, würfelförmige Krystalle.



Schmp. 107°, krystallisiert aus Aceton in prachtvollen, durchsichtigen, gelben Krystallen. Diese Verbindung erhielt Hr. Günther, der vom Succin-*p*-toluil ausgehend das Dichlormalein-*p*-toluilchlorid bereitete und dessen Umsetzungen untersuchte.

Wenn es gelang, das Dichlormaleinanilchlorid zu reduciren, so war damit ein neuer Uebergang von der Bernsteinsäure zu *n*-Buttersäure gefunden. Es entsteht in der That bei Anwendung desselben Verfahrens, durch welches Al. Saytzeff die Reduction des Succinylchlorids zu  $\gamma$ -Butyrolacton bewirken lehrte, aus Dichlormaleinanilchlorid das

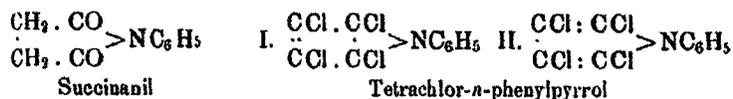


## 13. R. Anschütz: Ueber die Constitution des Succinanils.

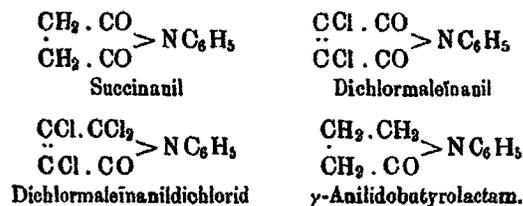
(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 10. Januar.)

In der vorhergehenden Abhandlung wurde gezeigt, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinanil neben dem Dichlormaleinanilchlorid das bis jetzt noch nicht bekannte Tetrachlor-*n*-phenylpyrrol auftritt. Ferner wurde erwähnt, dass das Dichlormaleinanilchlorid bei der Reduction in  $\gamma$ -Anilidobutyrolactam umgewandelt wird. Beide Thatsachen sind für die Constitution des Succinanils von Bedeutung. Die Bildung von Tetrachlor-*n*-phenylpyrrol aus Succinanil lässt sich angezwungen nur von der symmetrischen Formel des Succinanils aus verstehen, einerlei welche der beiden folgenden Formeln man dem Tetrachlor-*n*-phenylpyrrol beilegt:



Die Bildung von  $\gamma$ -Anilidobutyrolactam scheint auf den ersten Blick ebenfalls die symmetrische Formel des Succinanils zu beweisen, allein auch bei Annahme der unsymmetrischen Formel für Succinanil wäre es nicht undenkbar, dass ein der unsymmetrischen Formel des Succinanils entsprechend gebautes Dichlormaleinanildichlorid bei der Reduction, alsdann allerdings nur unter Annahme intramolecularer Atomverschiebungen, in das  $\gamma$ -Anilidobutyrolactam übergehen könnte. Ohne Annahme intramolecularer Atomverschiebung würde die Bildung von  $\gamma$ -Anilidobutyrolactam sich aus dem Dichlormaleinanilchlorid ableiten, wenn dasselbe dem symmetrischen Dichlormaleinanil, also dem symmetrischen Succinanil entspricht:



Bis jetzt ist keine Thatsache bekannt, welche für das Succinanil die unsymmetrische Formel verlangt. Wohl aber lässt sich die Bildung von  $\gamma$ -Anilidobutyrolactam am einfachsten unter Annahme derjenigen Dichlormaleinanildichloridformel erklären, die der symmetrischen Formel für Dichlormaleinanil und Succinanil entspricht. Die Bildung von Tetrachlor-*n*-phenylpyrrol aus Succinanil beweist die symmetrische Succinanilformel.

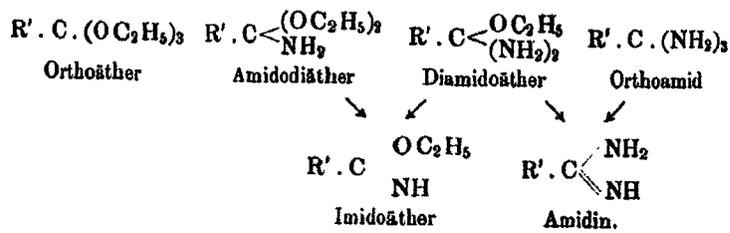
Aus den Oximen des Succinimides hat F. Tiemann für das Succinimid ebenfalls die symmetrische Formel abgeleitet. Die von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Georg Schroeter ausgeführten Versuche über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinimid stehen in vollem Einklang mit der symmetrischen Succinimidformel. Ueber die Ergebnisse dieser Versuche und über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf einige andere Anile wird demnächst eine eingehende Abhandlung in Liebig's Annalen erscheinen.

#### 14. R. Anschütz und K. Stiepel: Ueber Diamidoäther.

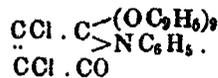
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. Januar.)

Zwischen Orthoäther einer Monocarbonsäure und ihrem Orthoamid sind zwei andere Verbindungen denkbar, die sowohl Alkyloxy- als auch Amidgruppen enthalten und die man als den Amidodiäther und den Diamidoäther der Säure bezeichnen könnte. Vielfältige Erfahrungen lassen annehmen, dass derartige Verbindungen sich leicht unter Abspaltung von Alkohol oder Ammoniak in Imidoäther und Amidine umwandeln würden, Beziehungen, welche das folgende Schema veranschaulicht:



Kekulé und Busz<sup>1)</sup> haben uns mit substituirten Orthoamiden bekannt gemacht, z. B. mit dem Acetorthopiperidid,  $CH_3.C(NC_5H_{10})_3$ . Nahe Verwandte der Amidodiäther sind die in der vorhergehenden Abhandlung: »Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinanil« erwähnten Dichlormaleinanildialkyläther, wie

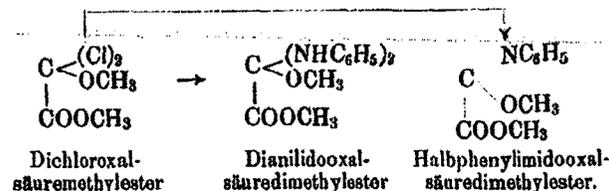


<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 3246.

Einige Vertreter der Diamidoäther haben wir von dem Dichloroxalsäuremethylester <sup>1)</sup> ausgehend bereitet. Die Dichloroxalsäureester entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Diamidoäthern und boten daher ein geeignetes Ausgangsmaterial für Versuche, Körper der letzteren Art darzustellen.

Für das Gelingen der folgenden Versuche mit dem Dichloroxalsäuredimethylester sind völlig trockene Lösungsmittel und völlig von Wasser befreite Ammoniakbasen erforderlich.

In der Kälte in ätherischer Lösung wird der Dichloroxalsäuredimethylester mit Anilin in der That in den Dianilidooxalsäuredimethylester umgewandelt, während in kochender Xylo Lösung mit Anilin der Halbphenylimidooxalsäuredimethylester entsteht



Dianilidooxalsäuredimethylester ist eine dicke Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen zersetzt; er bildet mit 2 Mol. Salzsäure ein durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas bei 0° in die ätherische Lösung des Dianilidoäthers entstehendes festes Chlorhydrat, dessen Analyse auf die Formel  $\text{CO}_2\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)(\text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl})_2$  stimmende Werthe ergab. Auch das Platinchlorid-Doppelsalz wurde analysenrein erhalten.

Halbphenylimidooxalsäuredimethylester bildet weisse, in Alkohol und Aether lösliche, bei 111° schmelzende Krystalle.

Einen gemischten Diamidoäther erhielten wir auf einem Wege, der sich wohl als eine Reaction von allgemeiner Anwendbarkeit erweisen dürfte, nämlich durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des Halbphenylimidooxalsäuredimethyläthers. Der so entstandene

Amidoanilidooxalsäuredimethyläther,  $\text{CH}_3\text{OOC} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{OCH}_3 \end{array}$

scheidet sich aus Aether als weisses Pulver aus, das aus Aceton umkrystallisirt bei 215° schmilzt.

<sup>1)</sup> Ich habe früher diesen Körper als Dichlorglycolsäureester bezeichnet, halte aber die Auffassung der Verbindung als Oxalsäureabkömmling für richtiger und schlage daher vor, den älteren Namen Dichlorglycolsäureester mit Dichloroxalsäureester zu vertauschen, um diese Auffassung auch in der Benennung zum Ausdruck zu bringen.

Anschütz.

Die diesen drei Verbindungen entsprechenden *p*-Toluidinabkömmlinge wurden ebenfalls erhalten und durchanalysirt. Wir wollen hier nur erwähnen, dass der Di-*p*-toluidooxalsäuredimethyläther fest ist und bei etwa 105° schmilzt.

Dipiperidooxalsäuredimethyläther,  $\text{CO}_2\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2$ , ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei 166° (20 mm) unzersetzt siedet.

Im Anschluss an diese Versuche mögen noch einige Umsetzungen des Halborthooxalsäuremethylesters erwähnt werden. Erhitzte man den Halborthoäther mit Acetamid im geschlossenen Rohr auf 180°, so wurde ein krystallinischer Körper erhalten, der den Analysen nach

Diacetamidinoxalsäureamid,  $\text{CONH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NCOCH}_3 \\ \text{NHCOC}_2\text{H}_5 \end{array}$  (?) sein könnte.

Halborthooxaminsäuremethylester,  $\text{CONH}_2 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)_3$ , entsteht beim Erhitzen von Halborthoäther mit methylalkoholischem Ammoniak auf 100°, er schmilzt bei 118°.

Diphenylamidinoxalsäureanilid,  $\text{CONHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ ,

Schmp. 135°, entsteht bei dem oben erwähnten Versuch aus Dichloroxalsäuredimethyläther neben Phenylamido-oxalsäureester in kleiner Menge. In guter Ausbeute wird die Verbindung bei mehrstündigem Erhitzen von Orthoäther mit Anilin auf 150—160° erhalten, sie ist identisch mit dem von Klinger früher<sup>1)</sup> aus dem Phenyloxaminsäureamid- und -imidechlorid mit Anilin erhaltenen Körper.

Di-*p*-tolylamidinoxalsäure-*p*-toluid,

$\text{CONHC}_7\text{H}_7 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NC}_7\text{H}_7 \\ \text{NC}_7\text{H}_7 \end{array}$ , Schmp. 182°.

Halborthooxalsäurepiperidid,  $\text{CONC}_5\text{H}_{10} \cdot \text{C}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2 + 3 \text{CH}_3\text{OH}$ , bildet eine unter stark vermindertem Druck unzersetzt siedende Flüssigkeit, die noch der eingehenderen Untersuchung bedarf.

Sowohl die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf offene und cyclische Ester, als auch die in der vorliegenden Abhandlung ange deuteten Versuchsrichtungen werden im hiesigen chemischen Institut weiter verfolgt.

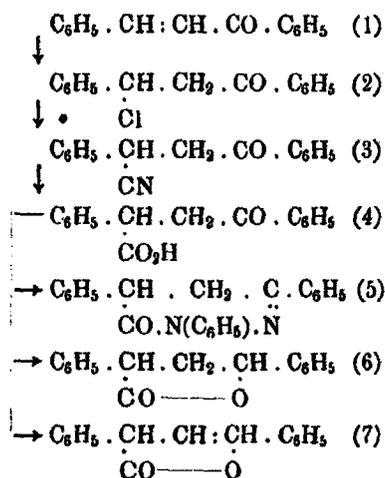
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 184, 280. Dort ist der Schmelzpunkt irrthümlich zu 234—235° angegeben, um 100° zu hoch. Das in der Sammlung des Bonner chemischen Instituts vorhandene Originalpräparat zeigte den richtigen Schmelzpunkt 134—135°.

15. R. Anschütz und W. Montfort: Ueber die Synthese der  
 $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. Januar.)

Um die früher<sup>1)</sup> ausgesprochene Ansicht über die Entstehung der Mesitonsäure aus Mesityloxyd zu prüfen und die Synthese einer  $\gamma$ -Keton-säure aus einem ungesättigten Keton von der Constitution  $R_1 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot R_2$  zu verallgemeinern, gingen wir von dem Benzalacetophenon (1) aus, das nach Claisen und Claparède<sup>2)</sup> ein ziemlich beständiges Salzsäureadditionsproduct (2) giebt. In der That gelingt es ohne Schwierigkeit, daraus das bei 127° schmelzende Nitril der  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure (3) und aus diesem die bei 153° schmelzende Säure (4) selbst darzustellen, die durch ihr Silber- und ihr Baryum-salz den bei 104° schmelzenden Methyl- und den bei 37° schmelzenden Methylester näher gekennzeichnet wurde. Im Verhalten zeigt die  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure (4) grosse Aehnlichkeit mit der Lävulin-säure und der Mesitonsäure, sie er giebt bei der Reduction das  $\alpha\gamma$ -Diphenylbutyrolacton (6) (Schmp. 109°). Bei der Behandlung mit Acetylchlorid geht sie in das bei 103° schmelzende  $\alpha\gamma$ -Diphenylcroto-lacton (7) über. Ihr Phenylhydrazon ist unbeständig, es zeigt grosse Neigung zur Lactazambildung, wobei das ( $\alpha\gamma$ ) oder 1,3-Diphenyl- $\gamma$ -phenylpyridazon (5) entsteht. Den genetischen Zusammenhang dieser Körper veranschaulichen folgende Formeln:



Die beiden Zwischenkörper, die bei der Umwandlung von Mesityloxyd in Mesitonsäure fehlen, das Salzsäure-Additionsproduct und das

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 247, 99.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 2463.

Nitril, liessen sich bei der Umwandlung von Benzalacetophenon in  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure festhalten. Ebenso wie Mesityloxyd und Benzalacetophenon werden sich also auch andere Verbindungen verhalten, in denen die Gruppe  $\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}$  an Kohlenstoffatome gebunden vorkommt.

Die  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure ist isomer mit der Desylessigsäure oder  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure.

Die Einzelheiten der Ausführung der Versuche und das analytische Beweismaterial werden in Liebig's Annalen mitgetheilt.

**16. Richard Anschütz und Hermann Päuly: Über isomere Osazone des Dioxobernsteinsäureäthylesters.**

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 10. Januar.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> theilten K. Auwers und A. Clos Versuche über die Carbonsäuren der Benzilhydrazone mit, die in der Absicht unternommen worden waren, den isomeren Benzildioximen entsprechende Isomerien bei Hydrazonen aufzufinden. Im Hinblick auf diese nicht von dem gewünschten Erfolg begleiteten Bemühungen sollen im Nachfolgenden einige an den Osazonen des Dioxobernsteinsäureäthylesters gemachte Beobachtungen mitgetheilt werden.

Der Dioxobernsteinsäureäthylester ist wie das Benzil ein vollständig symmetrisch gebautes  $\alpha$ -Diketon, das am leichtesten zugängliche  $\alpha$ -Diketon der Fettreihe.

Schon früher hatte der Eine von uns gemeinschaftlich mit H. Geldermann<sup>2)</sup> aus dem rohen Dioxobernsteinsäureäthylester mit Phenylhydrazin einen bei 120–121° schmelzenden Körper erhalten, der unter dem Namen Diphenylizin-dioxyweinsäureäthyläther beschrieben wurde. Später wurde dieser Versuch von Anschütz und Parlato<sup>3)</sup> mit dem reinen Dioxobernsteinsäureäthylester wiederholt und aus dem bei 120° schmelzenden Osazon durch Kochen mit Eisessig das Pyrazolonderivat oder Lactazam<sup>4)</sup> dargestellt, das bereits als Nebenproduct bei der Darstellung des Diphenylizindioxyweinsäureäthyläthers beobachtet worden war. Dasselbe Pyrazolonderivat hatten W. Wislicenus und M. Scheidt aus Aethoxyloxalessigester und Phenylhydrazin erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1131.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 261, 130.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 1979.

<sup>4)</sup> V. v. Richter's Organische Chemie (1894), 7. Auflage, S. 357.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 24, 4212.

Bei den oben erwähnten von Anschütz und Geldermann, sowie Parlato angestellten Versuchen waren neben dem bei 120° schmelzenden Dihydraton des Dioxobernsteinsäureäthylesters noch andere Verbindungen aufgetreten. In der That lehrten zahlreiche Versuche, dass unter geeigneten Bedingungen noch zwei neue isomere Osazone oder Dihydratone des Dioxobernsteinsäureäthylesters entstehen. Wir bezeichnen die beiden neuen Isomeren als  $\beta$ - und  $\gamma$ -Osazon. Die drei Verbindungen unterscheiden sich durch ihre Art zu krystallisiren, durch ihre Löslichkeit und durch ihre Schmelzpunkte von einander:

$\alpha$ -Dioxobernsteinsäureäthylesterosazon, Schmp. 120—121°

$\beta$ -Dioxobernsteinsäureäthylesterosazon, „ 136—137°

$\gamma$ -Dioxobernsteinsäureäthylesterosazon, „ 173—175°

Bei der Schmelzpunktbestimmung des  $\beta$ - und  $\gamma$ -Osazons wurde so rasch erhitzt, dass die Temperatur in der Nähe des Schmelzpunkts um 10° die Minute stieg. Das Schmelzen findet unter Zersetzung statt.

Von den drei Osazonen ist die  $\beta$ -Verbindung etwa 10 mal, die  $\gamma$ -Verbindung mehr als 100 mal so schwer in Aether löslich als die  $\alpha$ -Verbindung.

Die Darstellung der drei Osazone. Das  $\alpha$ -Osazon entsteht in überwiegender Menge, wenn man unter guter Kühlung 10 g Dioxobernsteinsäureäthylester, verdünnt mit 6 ccm absolutem Alkohol, mit 11 g Phenylhydrazin versetzt. Die nach 24stündigem Stehen abgeschiedene Krystallmasse wird aus Aether umkrystallisirt.

Das  $\beta$ -Osazon entsteht, wenn man unter guter Kühlung 8 g Phenylhydrazin, verdünnt mit 6 ccm absolutem Alkohol, mit einem Ueberschuss von 10—12 g Dioxobernsteinsäureäthylester versetzt. Stets bilden sich dabei Monohydratone und das immer nur in geringer Menge als Nebenproduct auftretende  $\gamma$ -Osazon.

Das  $\gamma$ -Osazon entstand in etwas besserer Ausbeute, als wir zu einer unter Eiskühlung mit Schwefeldioxyd gesättigten Lösung von 10 g Phenylhydrazin in 10 ccm absolutem Alkohol unter beständigem Umrühren 14 g Dioxobernsteinsäureäthylester zutropfen liessen. Die ganze Masse gesteht zu einem Brei, der mit Aether und Chloroform gewaschen, das  $\gamma$ -Osazon als leicht grünlich-weisses Pulver hinterlässt.

Der Uebergang von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Osazon in  $\beta$ -Osazon. Von den drei Osazonen ist die  $\beta$ -Modification die beständigste, in welche nicht nur die niedriger schmelzende  $\alpha$ -Modification, sondern auch die höher schmelzende  $\gamma$ -Modification übergeht.

1. Der Uebergang der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Modification in die  $\beta$ -Modification erfolgt] beim andauernden Kochen mit indifferenten Lösungsmitteln,

oder beim oft wiederholten Umkrystallisiren aus diesen Lösungsmitteln. Besonders häufig wendeten wir Aether an.

2. Viel rascher verwandelt sich die  $\alpha$ -Modification in die  $\beta$ -Modification, wenn man die ätherische Lösung der ersteren, mit einer Spur Jod versetzt, an der Luft langsam verdunsten lässt.

3. Wohl noch geeigneter zur raschen Umwandlung der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Modification ist Schwefeldioxyd, mit dem man die ätherische Lösung der  $\alpha$ -Modification sättigt.

Eine Umlagerung der  $\beta$ -Modification in das  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Osazon vermochten wir bis jetzt nicht herbeizuführen.

Reactionen der Osazone. In dem Jod und Schwefeldioxyd haben wir zwei Substanzen ermittelt, welche in diesem Falle den heftiger wirkenden, zur Umwandlung isomerer Oxime in einander angewendeten Reagenzien weit vorzuziehen sind. Denn die anderen Mineralsäuren, oder Eisessig, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid u. a. m. führen ungemein leicht eine Abspaltung von Alkohol herbei. Die drei Osazone geben mit Eisessig in der Wärme dasselbe oben erwähnte



Lactazam oder Ketopyrazolonderivat  $\text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  vom  
 $\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

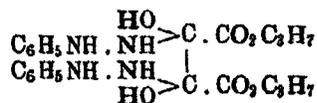
Schmelzpunkt  $154^\circ$ . Bei der Oxydation geht das  $\alpha$ -Osazon in

das entsprechende Osotetrazon,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , über, feine,

violetschwarze, bei  $143^\circ$  unter Zersetzung schmelzende Nadelchen oder flache, granatrothe Prismen. Die Oxydation wurde ausgeführt, indem in eine gesättigte Lösung von  $\alpha$ -Osazon in Aether gepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen und dann tropfenweise concentrirte Salzsäure zugesetzt wurde. Aus dem  $\beta$ - und dem  $\gamma$ -Osazon konnte auf diesem Wege das Osotetrazon nicht erhalten werden.

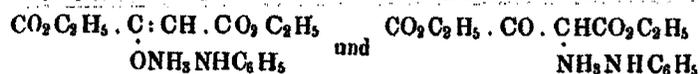
Die Dihydrazone der Dioxobernsteinsäureester sind für das Studium dieser Isomerieerscheinung ungemein geeignet. Indem man von den homologen Dioxobernsteinsäureestern ausgeht, kann man den Einfluss verschiedener Alkylgruppen der Ester auf die Bildungsbedingungen und die Eigenschaften der isomeren Osazone prüfen. Eine weitere Variation liegt in der Anwendung anderer Hydrazine.

Bis jetzt sind nur noch einige Versuche mit dem Dioxobernsteinsäure-*n*-propylester ausgeführt worden, die zunächst ein insofern von den mit dem Aethylester angestellten Beobachtungen abweichendes Ergebniss hatten, als eine additionelle Verbindung beider Generatoren entstand:

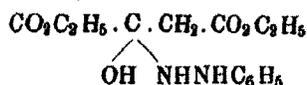


die bei 112° unter Zersetzung schmolz. Daraufhin von Hrn. G. Peny im hiesigen Institut angestellte Versuche lehrten die Bedingungen kennen, unter denen auch der Aethylester sich mit Phenylhydrazin additionell vereinigt. Es kommt wesentlich darauf an, unter sehr guter Kühlung zu arbeiten und den Ester zu der alkoholischen Phenylhydrazinlösung zu geben. Das entstandene Additionsproduct bildet büschelförmig angeordnete, weisse, haarfeine Nadelchen, die bei 116—118° unter Zersetzung schmelzen. Beim Aufbewahren für sich oder mit etwas Aether übergossen giebt es  $\alpha$ -Osazon, mit Alkohol übergossen  $\beta$ -Osazon.

Auch der Oxallessigsäureäthylester und einige seiner nächsten Verwandten verbinden sich additionell mit Phenylhydrazin. Diese Verbindungen bezeichnen W. Wislicenus und M. Scheidt <sup>1)</sup> als Phenylhydrazinsalze, indem sie den Ammoniumsalzformeln:



den Vorzug vor der Aldehydammoniakformel



geben.

Bei den Additionsproducten von Phenylhydrazin an die Dioxobernsteinsäureester ist die Ammoniumsalzformulierung so gut wie ausgeschlossen, was auch für das Additionsproduct von Phenylhydrazin an Monoxobernsteinsäureester oder Oxallessigester die Aldehydammoniakformel befürwortet.

Im Anschluss an diese Mittheilungen möge noch erwähnt werden, dass auch von dem *n*-Propylester der Dioxobernsteinsäure aus isomere Osazone erhalten wurden, die noch nicht eingehend untersucht wurden, aber durch bestimmte Schmelzpunkte und verschiedene Löslichkeit gekennzeichnet sind. Das aus ihnen erhaltene Lactazam oder Pyrazolonderivat schmilzt bei 115°.

Was die Monophenylhydrazone des Dioxobernsteinsäureäthylesters anlangt, so entsteht ein bei 72—73° schmelzendes Monophenylhydrazon durch Versetzen einer mittels Eiskochsalzmischung abgekühlten Lösung von Aethylester in absolutem Alkohol mit Phenylhydrazin. In Aether mit Schwefeldioxyd oder Salzsäuregas mehrere Tage in Berührung scheint es in eine bei 77° schmelzende, schwerer lösliche, isomere Modification überzugehen.

Ebenfalls bei der Untersuchung der Osazone des Dioxobernsteinsäure-*n*-propylesters wurde neben dem oben erwähnten Additionsproduct zuerst eine Verbindung erhalten, die nunmehr Hr. Peny auch

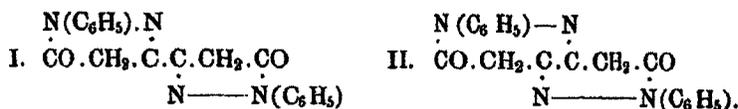
<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3003.

aus dem Dioxobernsteinsäureäthylester bereitet hat. Dieselbe entsteht durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die alkoholischen Lösungen der den Osazonen der beiden Ester entsprechenden Lactazame in der Wärme. Diese Thatsache beweist, dass sie keine Alkylgruppen mehr enthält. Das im Ueberschuss vorhandene Phenylhydrazin scheint auch reducirend gewirkt zu haben, denn die Analysen der bei 256° schmelzenden, in Alkalien löslichen Verbindung stimmen am besten auf die Formel  $C_{16}H_{16}N_4O_3$ .

#### Anhang.

Die bei den Osazonen der Dioxobernsteinsäureester gemachten Erfahrungen veranlassen die Dihydrzone anderer  $\alpha$ -Diketoncarbonsäureester in derselben Richtung zu untersuchen, von denen der Oxaldiessigester oder Ketipinsäureester leicht zugänglich ist. Von den bis jetzt an diesem Körper gemachten Beobachtungen möge im Hinblick auf die Arbeit von R. v. Rothenburg »Ueber das Pyrazolon«<sup>1)</sup> Folgendes mitgetheilt werden. Während v. Rothenburg ohne den gewünschten Erfolg das (3)-Bispyrazolon darzustellen versuchte, gelingt es ohne Schwierigkeit das bereits von Fittig, Daimler und Keller<sup>2)</sup> beschriebene Osazon des Ketipinsäureesters durch Kochen mit Eisessig in das Di-(1)-phenyl-(3.3)-bispyrazolon umzuwandeln, welches bei 275° unter Zersetzung schmilzt.

Die Lactazanbildung kann sich auf zwei Arten vollziehen, entsprechend den beiden Formeln:



Formel I stellt ein Doppel- $\gamma$ -Lactazam oder Bispyrazolonderivat, Formel II ein Doppel- $\delta$ -Lactazam oder Bispyridazolonderivat dar. Für Formel I spricht, dass die Verbindung die Pyrazolonreactionen zeigt<sup>3)</sup>, sie wäre demnach, wie oben erwähnt, Di-(1)-phenyl-(3.3)-bispyrazolon und mit den von Claisen und Roosen<sup>4)</sup> aus Oxalyl-diketonen erhaltenen Di-(1)-phenyl-di-(5)-alkyl-(3.3)-dipyrazolen nahe verwandt. Ein Bisphenylmethylpyrazolon wurde von Knorr<sup>5)</sup> aus dem Diacetbernsteinsäureester erhalten.

Die zu den mitgetheilten Beobachtungen gehörigen Beleganalysen sollen später, wenn die Arbeit weiter gediehen ist, in Liebig's

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 370; 27, 473.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 249, 199.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 782.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 278, 295.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 238, 168.

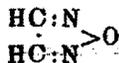
Annalen veröffentlicht werden. Bis dahin sei auch der Vergleich der isomeren Hydrazone und Osazone der Dioxobersteinsäureester mit den Benzilmono- und -dioximen, sowie verwandten Isomerieerscheinungen verschoben.

### 17. Ludwig Wolff: Ueber Abkömmlinge des Furazans.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 5. Januar.)

Von dem bis jetzt nicht isolirten Furazan:



leiten sich sowohl Mono- als auch Disubstitutionsproducte ab, welche aus Glyoximen erhalten worden sind und als deren innere Anhydride aufgefasst werden.

Diese beiden Reihen unterscheiden sich, wie ich früher zeigte <sup>1)</sup>, wesentlich von einander.

Die Disubstitutionsproducte <sup>2)</sup> zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus, während die monosubstituirten Furazane sehr labiler Natur sind und unter dem Einfluss von Alkalien leicht in die isomeren Cyanoximidokörper übergehen:



Auffallender Weise hat es nicht in allen Fällen gelingen wollen, die Glyoxime in die Anhydride überzuführen; so blieben die Versuche von Hantzsch <sup>3)</sup> mit Dimethylglyoxim, sowie von Nussberger <sup>4)</sup> mit Methylglyoximcarbonsäure ohne Erfolg, und es schien, als ob die Möglichkeit der Ringschliessung von der Natur der Substituenten in den Glyoximen abhängig sei, zumal alle bis jetzt dargestellten Furazane mindestens eine sogenannte negative Gruppe — Carboxyl oder aromatischen Rest — enthalten.

Mein Wunsch, diese Verhältnisse aufzuklären, ist die Veranlassung zu den folgenden Versuchen gewesen, aus denen hervorgeht, dass das Dimethylglyoxim und sein Homologes, das Methyläthylglyoxim, eine Sonderstellung nicht einnehmen. Sie lassen sich, wie auch der Methylglyoximcarbonsäureester <sup>5)</sup>, leicht in die zugehörigen Furazane überführen.

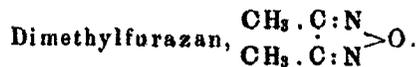
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 260, 79; diese Berichte 24, 1165; s. a. Russanow, diese Berichte 24, 3507.

<sup>2)</sup> Dodge, Ann. Chem. 264, 178; Nussberger, diese Berichte 25, 2150.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 706.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 2151.

<sup>5)</sup> Ueber diese Versuche werde ich später berichten.



Die Verbindung bildet sich in kleiner Menge beim Kochen von Dimethylglyoxim mit Natronlauge am Rückflusskühler, leichter erfolgt der Uebergang beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160°. Die beste Ausbeute erzielt man, wenn je 1 Theil des Glyoxims mit 5 bis 6 Theilen Ammoniakflüssigkeit 6 Stunden auf 160—170° erhitzt werden. Man trennt das als Oel abgeschiedene Furazan von der überstehenden Flüssigkeit, zieht letztere 1—2 Mal mit wenig Aether aus und schüttelt zur Entfernung event. unverändert gebliebenen Dimethylglyoxims die vereinigten Oele mit Natronlauge durch. Das abgehobene Furazan geht bei der Destillation mit Salzsäurehaltigem Wasser leicht über und siedet nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kalium ohne jede Zersetzung bei 156° (744 mm Druck). Aus 20 g Dimethylglyoxim, welches auf 3 Röhren vertheilt war, erhielt ich 14.8 g Dimethylfurazan, d. i. etwa 90 pCt. der Theorie.

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

Procente: C 48.97, H 6.12, N 28.57.

Gef. » » 48.75, » 6.12, » 28.81.

Moleculargewichtsbestimmung nach V. Meyer im Anilin- und Benzoësäureätherdampf.

Moleculargewicht: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ : 98.

Gef. 100 und 101.

Spec. Gewicht bei 15° = 1.054. Beim Abkühlen mittels Eis-Kochsalzmischung erstarrt das Dimethylfurazan zu einer strahligkrystallinischen Masse, deren Schmelzpunkt bei -7° gefunden wurde (eingestecktes Thermometer). Es löst sich leicht in Aether und Alkohol, wenig in Wasser, und wird aus der wässrigen, völlig neutral reagirenden Lösung auf Zusatz von Salzen wieder abgeschieden. Mit Wasserdämpfen ist es sehr leicht flüchtig und besitzt einen charakteristischen, süßlichen Geruch, der an Chloroform erinnert und gestattet, selbst kleine Mengen der Verbindung wahrzunehmen.

Gegen Säuren und Alkalien äusserst beständig, wird das Dimethylfurazan von übermangansaurem Kalium leicht zu Methylfurazancarbonsäure oxydirt. Einige Schwierigkeiten bereitete anfänglich die Gewinnung der Dicarbonsäure.

#### Methyläthylfurazan

lässt sich in der geschilderten Weise aus Methyläthylglyoxim erhalten und reinigen. Es bildet eine leicht bewegliche, neutrale Flüssigkeit, welche in Wasser untersinkt und in Bezug auf Flüchtigkeit, Geruch und Beständigkeit dem niederen Homologen ausserordentlich ähnlich ist. Der Siedepunkt liegt bei 170.5° (756 mm Druck). In einer Eis-Kochsalzmischung konnte es nicht zum Erstarren gebracht werden.

Analyse: Ber. für  $C_5H_5N_3O$ .

Procente: C 53.57, H 7.14, N 25.0.

Gef. » » 53.81, » 7.13, » 25.27.

Methylfurazancarbonsäure,  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C : N \\ COOH \cdot C : N \end{array} > O$ .

Die Oxydation des Dimethylfurazans wird zweckmässig in folgender Weise ausgeführt.

Zu einer kalten Lösung von 6 g des Körpers in 150 g verdünnter Schwefelsäure (1:1  $H_2O$ ) werden unter häufigem Umschütteln 50 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen gegeben. Sobald eine Probe auf Zusatz von Wasser völlige Entfärbung zeigt, giesst man die dicke Flüssigkeit in Eiswasser, filtrirt ab und zieht das Filtrat einige Male mit Aether aus. Die Säure hinterbleibt zunächst beim Abdestilliren des Aethers als dickes Oel, das im Exsiccator bald erstarrt. Die trockne Krystallmasse, deren Gewicht 5–6 g beträgt, wird durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt. Als Nebenproducte treten Blausäure, Salpetersäure und gewöhnlich auch etwas Furazandicarbonsäure auf; letztere ist in Benzol kaum löslich.

Die Methylfurazancarbonsäure bildet in luftrocknem Zustand grosse glänzende Blättchen, welche bei  $39^\circ$  schmelzen und 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Sie verwittern über Schwefelsäure, erleiden aber in Folge langsamer Verflüchtigung noch einen weiteren Gewichtsverlust, sodass auf die directe Wasserbestimmung verzichtet werden musste. Die wasserfreie Säure schmilzt bei  $74^\circ$  und nimmt beim Stehen an der Luft das Krystallwasser wieder auf.

Analyse: Ber. für  $C_4H_4N_2O_3 + H_2O$ .

Procente: C 32.87, H 4.11.

Gef. » » 33.07, » 4.07.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4N_2O_3$ .

Procente: C 37.50, H 3.12, N 21.37.

Gef. » » 37.45, » 3.21, » 22.03.

Sie wird von Wasser, Aether, Chloroform und heissem Benzol leicht aufgenommen, schwer von Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig und wird im Gegensatz zur Furazancarbonsäure in alkalischer Lösung nicht verändert.

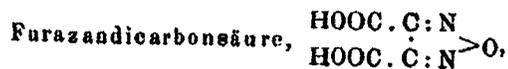
Das Calciumsalz, mittels Kohlensäurem Calcium dargestellt, krystallisirt in glänzenden Blättchen und ist in Wasser leicht löslich.

Das Silbersalz,  $C_4H_3N_2O_3 Ag$ , aus dem Calciumsalz erhalten, lässt sich ohne Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren und wird in Form glänzender, biegsamer Nadeln erhalten. Beim Erhitzen verpufft es.

Analyse: Ber. für  $C_4H_3N_3O_3Ag$ .

Procente: Ag 45.95.

Gef. » » 45.70.



kann durch Oxydation der Methylfurazancarbonsäure auf folgende Art gewonnen werden; die Ausbeute lässt wegen der leichten Zersetzlichkeit der Säure zu wünschen übrig.

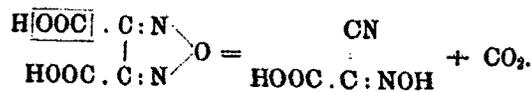
In die abgekühlte Lösung von 1 Th. Säure in 12 Th. verdünnter Schwefelsäure (1:1) werden 3 Th. fein gepulvertes Permanganat portionsweise eingetragen. Wenn das Oxydationsmittel völlig aufgebraucht ist, verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser, filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Die beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende Krystallmasse besteht aus einem Gemisch von Dicarbonsäure- und unveränderter Verbindung, welche sich mittels Benzol trennen lassen. Die in Benzol unlöslichen Antheile werden dann wiederholt aus einer Mischung von Aether und Benzol umkrystallisirt. Man erhält so die Säure in Form grosser, glasglänzender Prismen oder Tafeln, welche bei  $174^\circ$  sintern, um bei  $178^\circ$  unter Gasentwicklung zu schmelzen. Sie löst sich leicht in Wasser und Aether, schwer in Benzol und Chloroform; an sehr feuchter Luft ist sie etwas hygroskopisch.

Analyse: Ber. für  $C_4H_3N_3O_3$ .

Procente: C 30.38, H 1.26, N 17.72.

Gef. » » 30.14, » 1.33, » 17.76.

Die Säure sowohl wie auch die Salze sind dadurch ausgezeichnet, dass sie beim Kochen mit Wasser sehr leicht unter Abgabe von Kohlensäure in die früher beschriebene Cyanoximidoessigsäure<sup>1)</sup> bzw. deren sehr charakteristischen Salze übergehen; daneben entsteht Blausäure.



Die Bildung von Furazancarbonsäure, als Zwischenproduct, konnte nicht beobachtet werden.

Auf dieser Umwandlung beruhen die folgenden Reactionen:

1) Die wässrigen Lösungen der Salze des Calciums und der Alkalien sind farblos, werden aber beim Kochen rasch gelb gefärbt und lassen dann, mit salpetersaurem Silber versetzt, das gelbe cyanoximidoessigsäure Silber ausfallen.

2) Essigsaures Kupfer fällt die Säurelösung nicht; kocht man nun, so findet der Farbumschlag von Blau in Grün momentan statt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1165.

es entweicht Kohlensäure und aus der erkalteten Lösung scheiden sich alsbald die grünen, spitzen Täfelchen des von Söderbaum<sup>1)</sup> beschriebenen cyanoximidoessigsäuren Kupfers ab.

Das Calciumsalz, in der Kälte mit kohlensaurem Calcium dargestellt, krystallisirt in weissen, seideglänzenden Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen.

Das Silbersalz,  $C_4N_2O_5Ag_2$ , fällt aus der Lösung des Calciumsalzes mit salpetersaurem Silber in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers aus, welches sich in heissem Wasser unter theilweiser Zersetzung löst. Aus der filtrirten und rasch abgekühlten Lösung kommt es in Form weisser, zu Rosetten gruppirter Nadeln heraus. Dieselben explodiren beim Erhitzen.

{Analyse: Ber. für  $C_4N_2O_5Ag_2$

Procente: Ag 58.06.

Got. » \* 57.62.

Die aus dem Salz in Freiheit gesetzte Säure hatte den Schmelzpunkt der Furazandicarbonsäure.

Bei der Ausarbeitung einer Darstellungsmethode für alkylirte Furazane habe ich eine Beobachtung gemacht, welche mir die Existenz eines isomeren Dimethylglyoxims als wahrscheinlich erscheinen liess. Ich stellte deshalb nach dieser Richtung hin eine Reihe von Versuchen an und unterwarf insbesondere das Dimethylglyoxim so ziemlich allen Reactionen, mit deren Hilfe die Umwandlung von Oximen in Isomere schon gelungen ist. Da diese Versuche von Erfolg nicht begleitet waren, so will ich nur ganz kurz über einen Theil derselben berichten.

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Diacetyl in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung erhielt ich stets nur das bekannte Dimethylglyoxim vom Schmp. 234°, und dieses giebt mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid unter den verschiedensten Bedingungen das ebenfalls bekannte Diacetat vom Schmelzpunkt 112°; letzteres wird durch Natronlauge, Ammoniak oder Salzsäure zu dem ursprünglichen Dioxim verseift.

Wasserfreie Salzsäure, welche in Aether, in Eisessig, in einer Mischung von Eisessig und Essigsäureanhydrid gelöst zur Verwendung kam, blieb ohne Wirkung auf das Dioxim.

Aus seiner Lösung in Natronlauge wird es durch Salzsäure oder Kohlensäure unverändert gefällt.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur kaum ein, in der Wärme findet weitgehende Zersetzung statt, wobei viel Essigsäure auftritt. Beim Erhitzen des Dioxims mit Wasser,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1991.

Natronlauge oder Ammoniak im Rohr auf 150—170° bleibt gewöhnlich ein Theil der Verbindung unverändert (Schmelzpunkt 234°); so oft auch die Bedingungen betreffend Höhe der Temperatur und Dauer des Erhitzens gewechselt wurden, niemals konnte die Bildung eines Isomeren beobachtet werden.

Aus diesen Versuchen kann man schliessen, dass das Dimethylglyoxim bezüglich seiner Beständigkeit dem  $\beta$ -Diphenylglyoxim an die Seite zu stellen ist, welches bekanntlich sich in die  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Modification nicht zurückverwandeln lässt.

Dem  $\beta$ -Diphenylglyoxim wird auf Grund seines chemischen Verhaltens sowohl von Hantzsch<sup>1)</sup> als auch von Beckmann<sup>2)</sup> die Configuration eines Antiglyoxims zugesprochen, während Hantzsch<sup>3)</sup> lediglich aus Analogiegründen bei dem Dimethylglyoxim die Syn-Stellung der Oximhydroxyle annimmt.

Hrn. C. Schwabe danke ich für seine werthvolle Hilfe.

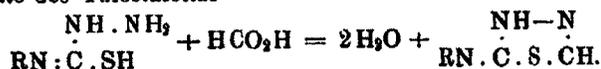
Jena, December 1894.

### 18 Martin Freund und Hans Hempel: Ueber Abkömmlinge des Tetrazols.

[Mittheilung aus dem I. chem. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

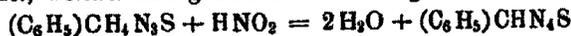
Die 4-Alkylsulfosemicarbazide liefern, wie Pulvermacher<sup>4)</sup> vor Kurzem gezeigt hat, bei der Behandlung mit organischen Säuren Derivate des Thiobiazolins



Es schien nicht ohne Interesse, zu prüfen, ob jene Semicarbazide der salpetrigen Säure gegenüber in analoger Weise reagiren. Wir haben die betreffenden Versuche zunächst in der Phenylreihe durchgeführt und beobachtet, dass eine Lösung des 4-Phenylsulfosemicarbazids in verdünnter Salzsäure<sup>5)</sup> auf Zusatz von Kaliumnitrit einen Körper von der Zusammensetzung



abscheidet, welcher also gemäss der Gleichung



entstanden ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 25.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 247, 15.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26 1690.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 2312.

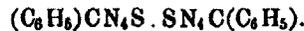
<sup>5)</sup> Die 4-Alkylsulfosemicarbazide besitzen nicht, wie Pulvermacher angiebt, neutralen Charakter, sondern lösen sich in Mineralsäure und bilden damit Salze.

Dieser Körper (A) ist sowohl in Säuren, wie auch in Ammoniak und Soda unlöslich; in verdünntem Alkali löst er sich bei gelindem Erwärmen und kann bei baldigem Zusatz einer Säure unverändert abgeschieden werden. Erwärmt man jedoch die alkalische Lösung einige Zeit, so fällt beim Ansäuern eine mit der angewandten Substanz (A) isomere Verbindung (B) aus, welche man bequemer durch halbstündiges Kochen von A mit Soda darstellen kann. Dieselbe löst sich schon in der Kälte in verdünntem Ammoniak und Soda leicht auf und verdankt ihre stark sauren Eigenschaften einer Mercapto-Gruppe, deren Anwesenheit auf verschiedenen Wegen erwiesen werden konnte. Erstens spaltet die aus dem Silbersalz durch Einwirkung von Jodmethyl gewonnene Verbindung,



welche neutralen Charakter besitzt, bei der Digestion mit Salzsäure Mercaptan ab.

In Uebereinstimmung hiermit befindet sich ferner das Verhalten der Substanz B gegen Oxydationsmittel. Durch Salpetersäure, salpetrige Säure, Eisenchlorid und Wasserstoffsperoxyd entsteht das Disulfid,



Wird aber die Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung ausgeführt, so erhält man als Hauptproduct das Kaliumsalz einer Sulfonsäure von der Formel

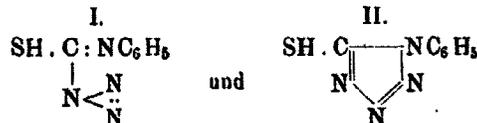


welches durch Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung von Schwefeldioxyd in die Verbindung



übergeht. Letztere entsteht auch direct aus B beim Oxydiren mit Permanganat.

Mit dem Nachweis der Mercapto-Gruppe im Moleküle der Verbindung B kommen für letztere nur folgende beiden Formeln in Frage:

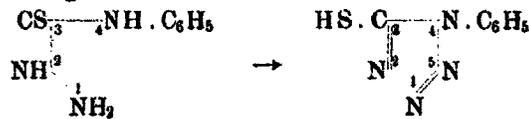


Die erste Formel entspricht einem Derivate der Stickstoffwasserstoffsäure, und es wäre deshalb zu erwarten, dass diese sich leicht aus dem Körper abspalten liesse. Demgegenüber hat aber keiner der angestellten Versuche den geringsten Anhalt für die Anwesenheit der Gruppe (N<sub>3</sub>) gegeben.

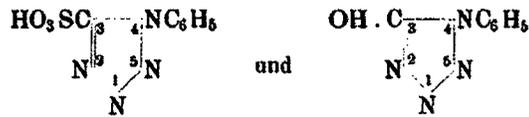
Aus diesem Grunde glauben wir annehmen zu dürfen, dass die zweite Formel den richtigen Ausdruck für die Constitution der Verbindung darstellt. Alsdann gehört dieselbe in die durch die Arbeiten

von Bladin<sup>1)</sup>, Lossen<sup>2)</sup> und Thiele<sup>3)</sup> bekannt gewordene Klasse der Tetrazolverbindungen.

Eine einheitliche Bezeichnung dieser Körper fehlt noch, und wir möchten deshalb vorschlagen, unter Beibehaltung des von Bladin eingeführten Namens »Tetrazol« die den Ring bildenden Atome in derselben Weise fortlaufend zu numeriren, wie dies bei den Semicarbaziden geschehen ist, und das neu eintretende Atom mit der Zahl 5 zu belegen.



Verbindung B wäre demnach: 4-Phenyl-tetrazol-3-thiol, die daraus erhaltenen Körper



als 4-Phenyltetrazol-3-sulfonsäure resp. 4-Phenyl-tetrazol-3-ol zu bezeichnen. — Diese Art der Zählung befindet sich in Uebereinstimmung mit derjenigen, welche Bamberger<sup>4)</sup> zur Unterscheidung isomerer Triazolderivate gewählt hat. Die aus den früheren Untersuchungen bekannt gewordenen Abkömmlinge des Tetrazols sind danach leicht zu benennen.

Wie schon vorhin erwähnt, entsteht das 4-Phenyl-tetrazol-3-thiol aus der Verbindung A beim Kochen mit Soda. Dieser Uebergang ist kein glatter, denn die Ausbeute beträgt nur etwa 50 pCt. Da es ferner nicht gelungen ist, B in A wieder zurückzuverwandeln, haben wir zuerst geglaubt, dem bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Semicarbazid ausfallenden Product (A) die Constitution



ertheilen zu müssen.

Gegen diese Annahme sprechen aber folgende Beobachtungen: Bringt man die alkoholische Lösung von A mit alkoholischem, ammoniakalisch gemachtem Silbernitrat zusammen, so fällt sofort ein Salz. Behandelt man dieses mit Jodmethyl, so entsteht kein der Verbindung A entsprechendes Methylderivat, sondern es wird der Methylester des Mercaptans gebildet. Weitere Versuche haben gezeigt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1544 und 2907; 25, 1511.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 268, 37.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 270, 10.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 2392.

dass Verbindung A überhaupt kein eigenes Silbersalz zu bilden im Stande ist, sondern sofort das Salz des 4-Phenyl-tetrazol-3-thiols liefert. Dementsprechend wird auch beim Kochen der alkoholischen Lösung von A mit etwas Quecksilberoxyd das Quecksilbersalz des Isomeren B gebildet. Die durch Silbernitrat herbeigeführte Umlagerung geht so momentan und so glatt vor sich, dass man hierin einen Grund gegen die oben geäußerte Ansicht über die Constitution der Verbindung A erblicken dürfte.

Eine befriedigende Erklärung für das Verhalten der letzteren bietet aber die Formel



derzufolge die Substanz als 4-Phenyl-3-sulfo-tetrazolin zu bezeichnen ist.

Nach der für die Constitution der Verbindungen A und B geltend gemachten Auffassung würde hier ein Beispiel vorliegen, dass Formen, die man als tautomer zu betrachten gewohnt ist, als gesonderte Isomere existiren können<sup>1)</sup>.

#### Experimenteller Theil.

##### 4-Phenyl-3-sulfo-tetrazolin, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CSN}_4\text{H}$ .

Das von Pulvermacher entdeckte und näher beschriebene 4-Phenylthiosemicarbazid ist eine Base. Wird dieselbe mit mässiger verdünnter Salzsäure übergossen und schwach erwärmt, so geht sie, ohne sich zu lösen, zum grössten Theil in das Chlorhydrat über. Zur Reinigung wurde die zerdrückte Masse mit Wasser schwach erwärmt, vom Rückstand abfiltrirt und letzterer noch mehrmals in gleicher Weise behandelt, bis fast Alles in Lösung gegangen war. Durch Zusatz von sehr concentrirter Salzsäure zu dieser Lösung schied sich das Chlorhydrat in derben Nadeln aus, die den Schmelzpunkt  $169^\circ$  zeigen. In Alkohol ist es leicht, in reinem Wasser sehr schwer löslich, geht aber auf Zusatz weniger Tropfen Salzsäure in Lösung.

Das Chlorid wurde in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, mit Eis gekühlt und dazu eine gleichfalls gekühlte Kaliumnitritlösung allmählich zugegeben. Sofort bildet sich ein weisser, dicker, käsiger Niederschlag, welcher abgesogen und mit Wasser gewaschen wurde. Wird die Herstellung des Körpers ohne zu kühlen ausgeführt, so finden Nebenreactionen statt, welche die

<sup>1)</sup> Analoge Versuche mit anderen 4-Alkylsulfosemicarbaziden sowie mit dem nicht substituirten Sulfosemicarbazid (Schmp.  $215-218^\circ$ ) sind im Gange.

sonst ziemlich gute Ausbeute verschlechtern. — Der Körper ist in Wasser nicht, in siedendem Alkohol mässig löslich und scheidet sich daraus in derben Nadeln ab, welche sich bei 142—145° C., je nach der Schnelligkeit des Erwärmens, sehr heftig zersetzen.

Selbst das reine Material ist lichtempfindlich; 3—4 Stunden dem Sonnenlicht ausgesetzt, war ein völlig weisses Präparat über die ganze Oberfläche stark gebräunt. — In Aether beim Erwärmen ziemlich leicht löslich.

In Soda ist der Körper in der Kälte oder bei geringem Erwärmen nicht löslich. In Natronlauge löst er sich bei schwachem Erwärmen; war die Temperatur nicht zu hoch gestiegen, so scheiden ihn Säuren aus der alkalischen Lösung unverändert ab.

Analyse: Ber. für  $C_7H_5N_4S$ .

Procente: C 47.19, H 3.37, N 31.46, S 17.98.

Gef. » » 47.40, » 3.79, » 30.99, » 18.04.

Fügt man zur warmen, alkoholischen Lösung ein wenig alkoholisches Ammoniak, so krystallisirt die Substanz unverändert aus. Setzt man aber eine alkoholische, ammoniakalische Silberlösung hinzu, so scheidet sich das Silbersalz des isomeren Mercaptans ab.

Analyse: Ber. für  $C_7H_5N_4SAg$ .

Procente: Ag 37.68.

Gef. » » 38.5.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl entsteht daraus nämlich das weiter unten näher beschriebene 4-Phenyl-tetrazol-3-methylthiol (Schmp. 84°), und beim Erhitzen des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoffwasser im Druckgefäss auf 60—70° wird das Mercaptan gebildet. Sowohl im wässrigen Filtrat waren reichliche Mengen desselben vorhanden, und ebenso liess sich dasselbe aus dem Rückstand mit Alkohol extrahiren.

#### 4-Phenyl-tetrazol-3-thiol, $(C_6H_5)CN_4(SH)$ .

Digerirt man das 4-Phenyl-3-sulfo-tetrazolin etwa eine halbe Stunde mit Natronlauge bei 50—60°, oder kocht mit Soda bis Lösung eingetreten ist, so fällt beim Uebersättigen mit Säuren das 4-Phenyl-3-thiol-tetrazol aus. Zur Herstellung desselben in grösserem Maassstabe wurde stets die Digestion mit Soda angewandt und so lange gekocht, bis fast völlige Lösung erreicht war. Der geringe, ungelöst bleibende Rückstand ist Diphenylsulfoharnstoff, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in den charakteristischen Blättchen vom Schmp. 150° erhalten wurde. Bei der Digestion macht sich nämlich Entwicklung von Senföl bemerkbar, neben welchem gleichzeitig, wie aus dem Geruch zu erkennen ist, Anilin auftritt. Beide vereinigen sich bei fortgesetztem Erhitzen zu Diphenylsulfoharnstoff. Beim Uebersättigen des kalten Filtrats tritt Entwicklung von Schwefel-

wasserstoff ein und es scheidet sich das neue Product ab, von welchem etwa 50 pCt. des Ausgangsmaterials gewonnen wurden.

Das 4-Phenyl-tetrazol-3-thiol ist in Ammoniak, Soda und Alkali schon in der Kälte leicht löslich; in siedendem Wasser ist es ziemlich leicht, in kochendem Alkohol und in kaltem Aether sehr leicht löslich. Aus Wasser, dem einige Tropfen Alkohol zugesetzt sind, krystallisirt es in feinen, sich verfilzenden Nadeln, die sich bei 147—150° zersetzen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_5N_4S$ .

Procente: C 47.19, H 3.37, N 31.46, S 17.78.

Gef. » » 47.20, » 3.72, » 31.15, » 17.78.

Durch Lösen in kalter Schwefelsäure oder durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird der Körper nicht verändert.

#### Silbersalz, $(C_6H_5)CN_4SAg$ .

Die alkoholische Lösung des Mercaptans wurde mit einer ammoniakalischen, alkoholischen Lösung von Silbernitrat versetzt. Dabei schied sich sofort ein weisser Niederschlag ab, der filtrirt und mit Alkohol gewaschen wurde.

Analyse: Ber. für  $C_7H_5N_4SAg$ .

Procente: Ag 37.68.

Gef. » » 37.76.

#### 4-Phenyl-tetrazol-3-methylthiol, $(C_6H_5)CN_4(SCH_3)$ .

Das eben beschriebene Silbersalz wurde mit der berechneten Menge Jodmethyl und etwas Aether 3—4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt und das ätherische Filtrat langsam verdunstet, wobei sich würfelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 84° unterschieden.

Andererseits wurden gleiche Moleküle des 4-Phenyl-3-thiolettetrazols, von Natriumäthylat und von Jodmethyl in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde erwärmt. Der beim Eindampfen erhaltene Rückstand wurde mit Wasser behandelt und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des letzteren hinterblieben wieder dieselben würfelförmigen Krystalle, welche aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 84° herauskamen. Die auf diesen beiden verschiedenen Wegen erhaltenen Methylderivate sind also identisch.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_4S$ .

Procente: C 50.00, H 4.17, N 29.16.

Gef. » » 50.33, » 4.27, » 29.15.

Durch concentrirte Salzsäure wird der Methyl ester bei längerem Erhitzen auf 130—140° gespalten. Beim Oeffnen des Rohres machte sich starker Geruch nach Mercaptan bemerkbar, während sich im Reactionsproduct gleichzeitig Anilin nachweisen liess.

4-Phenyltetrazol-3-sulfonsaures Kalium,  $(C_6H_5)CN_4 \cdot SO_3K$ .

Das 4-Phenyl-tetrazol-3-thiol wurde in viel Wasser mittels der gerade hinreichenden Menge Potasche gelöst und allmählich, unter geringer Kühlung, 2 $\frac{1}{2}$  procentige Kaliumpermanganatlösung so lange hinzugegeben, bis eine Probe ein röthlich gefärbtes Filtrat lieferte. Alsdann wurde das überschüssige Permanganat mit etwas Alkohol zerstört und filtrirt. Nach dem Eindampfen des Filtrats wurde der Rückstand mit siedendem Alkohol aufgenommen, nochmals eingedampft, der durch abermaliges Behandeln mit siedendem Alkohol erhaltene Auszug eingeengt und der Krystallisation überlassen. Dabei schied sich das 4-Phenyltetrazol-3-sulfonsaure Kalium aus, welches aus Alkohol umkrystallisirt, bei 242° schmolz.

Analyse: Ber. für  $C_7H_5N_5SO_3K$ .

Procente: C 31.82, H 1.89, N 21.21, S 12.12, K 14.77.

Gef. » » 31.97, » 2.18, » 20.94, » 12.17, » 14.91.

4-Phenyl-tetrazol-3-ol,  $(C_6H_5)CN_4(OH)$ .

Der nach der obigen Beschreibung bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltene Alkohol-Auszug enthält, besonders wenn die mit Permanganat übersättigte Lösung einige Zeit stehen bleibt, ein zweites Kaliumsalz, das aber in Alkohol so leicht löslich ist, dass es erst beim völligen Eindampfen des von den Krystallen des 4-Phenyltetrazol-3-sulfonsauren Kalium abgesaugten Filtrats in festem Zustande erhalten wurde. Umkrystallisirt wurde dies Kaliumsalz aus Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. für  $C_7H_5N_4OK$ .

Procente: K 19.50.

Gef. » » 19.2.

Das 4-Phenyl-3-ol-tetrazol wurde durch Fällen der wässrigen Lösung jenes Kalisalzes mittels Mineralsäuren erhalten. Aus sehr verdünntem Alkohol schied es sich in feinen, verfilzten Nadeln ab, deren Schmelzpunkt zu 185—186° gefunden wurde.

Analyse: Ber. für  $C_7H_5N_4O$ .

Procente: C 51.85, H 3.70, N 34.56.

Gef. » » 51.51, » 4.05, » 34.15.

Derselbe Körper wurde erhalten, als das Kaliumsalz der Sulfosäure mit rauchender Salzsäure auf 100° erhitzt wurde. Das Rohr enthielt derbe Säulen, welche, aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt, Nadeln bildeten, die diesmal aber nicht verfilzt erschienen. Der Schmelzpunkt lag bei 188°.

Analyse: Ber. für  $C_7H_5N_4O$ .

Procente: N 34.56.

Gef. » » 34.33.

Die geringen Unterschiede zwischen diesem Product und dem bei der Oxydation des Mercaptans direct erhaltenen Präparat dürften von

einer grösseren Unreinheit des letzteren herrühren. Der Körper löst sich in verdünnter Soda leicht auf. In Alkohol ist er leicht, in kochendem Wasser ziemlich schwer löslich.

Disulfid,  $(C_6H_5)CN_4S.S.CN_4(C_6H_5)$ .

Kocht man 4-Phenyl-tetrazol-3-thiol mit verdünnter Salpetersäure, so tritt eine heftige Reaction ein und es scheidet sich ein sehr bald erstarrendes Oel ab. Dasselbe Product lässt sich aus dem Mercaptan auch durch Einwirkung von salpetriger Säure, oder durch Erhitzen mit Eisenchlorid oder Wasserstoffsperoxyd gewinnen. Die Verbindung ist in heissem Alkohol nicht allzu leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in flachen, oft rhombischen Individuen aus, welche in Wasser unlöslich sind und sich bei  $145-148^\circ$  zersetzen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}N_8S_2$ .

Procenter: C 47.45, H 2.82, N 31.63, S 18.06.

Gef. » » 47.53, » 2.94, » 31.33, » 17.90.

Das Disulfid ist in Ammoniak, Soda und Alkali in der Kälte unlöslich, geht aber beim Erwärmen mit diesen Agentien leicht in Lösung. Dabei tritt jedoch Reduction zum Mercaptan ein, welches beim Ansäuern ausfällt. Ob der zu jener, anscheinend sehr glatten Reaction erforderliche Wasserstoff durch Zerfall eines Theiles des Disulfids geliefert wird, haben wir nicht untersucht. Die Reduction des Disulfids zum Mercaptan tritt auch ein, wenn man zur warmen, alkoholischen Lösung des ersteren ammoniakalische Silberlösung hinzufügt. Das so erhaltene Silbersalz lieferte nämlich bei der Einwirkung von Jodmethyl wieder bei  $84^\circ$  schmelzendes 4-Phenyl-3-methylthiol-tetrazol.

#### 19. C. Hausermann und Ed. Marts: Berichtigung.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Die Thatsache, dass die von V. Meyer<sup>1)</sup> resp. von V. Meyer und Soudborough<sup>2)</sup> erkannten Gesetzmässigkeiten bei der Bildung aromatischer Säuren bis jetzt so gut wie keine Ausnahme aufweisen, hat uns veranlasst, das von uns s. Z. beschriebene Product der Einwirkung von Alkohol und Salzsäure auf die Dinitroterephtalsäure<sup>3)</sup>  $COOH:NO_2:COOH:NO_2 = 1:3:4:5$  von Neuem darzustellen und zu untersuchen. Hierbei hat sich gezeigt, dass unsere frühere Angabe bezüglich der Zusammensetzung dieses Productes unrichtig ist, indem unter den beschriebenen Bedingungen nicht, wie wir mitgetheilt hatten, der Diäthyl-, sondern der Monoäthylester entsteht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 510.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1580. 3146.

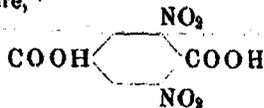
<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2983.

Der saure Ester löst sich leicht in Alkali und in Soda, färbt sich aber, im Gegensatz zu der unveränderten Säure, durch Zusatz von überschüssigem Alkali nicht roth. Die wässrige Lösung des Ester: zersetzt Silbercarbonat in der Wärme, wobei ein ziemlich leicht lösliches Silbersalz entsteht.

Die s. Z. veröffentlichte unrichtige Analyse des Esters erklärt sich dadurch, dass bei der Verbrennung ein Theil der entstehenden Stickoxyde trotz vorgelegter langer Kupfer- oder Silberspirale nicht vollständig zerlegt wird und in die Absorptionsapparate gelangt.

Ebenso wurden auch bei Anwendung von Perkin'scher Masse zu hohe Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff erhalten.

Wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, ordnet sich somit die *m*-Dinitroterephthalsäure,



dem allgemeinen Gesetz unter und verhält sich in der That so, wie man es nach der von V. Meyer aufgestellten Theorie erwarten musste.

## 20. F. Hoppe-Seyler: Ueber Umwandlungen des Chitins.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Die vor Kurzem mitgetheilten Bemerkungen über die Umwandlung des Chitins durch schmelzendes Kali sind insofern zu vervollständigen, als es sich ergeben hat, dass die Bildung des Chitosans neben Essigsäure und die Umwandlung des Chitosans durch Salzsäure in Essigsäure und Glycosamin vollständig entsprechen den von Schmiedeberg bezüglich der Structur des Chitins vor wenigen Jahren gelegentlich seiner vortrefflichen Untersuchungen über die Bestandtheile des Knorpels ausgesprochenen Ansichten. Das Chitosan, mit Sicherheit jetzt nur als Zwischenproduct des Abbaues vom Chitin bekannt, besitzt die Fähigkeit, mancherlei Verbindungen einzugehen, dabei eine nicht geringe Festigkeit seines Baues und ist durch Alkali aus seinen Verbindungen meist leicht wieder abzuscheiden.

Die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chitosan erhaltenen Körper sind von Chitin durchaus verschieden.

Unsere Untersuchungen über diese Körper, dem Abschluss nahe, werden in nächster Zeit in der Zeitschrift für physiologische Chemie veröffentlicht werden.

Strassburg, 12. Januar 1895.

21. Victor Meyer: Ueber die Diagnose der *o*-substituirten aromatischen Säuren durch die Jodosreaction.

(Eingegangen am 18. Januar.)

Wie von mir und meinen Schülern gezeigt worden ist, nehmen die *o*-Jodcarbonsäuren der aromatischen Reihe leicht ein Sauerstoffatom auf, während die *m*- und *p*-Verbindungen unter gleichen Bedingungen keine analoge Reaction zeigen. Der Werth dieser Thatsache zur raschen Diagnose von *o*-substituirten Säuren ist um so grösser, als durch Vermittlung der Diazoreaction die verschiedenartigst substituirtten Säuren leicht mit den Jodverbindungen verknüpft werden können und die Reaction daher auch zur Charakterisirung der übrigen *o*-substituirtten Säuren dient.

Willgerodt<sup>1)</sup> hat nun vor einiger Zeit die sehr interessante Beobachtung gemacht, dass unter bestimmten Bedingungen auch die *m*- und *p*-Jodbenzoesäure in Jodosverbindungen übergeführt werden und er kleidet seltsamerweise die Mittheilung dieses Ergebnisses in das Gewand einer erneuten Polemik, auf welche ich wiederum nicht eingehe. Zur Sache muss ich indess bemerken, dass der diagnostische Werth meiner Beobachtung durch die neuen Ermittlungen Willgerodt's in keiner Weise beeinflusst wird.

Die *o*-Jodbenzoesäure zeigt u. a. folgende Uebergänge zur *o*-Jodosbenzoesäure:

1. wenn man dieselbe in rauchender Salpetersäure löst,
2. wenn man sie mit übermangansaurem Kali und Schwefelsäure kocht,
3. wenn man ihr Jodidchlorid energisch mit Alkalien behandelt, z. B. mit einem Ueberschuss 10procentiger Natronlauge kocht, und die Lösung dann ansäuert.

Unter diesen Bedingungen geben die *m*- und *p*-Säure keine Jodosverbindungen. Durch Salpetersäure werden sie nitrirt, beim Kochen mit übermangansaurem Kali und Schwefelsäure theils ganz verbrannt, theils unverändert gelassen, ihre Jodidchloride werden bei der angegebenen Behandlung in die Jodbenzoesäuren zurückverwandelt.

Dies gänzlich verschiedene Verhalten der *o*-Säuren einerseits, der *m*- und *p*-Säuren andererseits hat mehrfach Untersuchungen im hiesigen Laboratorium veranlasst, welche die praktische Verwerthbarkeit der darauf begründeten Diagnose von Neuem bewährten. Um eine jodhaltige aromatische Säure als Orthoverbindung zu charakterisiren genügt es, dieselbe in der angegebenen Art zu behandeln, die erhaltene Säure abzufiltriren, gut auszuwaschen, ihre Activität gegen Jodkalium-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2326.

lösung zu constatiren und quantitativ zu verfolgen. Diese Versuche ergaben zuweilen neue Aufschlüsse über die Natur gewisser Säuren, wie z. B. das Folgende beweist:

In der Literatur ist eine Säure beschrieben, welcher die Formel

einer Jodisophtalsäure:  $\text{J} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$  beigelegt wird. Da dieselbe

bei Annahme dieser Structur nach den obigen Methoden eine Jodoso-Verbindung geben sollte, veranlasste ich Hrn. Grahl, dieselbe darzustellen und zu oxydiren. Zu unserer Ueberraschung lieferte sie keine Jodoso-Verbindung.

Wir schlossen daraus, dass ihre Formel nicht richtig sein könne, und bei der näheren Untersuchung fand denn auch Hr. Grahl, dass sie nicht die angenommene Zusammensetzung hat, sondern vielmehr

eine Jod-*m*-Toluylsäure der Formel  $\text{J} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$  ist. Durch

weitere Oxydation wurde diese nun in eine Jodisophtalsäure übergeführt, welche die oben angegebene Constitution wirklich besitzt und dementsprechend auch mit der grössten Leichtigkeit durch Oxydation in eine active Säure übergeführt werden konnte.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

## 22. Albert Grahl: Ueber Jod- und Jodosoisophtalsäure.

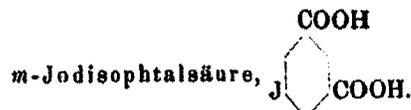
(Eingegangen am 18. Januar.)

Die Untersuchung von Abbe über Jod- und Jodosoterephtalsäure hatten die Gesetzmässigkeit der Jodosobildung in solchen Verbindungen, die das Jod in benachbarter Stellung zum Carboxyl enthalten, wieder bestätigt und es lag mir auf Veranlassung von Hrn. Prof. Victor Meyer ob, zu prüfen, wie sich solche Jodisophtalsäuren verhalten werden, von welchen die eine Jod neben Carboxyl enthält, die andere nicht.

Eine das Jod vermeintlich in Orthostellung enthaltende Jodisophtalsäure ist bereits von Klingel<sup>1)</sup> und von Hammerich<sup>2)</sup> beschrieben, dagegen war die isomere Jodisophtalsäure, die ich bezüglich der Stellung des Jodatoms zur Carboxylgruppe als *m*-Jodisophtalsäure bezeichnen will, noch nicht dargestellt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2701.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 1634.

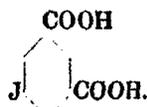


Zur Darstellung der *m*-Jodisophtalsäure ging ich von der 1, 3, 5-Nitroisophtalsäure Fittig's aus. Dieselbe wurde durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in die entsprechende Amidosäure verwandelt.

10 g dieser Säure wurden alsdann in 200 g salzsäurehaltigem Wasser gelöst, mit 10 pCt. Natriumnitritlösung diazotirt und darauf allmählich eine Lösung von 30 g Jodkalium in 75 g Wasser hinzugefügt. Der entstehende röthlich-gelbe Niederschlag wurde durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade noch vermehrt, dann abgesogen und getrocknet. Die so erhaltene rohe Säure wurde durch mehrestündiges Kochen ihrer wässrigen Lösung mit Thierkohle gereinigt. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich die Säure beim Erkalten in mikroskopischen glänzenden Nadelchen ab. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig, der bis zur beginnenden Trübung mit heissem Wasser versetzt wurde, zeigte die Säure einen scharfen Schmelzpunkt von 288—289°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer löslich dagegen in heissem Wasser und fast unlöslich in kaltem Wasser.

Analyse: Ber. Procente: J 43.49.  
Gef.     »     » 43.04.

Der Säure kommt nach ihrer Darstellung, Ersatz der Amidogruppe durch Jod, die folgende Constitution zu:



Das neutrale Silbersalz wurde durch Fällen des Ammoniumsalzes der Säure mit Silbernitrat erhalten und bildet einen amorphen Niederschlag.

Analyse: Ber. Procente: Ag 42.68.  
Gef.     »     » 42.35.

#### Oxyation der *m*-Jodisophtalsäure mit übermangansaurem Kali.

0.5 g der Säure wurde mit 15 ccm einer 2.5procentigen Kaliumpermanganatlösung und 2 ccm einer 10procentigen Schwefelsäurelösung aufgekocht, darauf mit 15 ccm heissem Wasser versetzt und nochmals zum Sieden erhitzt.

Die nach dem Erkalten der vom abgeschiedenen Braunstein abfiltrirten Lösung sich ausscheidende kleine Menge eines weissen Niederschlages wurde abfiltrirt, ausgewaschen und mit Jodkaliumlösung ver-

setzt. Es trat keine Abscheidung von Jod ein; der Schmelzpunkt der wiedergewonnenen Säure war der der Jodisophtalsäure. Der grösste Theil der Säure war mithin verbrannt, eine kleine Menge war unverändert zurückerhalten worden.

#### Einwirkung von Salpetersäure.

2 g Jodisophtalsäure wurden in 20 ccm rauchender, heisser Salpetersäure gelöst und die Lösung in Eiswasser gegossen. Der abfiltrirte Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen. Er wirkte auf Jodkalium nicht ein. Es lag also die gewünschte Jodosoverbindung nicht vor, wohl aber, wie die Stickstoffbestimmung ergab, eine

#### Nitrojodisophtalsäure.

Analyse: Ber. Procente: N 4.15.  
Gef. » » 4.01.

Die Säure krystallisirt aus heissem Eisessig, den man bis zu beginnender Trübung mit Wasser versetzt, in feinen, gelblichen Nadeln.

#### Das Jodidchlorid der Jodisophtalsäure

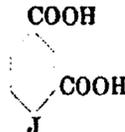
bildet sich beim Uebergiessen der Säure mit Chloroform und Einleiten von trockenem Chlor. Die Säure geht bald in Lösung und das gebildete Jodidchlorid bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in der Kälte als gelbe, amorphe Masse zurück. Dieselbe zersetzt sich nach kurzer Zeit.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.56.  
Gef. » » 18.73.

Um nun das gebildete Jodidchlorid auf seine Fähigkeit, Jodosäure zu bilden, zu untersuchen, verrieb ich ca. 0.5 g desselben mit concentrirter, chemisch reiner Natronlösung, liess dasselbe einige Stunden mit derselben stehen und erwärmte zum Schluss. Nach dem Erkalten säuerte ich die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und erhielt einen weissen Niederschlag, der nach dem Abfiltriren und tüchtigen Auswaschen auf Jodkalium weder in der Kälte noch in der Wärme einwirkte. Der Niederschlag erwies sich als reine *m*-Jodisophtalsäure.

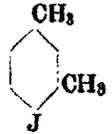
#### *o*-Jodisophtalsäure.

Klingel [diese Berichte 18, 2701] beschreibt eine Jodisophtalsäure, der er die Formel

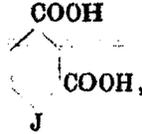


zuschreibt [S. 2704 seiner Abhandlung]. Die Säure soll bei 203—204° schmelzen.

Eine Säure von angeblich der gleichen Constitution erhielt Hammerich [diese Berichte 28, 1634] durch Oxydation des Jod-*m*-xylole der Formel:

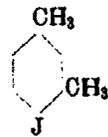


Dieselbe soll bei 215° unter Bräunung schmelzen. Beide Angaben müssen vollkommen irrthümlich sein. Die Klingel'sche Säure habe ich nicht untersucht, wohl aber diejenige Hammerich's, welche sich als eine Jod-*m*-toluylsäure erwies. Der Schmelzpunkt der Jodisophthalsäure,



die ich dann darstellte, liegt bei weitem höher, nämlich bei 285—286°.

Hammerich<sup>1)</sup> beschreibt in seiner vorher citirten Abhandlung eine Jodisophthalsäure, die er durch Oxydation des Jodxylole,



mit verdünnter Salpetersäure (1:4) erhielt. Ich versuchte diese für meine Versuche nöthige Jodisophthalsäure nach dem von Hammerich eingeschlagenen Verfahren darzustellen. Es stellte sich jedoch heraus, dass das Jodxylole von der verdünnten Salpetersäure auch nach mehrtägigem Kochen kaum angegriffen wurde. Erst als die Concentration der Salpetersäure verstärkt wurde, gelang es, eine Oxydation herbeizuführen. Kocht man 10 g Jodxylole mit einer Mischung von 350 g concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) und 700 g Wasser ca. 36 Stunden unter Rückfluss, so erhält man ca. 5 g einer festen Säure, welche durch Auflösen in Soda und Ausfällen mit Säure gereinigt wurde. Ich versuchte, die rohe Säure in ihr Jodidchlorid überzuführen und erhielt aus dem letzteren durch Verseifen mit einem Ueberschuss von concentrirtem Alkali eine Säure, die nur ganz schwach auf Jodkaliumlösung reagirte.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3 \cdot (COOH)_2JO$ .

Procente: act. 0 5.13.

Gef. » » » 0.78.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1634.

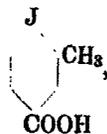
Dieser Umstand legte den Gedanken nahe, dass in der von Hammerich beschriebenen Säure gar keine *o*-Jodisophtalsäure vorliege, da letztere nach den bisher gemachten Beobachtungen befähigt sein musste, unter den angegebenen Bedingungen in eine Jodosäure überzugehen.

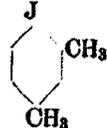
Ich überzeugte mich dann auch bald, dass die erhaltene Säure ein Gemisch von *p*-Jod-*m*-toluylsäure und wenig *o*-Jodisophtalsäure darstellt, dass also die Oxydation sich zum grössten Theil nur auf die eine Methylgruppe des *o*-Jodxyls erstreckt habe.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3(CH_3)COOH \cdot J$ : Procente: J 48.48.  
 » »  $C_6H_3(COOH)_2 \cdot J$ : » » 43.49.  
 Gef. » » 46.85.

Der von Hammerich für die *o*-Jodisophtalsäure gefundene Schmelzpunkt  $215^\circ$  stimmt also auch vollkommen überein mit demjenigen der reinen *p*-Jod-*m*-toluylsäure, die ich später durch Verseifen des Methylsters erhielt.

Die *p*-Jod-*m*-toluylsäure schmilzt bei  $214-215^\circ$  und krystallisirt aus mit etwas Wasser verdünntem Eisessig. Sie besitzt die Constitution:



da sie einerseits aus dem Jodxylol  entsteht, andererseits

nach ihrem Verhalten das Jod nicht neben dem Carboxyl enthält.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3CH_3 \cdot COOH \cdot J$ .  
 Procente: J 48.49.  
 Gef. » » 47.93.

Das Silbersalz der Jodtoluylsäure wird durch Fällen des Ammoniaksalzes der Säure mit Silbernitrat erhalten. Es bildet eine weisse amorphe Masse.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3(CH_3)J \cdot COO Ag$ .  
 Procente: Ag 29.26.  
 Gef. » » 28.84.

Das Baryumsalz der Säure krystallisirt aus siedendem Wasser und bildet farblose Krystalle.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_3(CH_3)JCOO)_2 Ba$ .  
 Procente: Ba 20.78.  
 Gef. » » 20.75.

Das Jodidchlorid bleibt als amorphe gelbe Masse beim Verdunsten der mit Chlorgas gesättigten Chloroformlösung der Säure zurück. Es zersetzt sich leicht.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5(CH_2)COOHJCl_2$ .  
 Procente: Cl 21.32.  
 Gef. » » 20.61.

Die weitere Oxydation der *p*-Jod-*m*-toluylsäure mittels Permanganat führte nun zu der gewünschten *o*-Jodisophtalsäure.

#### *o*-Jodisophtalsäure.

10 g reiner *p*-Jod-*m*-toluylsäure wurden in Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 15 g Kaliumpermanganat in 1300 g Wasser 5—6 Stunden unter Rückfluss gekocht.

Aus der vom Braunstein abfiltrirten Lösung schied sich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Säure als amorphe Masse aus. Rein wurde dieselbe durch Verseifen ihres Dimethylesters erhalten und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 285 — 286°. Sie ist kaum löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem Wasser und leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5(COOH)_2J$ .  
 Procente: J 43.99.  
 Gef. » » 43.12.

Das neutrale Silbersalz der Säure bildet einen weissen, amorphen Niederschlag.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5(COOAg)_2J$ .  
 Procente: Ag 42.69.  
 Gef. » » 42.18.

#### Jodosisophtalsäure.

10 g gepulverte Jodisophtalsäure wurden unter Eiskühlung in 100 g rauchende Salpetersäure eingetragen und die Lösung mit Eiswasser zersetzt. Die abgeschiedene Säure wird aus viel heissem Wasser umkrystallisirt. Sie bildet farblose, glänzende Nadeln, die bei 269° unter Zersetzung schmelzen. In der Kälte wirkt die Säure lebhaft auf Jodkalium ein.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5(COOH)_2JO$ .  
 Procente: activ. Sauerstoff: 5.19.  
 Gef. » » » 5.05.  
 Ber. Procente: J 41.23.  
 Gef. » » » 40.89.

#### Das saure Natronsalz der Jodosisophtalsäure.

Um dasselbe zu erhalten, versetzte ich seine Natronlösung mit einem Ueberschuss von Jodosäure und filtrirte dann von der ungelöst gebliebenen Säure ab. Das Salz scheidet sich beim Eindampfen

aus der concentrirten Lösung in gelblichen Blättchen ab. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. Procents: H<sub>2</sub>O 5.17.

Gef. » » 4.83.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab:

Analyse: Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COOH)(COONa)J.

Procents: Na 6.97.

Gef. » » 6.60.

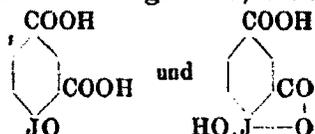
Das saure Silbersalz wird aus der Lösung des Natronsalzes durch Fällen mit Silbernitrat als gelbe, amorphe Masse erhalten. Beim Erhitzen verpufft es.

Analyse: Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COOH)(COOAg)JO.

Procents: Ag 26.02.

Gef. » » 25.01.

Die Säure verhält sich daher ganz entsprechend der Jodoso-terephthalsäure sowie der *o*-Jodosobenzoësäure vorwiegend als eine einbasische Säure. Wie die *o*-Jodososäuren im Allgemeinen, dürfte

sie durch die (tautomeren) Formeln  und

auszudrücken sein.

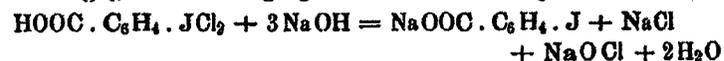
Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

### 28. A. C. Langmuir: Ueber jodirte und jodosirte Benzolsulfosäuren.

(Eingegangen am 18. Januar.)

Victor Meyer und seine Mitarbeiter haben gezeigt, dass nur diejenigen jodirten Benzoësäuren, Toluylsäuren, Phtalsäuren etc., welche Jod in Orthostellung zum Carboxyl enthalten, die Fähigkeit besitzen, durch Oxydation oder beim Kochen ihrer Jodidchloride mit überschüssigem Alkali Jodoso-Körper zu bilden.

Während die *o*-Säuren Jodososäuren geben, bleiben die *m*- und *p*-Säuren bei der Oxydation zum Theil unverändert, während ein anderer Theil ganz verbrannt wird. Ihre Jodidchloride reagiren unter den angegebenen Bedingungen nach der Gleichung



unter Bildung von unterchloriger Säure und Rückbildung der aromatischen Jodsäure.

Seither hat Willgerodt gezeigt, dass auch die *m*- und *p*-Jodcarbonsäuren unter bestimmten, von den obigen abweichenden Bedingungen in Jodosverbindungen übergeführt werden können. Diese Beobachtung war noch nicht bekannt, als die nachstehende Arbeit beendet wurde, welche schon seit längerer Zeit abgeschlossen ist. Es konnte daher im experimentellen Theile darauf keine Rücksicht genommen werden.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Victor Meyer habe ich untersucht, ob die drei Jodbenzolsulfosäuren sich bei der Jodosreaction ebenfalls in der oben geschilderten Weise unterscheiden.

Es ist klar, dass in dieser Richtung viel grössere Schwierigkeiten zu erwarten waren, als in der auf dem Gebiete der Carbonsäuren. Die letzteren sind schwer in kaltem Wasser löslich und lassen sich leicht reinigen durch Krystallisation aus heissem Wasser. Dagegen sind die Sulfosäuren und besonders diejenigen, welche hier in Betracht kommen, sehr leicht in Wasser löslich, und daraus nicht krystallisirbar. Vor allem aber ist die hier am meisten interessirende *o*-Nitrobenzolsulfosäure so schwierig in grösserer Menge darzustellen, dass die Gewinnung einer genügenden Menge derselben ein durch Monate fortgesetztes Umkrystallisiren erfordert.

Zunächst handelte es sich darum, die *o*- und *p*-Jodbenzolsulfosäuren sowohl, als die bisher unbekanntenen *m*-Jodbenzolsulfosäuren darzustellen und diese auf ihre Ueberführbarkeit in Jodosverbindungen zu prüfen.

#### Darstellung der *p*-Jodbenzolsulfosäure.

Ich habe die Methode von W. Körner und E. Paternò gebraucht. Dieselbe lässt sich sehr erleichtern durch die Anwendung des bekannten Verfahrens zur Isolirung der Sulfosäuren, welches von Gattermann<sup>1)</sup> in der letzten Zeit genauer untersucht worden ist. Dieses Verfahren besteht bekanntlich darin, dass man die Sulfosäuren aus dem mit Wasser verdünnten Sulfirungsgemisch als Natronsalz durch Sättigung mit geeigneten Salzen ausfällt. Um einige Beispiele für die Anwendbarkeit und Nützlichkeit dieses Verfahrens zu geben, will ich im Folgenden mehrere von mir ausgeführte Darstellungen etwas genauer beschreiben.

Jodbenzol wurde mit vier Theilen einer Mischung gleicher Theile rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure im Wasserbad erhitzt, bis eine Probe sich vollkommen klar im Wasser auflöste. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, von einer kleinen Menge Dijodsulfobenzid abfiltrirt und dann unter häufigem Umschütteln in 3—4 Theile kalte gesättigte Kochsalz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24a, 2121.

lösung eingegossen. Nach kurzer Zeit schied sich das Natriumsalz in schönen, weissen Blättchen aus, welche an der Saugpumpe abfiltrirt, darauf mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und auf dem Thonteller getrocknet wurden. Nach vollständigem Trocknen bei  $110^{\circ}$  wurde das Natriumsalz sofort zur Darstellung des Sulfochlorids angewendet.

Versuch, *p*-Jodbenzolsulfosäure in eine Jodososäure überzuführen.

Am zweckmässigsten war es, zur Ueberführung in die Jodidchloride und Jodosoverbindungen nicht von den freien Säuren selbst — welche in Wasser zu leicht löslich sind und eine Trennung der Jodosoverbindungen von den Chlorometallen und unterchlorigsauren Salzen sehr schwierig machen — sondern vielmehr von den Sulfochloriden auszugehen.

Das Natriumsalz der *p*-Jodbenzolsulfosäure liefert mit Phosphor-pentachlorid ein Sulfochlorid vom Schmelzpunkt  $84^{\circ}$ , welcher mit dem von Körner und Paternò angegebenen übereinstimmt.

Ich löste das Sulfochlorid in Chloroform auf und leitete in diese Lösung einen raschen Strom trockenes Chlorgas. Nach 5—10 Minuten schied sich das Jodidchlorid in reichlicher Menge ab. Dasselbe wurde rasch abfiltrirt, mit Chloroform ausgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und sofort analysirt, indem ich das gewogene Jodidchlorid mit einem Ueberschuss von Jodkaliumlösung im Wasserbad erhitze.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4 \cdot SO_2Cl \cdot JCl_2$ .

Procente actives Cl: 19.00.

Gef. » » » 18.93.

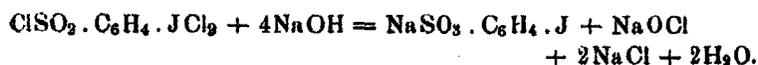
Der Rückstand nach der Jodkaliumbehandlung schmolz bei  $84^{\circ}$  und erwies sich als das ursprüngliche Sulfochlorid.

Das Jodidchlorid der *p*-Jodbenzolsulfosäure ist eine schöne, hellgelbe, krystallinische Substanz, welche bei  $87-90^{\circ}$  unter Schäumen schmilzt. Es wirkt lebhaft auf Jodkalium ein, sehr rasch in der Hitze. Es ist ziemlich unbeständig. Beim Oeffnen des Gefässes, in welchem dasselbe aufbewahrt wird, ist immer ein Geruch nach Chlor wahrzunehmen. Mit Wasser gekocht verliert es Chlor und das Sulfochlorid wird zurückgebildet.

Das frisch dargestellte Jodidchlorid wurde mit einem Ueberschusse 10 proc. chemisch reiner Kalilauge verrieben. Es löst sich bald zu einer vollkommen klaren, schwach gelb gefärbten Lauge mit einem starken Geruch nach Unterchlorigersäure. Die gebildete Sulfosäure war isolirbar dank der Eigenschaft der Natriumsalze von Sulfosäuren, in stark concentrirter Natron- oder Kalilauge unlöslich zu sein. Die Lösung wurde also mit Stückchen von festem Aetznatron versetzt. Nach dem Erkalten schied sich ein weisser Nieder-

schlag in beträchtlicher Menge aus. Derselbe wurde über Asbest filtrirt und auf dem Thonteller getrocknet. Das getrocknete Salz erwies sich gegen Jodkalium ganz inactiv und war in allen seinen Eigenschaften mit dem *p*-Jodbenzolsulfosauren Natrium identisch.

Beim Behandeln mit Natron giebt das Jodidchlorid die Salze der Unterchlorigensäure, Salzsäure und *p*-Jodbenzolsulfosäure nach folgender Gleichung:



#### Darstellung der *m*-Jodbenzolsulfosäure.

Metasulfanilsäure wurde zuerst nach der Methode von R. Schmitt<sup>1)</sup> mit einigen Abweichungen dargestellt. Nitrobenzol wurde mit 6 Theilen rauchender Schwefelsäure im Wasserbad erhitzt bis zur Vollendung der Reaction. Die Lösung wurde mit Eis versetzt und darauf durch Eintragen von festem kohlen-sauren Ammoniak gesättigt. Nach kurzer Zeit schied sich das Ammoniumsalz der *m*-Nitrosulfosäure in reichlicher Menge aus. Dasselbe wurde abfiltrirt und mit gesättigter Salmiaklösung gewaschen. Das Ammoniumsalz wurde nun im Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt und mit Schwefelwasserstoff zu Metasulfanilsäure reducirt. Nach der Entfärbung mit Thierkohle und Ansäuern mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure erhält man in kurzer Zeit die *m*-Sulfanilsäure rein.

Die Metasulfanilsäure wurde in einem kleinen Ueberschuss Natronlauge heiss gelöst und nach dem Erkalten mit der theoretischen Menge Natriumnitrit versetzt. Die Mischung wurde jetzt in einen Ueberschuss eiskalter verdünnter Schwefelsäure langsam unter häufigem Umschütteln eingegossen. Die gebildete Diazobenzolsulfosäure scheidet sich hierbei wegen ihrer leichten Löslichkeit nicht aus. Darauf wurde eine Lösung von Jodkalium zugegeben, wobei eine lebhafte Stickstoffentwicklung eintrat. Zur Beendigung der Reaction wurde die Lösung noch einige Zeit gekocht und darauf abgedampft. Die kleine Menge von noch vorhandenem Jod wurde mit schwefliger Säure entfernt und die *m*-Jodbenzolsulfosäure durch Aussalzen mit Kochsalz in üblicher Weise gefällt. Nach dem Waschen mit Kochsalzlösung und Trocknen auf dem Thonteller wurde das Natronsalz aus heissem Wasser krystallisirt, als farblose, glänzende Blättchen.

Analysen: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J} \cdot \text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  5.55, Na 7.10.  
Gef » » 5.35, » 7.06.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 120, 164.

Das *m*-Jodbenzolsulfochlorid, aus dem bei 110° trockenen Natronsalz durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid erhalten, ist im warmen Zimmer ein farbloses Oel.

Es erstarrt in einer Kältemischung zu einer Krystallmasse, welche aus langen Prismen besteht, die bei 23° schmelzen.

#### Das Sulfamid,

aus dem Sulfochlorid durch Erwärmen mit concentrirtem Ammoniak erhalten, krystallisirt aus heissem Wasser in langen weissen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 152°. Aus verdünnter Lösung krystallisirt es in Blättchen; es ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4 \cdot J \cdot SO_2 \cdot NH_2$ .

Procente: N 4.94.

Gef. » » 4.92.

#### Versuch zur Ueberführung der *m*-Jodbenzolsulfosäure in die Jodososäure.

Das Jodidchlorid lässt sich ebenso darstellen und analysiren wie bei der *p*-Säure genauer angegeben ist. Es schmilzt bei 87° unter Schäumen und hinterlässt ein Sulfochlorid, welches in einer Kältemischung erstarrt. Die Eigenschaften des Jodidchlorides sind ungefähr dieselben, wie die der *p*-Verbindung.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4 \cdot SO_2Cl \cdot JCl_2$ .

Procente: Cl 19.00.

Gef. » » 18.62.

Das Jodidchlorid löst sich leicht in 10procentiger Natronlauge, aus welcher durch Sättigung mit festem Aetznatron ein weisser Niederschlag fällbar ist. Nach dem Filtriren und Trocknen zeigte er sich als inactiv. Aus Wasser krystallisirte der Niederschlag in Blättchen, welche genau wie das oben beschriebene Natronsalz ausahen. Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes gab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für  $C_6H_4 \cdot J \cdot SO_2Na$ .

Procente: Na 7.51.

Gef. » » 7.38.

Der Niederschlag erwies sich also als das Natronsalz der *m*-Jodbenzolsulfosäure. Die Reaction verläuft demnach ganz wie in der *p*-Reihe.

#### Darstellung der *o*-Jodosobenzolsulfosäure.

*o*-Amidobenzolsulfosäure, das Ausgangsmaterial für *o*-Jodbenzolsulfosäure, lässt sich nach den Angaben von Bahlmann<sup>1)</sup> darstellen. Das Verfahren ist aber mit ausserordentlichen Schwierigkeiten ver-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 186, 307.

bunden. Bei Anwendung von mehreren Kilogramm Benzol habe ich nach wochenlanger Arbeit nur einige Gramm ganz reiner *o*-Amidobenzolsulfosäure bekommen.

Dieselbe wurde mit Wasser zu einem dicken Brei zerrieben und darauf unter Kühlung mit einem raschen Strom sog. salpetriger Säure behandelt, bis sich eine Probe vollkommen klar in Wasser löste. Nun wurde der Diazokörper abfiltrirt und noch feucht in rauchende Jodwasserstoffsäure in kleinen Mengen eingetragen. Nach jedem Zusatz trat eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Darauf wurde die Lösung aufgeköcht und zur Entfernung des Ueberschusses von Jodwasserstoff und Jod abgedampft. Das noch vorhandene Jod wurde mit schwefliger Säure entfernt und das Natriumsalz der *o*-Jodbenzolsulfosäure durch Eingiessen in gesättigte Kochsalzlösung abgeschieden. Das gebildete Natronsalz wurde bei 110° getrocknet und mit dem gleichen Gewichte Phosphorpentachlorid verrieben. Das so erhaltene Sulfochlorid krystallisirte aus Aether in weissen langen Prismen vom Schmelzpunkt 51°, welcher mit dem von Bahlmann angegebenen Schmelzpunkt genau übereinstimmt.

Das Sulfochlorid löst sich leicht in Chloroform auf, nimmt aber Chlor nur allmählich auf. Um eine gute Ausbeute zu bekommen, ist es daher erforderlich, die Lösung eine ganze Stunde mit Chlor zu behandeln. Trotzdem bleibt immer noch etwas unverändertes Sulfochlorid zurück. Das Jodidchlorid wurde rasch abfiltrirt, mit Chloroform ausgewaschen, rasch getrocknet und analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4 \cdot SO_2Cl \cdot JCl_2$ .

Procente: Cl 19.00.

Gef. » » 18.68.

Das Jodidchlorid ist ein hellgelbes, aus kleinen Rhomboëdern bestehendes Pulver, welches bald sein glänzendes Aussehen verliert. Es ist unbeständiger als die Jodidchloride der *m*- und *p*-Reihe. Es schmilzt unter Schäumen bei 65–67°.

Das frisch dargestellte Jodidchlorid wurde mit einem Ueberschuss von 10procentiger Natronlauge in Lösung gebracht. Die klare, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wurde nun mit festem Aetznatron gesättigt.

Nach dem Erkalten schied sich ein dicker amorpher Niederschlag aus, welcher durch Asbest filtrirt und auf dem Thonteller getrocknet wurde.

Das so erhaltene Salz besass eine schwach gelbe Farbe und wirkte stark auf angesäuerte Jodkaliumlösung ein. Um es chlorfrei zu erhalten, wurde die Substanz wieder in Wasser gelöst, in welchem sie sehr leicht löslich ist und mit festem, chemisch reinen Natron gefällt. Nach dem Abfiltriren wurde es auf dem Thonteller in dünneren Schichten ausgebreitet und noch feucht mit Kohlensäure behandelt.

Um den Jodosokörper vom kohlensauren Natron zu trennen, wurde das trockene, fein zerriebene Pulver mit absolutem Alkohol extrahirt. Das unlösliche kohlensaure Natron wurde abfiltrirt. Die schwach gelb gefärbte alkoholische Lösung wurde nun mit zwei Volumen trockenem reinen Aether verdünnt. Darauf schied sich in kurzer Zeit ein vollkommen weisser, flockiger, amorpher Niederschlag aus. Nach einiger Zeit, besonders durch Umrühren, verwandelt sich diese flockige Substanz in einen gelben, schweren Körper, welcher schnell zu Boden sinkt. Dieser bildet nach dem Waschen mit Aether und dem Trocknen ein amorphes, schwach gelbliches Pulver.

Auf Zusatz von sehr viel Aether scheidet sich aus der Mutterlauge ein in glänzenden Blättchen krystallisirender Körper aus, welcher nicht auf Jodkalium wirkte und sich als das Natriumsalz der *o*-Jodbenzolsulfosäure erwies.

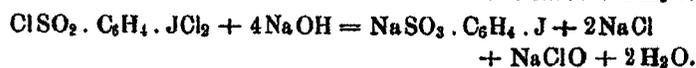
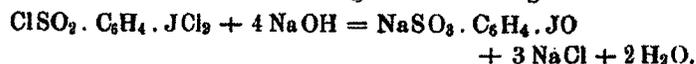
Der erhaltene Jodosokörper ist chlorfrei und wirkt stark auf angesäuerte Jodkaliumlösung ein. Er ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich und lässt sich nicht aus denselben krystallisiren. Er ist ein schwach gelb gefärbtes, amorphes Pulver ohne Geruch. Mit Phosphorpentachlorid behandelt, liefert es kein Jodososulfochlorid, sondern *o*-Jodbenzolsulfochlorid vom Schmelzpunkt 51°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4JO \cdot SO_2Na$ .

Procente: Activer O 4.96, Na 7.14.

Gef. » » 4.84, » 6.92.

Die Reaction verläuft nach folgenden Gleichungen:



Das Ergebniss dieser Untersuchung ist also, dass sich die 3 Jodbenzolsulfosäuren genau so verhalten, wie nach den Versuchen von V. Meyer und seinen Mitarbeitern die 3 Jodbenzoësäuren.

Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass die Benzolsulfochloride zu Thiophenolen durch Kochen mit concentrirter Jodkaliumlösung reducirt werden. Benzolsulfochlorid mit concentrirter Jodkaliumlösung gekocht scheidet Jod in reichlicher Menge aus und ein starker Geruch nach Thiophenol ist wahrzunehmen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

24. John Mo. Crae: Ueber die Jodoniumbasen aus *p*-Jodtoluol.

(Eingegangen am 18. Januar.)

Wie C. Hartmann und V. Meyer<sup>1)</sup> gezeigt haben, lassen sich einerseits aus Jodosobenzol und Silberoxyd, andererseits durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodosobenzol zwei Reihen merkwürdiger Basen gewinnen, welche von ihren Entdeckern mit dem Namen Jodoniumbasen belegt wurden.

Ich hatte auf Veranlassung von Prof. Victor Meyer die Bildung dieser Basen auch in der Reihe des *p*-Jodtoluols verfolgt und gefunden, dass dieselben in Bezug auf Bildungsweise, Eigenschaften und Zersetzungen in jeder Hinsicht sich wie die Körper der Phenylreihe verhalten. Ich lasse die Beschreibung der erhaltenen Körper folgen.

I. Die Base  $(C_6H_4CH_3)_2J.OH$  ist nur in wässriger Lösung bekannt.

Das Jodid der Base bildet einen weissen, sich am Lichte gelb färbenden Niederschlag; es schmilzt bei 146°.

Analyse: Ber. für  $(CH_3.C_6H_4)_2J.J.$   
 Procente: J 58.25.  
 Gef. " " 58.38.

Das Chlorid der Base bildet einen weissen krystallinischen Niederschlag und krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 178°.

Analyse: Ber. für  $(CH_3.C_6H_4)_2J.Cl.$   
 Procente: Cl 10.3.  
 Gef. " " 10.16.

Das Bromid der Base krystallisirt aus Wasser in dicken Nadeln die bei 178° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(CH_3.C_6H_4)_2J.Br.$   
 Procente: Br 20.59.  
 Gef. " " 20.41.

Das Pyrochromat krystallisirt aus heissem Wasser in schönen rothgelben Blättchen, die beim Erhitzen verpuffen.

Analyse: Ber. für  $[(CH_3.C_6H_4)_2 = J]Cr_2O_7.$   
 Procente: Cr 12.47.  
 Gef. " " 12.34.

Das Nitrat ist in Wasser leicht löslich. Es krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 139°.

Analyse: Ber. für  $(CH_3.C_6H_4)_2J.NO_3.$   
 Procente: N 3.77.  
 Gef. " " 3.95.

Das Perjodid stellt dunkelrothe, lebhaft glänzende Nadeln dar und schmilzt bei 156°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 426, 502 und 1592.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J} \cdot \text{J} + \text{J}_2$ .  
 Procente: J 73.60.  
 Gef. » » 73.24.

Das Verhalten der Base gegen gelbes Schwefelammonium und gegen neutrales Natriumsulfid zeigt die merkwürdige, in der Phenylreihe genau beschriebene Erscheinung in genau der gleichen Weise, sodass es genügt, auf das s. Z. Mitgetheilte zu verweisen. Das Sulfid zerfällt in 2 Moleküle Jodtoluol und ein Molekül *p*-Ditolylsulfid:



Beide Zersetzungsproducte wurden in reinem Zustande isolirt.

#### Doppelsalze

werden in derselben Weise wie in der Phenylreihe erhalten:

Das Quecksilberchloriddoppelsalz krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 179°.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J} \cdot \text{CHgCl}_2$ .  
 Procente: Hg 32.49.  
 Gef. » » 32.92.

Das Goldchloriddoppelsalz krystallisirt ebenfalls aus heissem Wasser in Blättchen, die bei 126° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J} \cdot \text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$ .  
 Procente: Au 30.34.  
 Gef. » » 30.30.

Das Platinchloriddoppelsalz bildet gelbrothe Blättchen und schmilzt unter Zersetzung bei 176°.

Analyse: Ber. für  $[(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{JCl}]_2$ .  
 Procente: Pt 18.92.  
 Gef. » » 18.73.

Das Quecksilberchlorid-Doppelsalz des Bromhydrates der Base krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln vom Schmp. 189°.

Analyse: Ber. für  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J} \cdot \text{Br} \cdot \text{HgCl}_2$ .  
 Procente: Hg 30.30.  
 Gef. » » 30.59.

Die oben beschriebene Base tritt in geringerer Menge auch bei der Darstellung des Jodoso- und Jodotoluols auf.

II. Die Base  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 > \text{J} \cdot \text{OH}$  ist nur in wässriger Lösung.

Das Jodid besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Es schmilzt unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4) \cdot (\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4) \cdot \text{J} \cdot \text{J}$ .  
 Procente: C 29.87, H 2.31, J 67.79.  
 Gef. » » 30.33, » 3.33, » 67.63.

Das Chlorid ist in heissem Wasser löslich und scheidet sich als weisses Pulver aus. Es schmilzt bei 165.5°.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{J})\text{J}\cdot\text{Cl}$ .

Procente: Cl 7.54.

Gef. » » 7.79.

Das Bromid bildet ein amorphes, in heissem Wasser lösliches Pulver vom Schmp. 163°.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{J})\text{J}\cdot\text{Br}$ .

Procente: Br 15.53.

Gef. » » 15.88.

Das Pyrochromat schmilzt bei 154° und verharzt sehr bald.

Berechnet für  $[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{J})_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ .

Procente: Cr 9.65.

Gef. » » 9.95.

Das Quecksilberdoppelsalz des Chlorhydrates der Base krystallisiert aus heissem Wasser in kleinen Tafeln. Es schmilzt bei 149° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{J})\text{JCl}\cdot\text{HgCl}_2$ .

Procente: Hg 26.97.

Gef. » » 27.54.

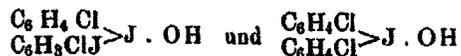
Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.



25. L. W. Wilkinson: Ueber die Jodoniumbasen aus *p*-Chlorjodbenzol.

(Eingegangen am 18. Januar.)

Auf Veranlassung von Hrn. Professor V. Meyer habe ich das *p*-Chlorjodbenzol in die zugehörigen Jodoniumbasen:



umgewandelt, analog den Arbeiten, welche Chr. Hartmann und V. Meyer mit Jodbenzol, Mac Crae mit *p*-Jodtoluol ausführten.

Die Untersuchung nahm im Grossen und Ganzen den gleichen Verlauf wie die der genannten Forscher; nur wird, wenn man *p*-Chlorjodbenzol in Schwefelsäure löst und die Lösung mit Jodkalium fällt, ein Jodid erhalten, welches einen Ueberschuss von Jod enthält, und sich als ein Gemenge des normalen Jodides mit wechselnden Mengen Perjodid erweist. Um dies zu vermeiden, ist bei der Fällung ein Ueberschuss von schwefliger Säure zuzusetzen. Das erhaltene Jodid wird mit Silberoxyd entjodet, und aus der alkalischen Lösung das reine Jodid und die übrigen Salze gefällt.

Ich gebe im Folgenden ganz kurz die Beschreibung der erhaltenen Körper:

I. Die Base,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{JC}_6\text{H}_3\text{Cl} \end{matrix} > \text{J} \cdot \text{OH}$ ,

ist nur in wässriger Lösung bekannt und bildet eine alkalisch reagierende Lösung.

Das Jodid der Basen bildet weisse Krystalle, welche sich an der Luft leicht gelb färben; sie sind in kochendem Alkohol löslich und schmelzen bei  $133^\circ$  unter Zersetzung.

Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{J}_3$ . Halogensilber 0.2356 g<sup>1)</sup>.  
Gef. » » » 0.2320 g.

Das Chlorid der Base krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Blättchen, die bei  $195^\circ$  schmelzen.

Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{J}_2$ . Halogensilber 0.2113 g.  
Gef. » » » 0.2119 g.

Das Bromid der Base bildet schwach gelbe, körnige Krystalle, die sich aus heissem Wasser krystallisiren lassen und bei  $190^\circ$  schmelzen.

Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{J}_2\text{Br}$ . Halogensilber 0.1748 g.  
Gef. » » » 0.1723 g.

Das Nitrat der Base ist in heissem Wasser leicht löslich; es krystallisirt aus demselben in schönen, weissen Nadeln, die unter Zersetzung bei  $188^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{J}_2\text{NO}_3$ .  
Procente: N 2.63.  
Gef. » » 3.10.

Das Perjodid krystallisirt aus kochendem Alkohol in schönen braunen, glänzenden Nadeln, die bei  $152^\circ$  schmelzen.

Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{J}_6$ . Halogensilber 0.1450 g.  
Gef. » » » 0.1402 g.

Das Sulfid ist ein gelber Niederschlag, welcher durch Behandlung einer wässrigen Lösung der Base mit Schwefelammonium entsteht; er zersetzt sich bald.

Das Platinchloriddoppelsalz krystallisirt aus Wasser in rothgelben Büscheln, die bei  $160^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Cl}_{10}\text{J}_4\text{Pt}$ .  
Procente: Pt 14.46.  
Gef. » » 14.47.

II. Die freie Base,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{J} \cdot \text{OH}$ ,

ist nur in wässrigen Lösungen bekannt.

<sup>1)</sup> Ich gebe hier die direct erhaltenen Gewichtsmengen, da die Berechnung von Chlor und Jod aus denselben, ohne Ausführung einer indirecten Bestimmung, eine willkürliche Annahme in sich schliesst.

Das Jodid krystallisirt in weissen flockigen Formen, aus einer Mischung von Alkohol und schwefliger Säure. Es ist in Wasser fast unlöslich und vom Schmelzpunkt 163°.

Ber. für  $C_{12}H_8Cl_2J_2$ . Halogensilber 0.1252 g.  
Gef. » » » 0.1259 g.

Das Chlorid ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus demselben in weissen blättrigen Formen. Es schmilzt bei 202°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8Cl_3J$ .  
Procente: Cl 9.24.  
Gef. » » » 9.29.

Das Bromid bildet lange farblose Nadeln, welche in Wasser löslich sind und bei 190° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8Cl_2JBr$ .  
Procente: Br 18.60.  
Gef. » » » 18.50.

Das Nitrat krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, die bei 200° schmelzen.

Aus Mangel an Substanz wurde keine Analyse gemacht.

Das Pyrochromat ist ein orangegelber Körper, der sich leicht an der Luft zersetzt, und bei 149° unter Zersetzung schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}Cl_4J_2Cr_2O_7$ .  
Procente: Cr 11.35.  
Gef. » » » 11.95.

#### Doppelsalze.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz bildet weisse flockige Krystalle, welche in Wasser löslich sind und bei 169° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8Cl_5JHg$ .  
Procente: Hg 30.44.  
Gef. » » » 30.29.

Das Platinchloriddoppelsalz krystallisirt aus Wasser in röthlichen Nadeln, die bei 184° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{16}Cl_{10}J_2Pt$ .  
Procente: Pt 17.77.  
Gef. » » » 17.45.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.



## Sitzung vom 28. Januar 1895.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende macht die Mitglieder auf die Einladung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft aufmerksam, dem am Mittwoch, den 20. Februar d. J., Abends 8 Uhr, im grossen Hörsaal, Georgenstr. 35, stattfindenden Vortrag des Herrn A. J. von Oettingen über die Grundlagen der Elektrochemie beizuwohnen.

Der Schriftführer verliest sodann den hierunter abgedruckten Auszug aus dem Protokoll der Vorstands-Sitzung vom 18. Januar 1895.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Lüttich, O., Leipzig;  
Olivecrona, A., { Heidelberg;  
Shukoff, A., {  
Heuser, Karl, {  
Schleussner, Karl, { München;  
Jonas, Dr. August, {  
Uhlfelder, Emil, {  
Lohse, Otto, Greifswald;  
Heimann, Wilh., Genf;  
Murmans, Dr. Ernst, Wien;  
Stiehl, Wilh., {  
Müller, Friedrich, { Göttingen;  
Hess, Heinrich, {  
Oesterreich, Paul R., Berlin;  
Frank, F., Berlin;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Sworn, S., Municipal technical school, Gravesend (London)  
(durch R. Meldola und H. E. Armstrong);  
Stoffregen, Dr. O., Kaiser Wilhelmstr. 29, Braunschweig  
(durch R. Meyer und J. Biehringer);  
Wirkner, Dr. C. G., Riehenstr. 86, Basel (durch R. Nietzki  
und G. W. A. Kahlbaum);

Schwanhäuser, August, Markt 4, Würzburg (durch  
W. Wislicenus und H. Wislicenus);

Mc Kenzie, B. M.,	} Johns Hopkins Universität Baltimore, Mary- land, U. S. A.	} (durch Ira Rensen und Ed. Renouf);
Hite, B. H.,		
Higbee, H. H.,		
Hunter, J. R.,		
Chambers, R. M.,		
Speyers, Prof. L. Clarence, Rutgers College, New Braunschweig, New Jersey, U. S. A.		

Landenberger, David,	} Techn. Hochschule München (durch W. v. Miller und J. Plöchl);
Meyer, Bertram,	
Gerschkwitsch, Jak.,	
May, Dr. Jos. Arth.,	

Brantl, J., Arcisstr. 1,	} München (durch W. Königs u. J. Thiele);
Gruner, H., Schnorrstr. 1, III r.,	
Boesken, J., Vischmarkt,	} Groningen (durch A. F. Holle- man und V. C. Plugge);
Raalte, A. van, Akerthof,	
Cophans, A., Ceinterbaam 36 b, Amsterdam (durch J. H. van 't Hoff und H. Goldschmidt).	

Für die Bibliothek sind eingegangen:

608. Day, David T. Mineral resources of the United States. Calendar year 1892, 1893. Washington 1893, 1894.
442. Irving, Roland Duer and Charles Richard van Hise. The Penokee iron-bearing series of Michigan and Wisconsin (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. XIX). Washington 1892.
443. Scudder, Samuel Hubbard. Tertiary rynchophorous coleoptera of the United States (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. XXI). Washington 1893.
444. Gannet, Henry. A Manual of topographic methods (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. XXII). Washington 1893.
723. Bischoff, C. A. Handbuch der Stereochemie. II. Band (Schluss). Frankfurt a. M. 1894.
26. v. Fehling. Neues Handwörterbuch der Chemie, fortges. von C. Hell. Bd. VI. Lfrg. 10. (Spaltungsfläche—Spectralanalyse.) Braunschweig 1894.
752. Ephraim, J. Sammlung der wichtigsten Originalarbeiten über Analyse der Nahrungsmittel, zusammengestellt und mit Anmerkungen versehen. (Bibl. f. Nahrungsmittelchemiker: Bd. 4.) Leipzig 1895.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

I. V.  
C. Schotten.

Auszug aus dem  
 Protocoll der Vorstands-Sitzung  
 vom 18. Januar 1895.

Anwesend die Herren: E. Fischer, H. Drehschmidt, C. Liebermann, C. A. Martius, C. Scheibler, C. Schotten, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will, Cl. Winkler.

1. Die Protocolle der Sitzungen vom 12. und 14. December 1894 werden genehmigt.

2. Zu Mitgliedern der Publications-Commission werden die HHrn. H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner, F. Tiemann und H. Wichelhaus wiedergewählt.

3. Zum Redacteur wird Hr. F. Tiemann wiedergewählt.

4. Zum stellvertretenden Redacteur wird Hr. F. v. Dechend unter den im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 24. Januar 1886 angeführten Bedingungen wiedergewählt und für denselben eine Remuneration von 2500 Mk. bewilligt.

5. Zum Ordner der Referate wird Hr. W. Will wiedergewählt und für denselben eine Remuneration von 2000 Mk. pro 1895 bewilligt. Ausserdem werden Hr. Will zur Honorirung besonderer Dienstleistungen und zur Bestreitung laufender, durch die Referate veranlasster Ausgaben 300 Mk. zur Verfügung gestellt.

6. Pro 1895 werden

für den Gehülfen der Redaction . .	1900 Mk.
» » » des Schatzmeisters	1500 »
» » » des Secretariats .	1000 »

bewilligt. Die Remunerationen sind vierteljährlich pränumerando zu zahlen.

7. Für Herstellung des Registers pro 1894 der Berichte werden dieselben Honorarsätze wie im Vorjahre bewilligt.

8. Zur Ergänzung von Lücken in der Bibliothek der Gesellschaft werden dem Bibliothekar pro 1895 wiederum 300 Mk. zur Verfügung gestellt.

9. Der Schriftführer wird beauftragt, Hr. C. Friedel in Paris, den Vorsitzenden der internationalen Commission, welche sich die Reform der chemischen Nomenclatur zur Aufgabe gestellt hat, in einem mit Hr. A. v. Baeyer in München zu vereinbarenden Schreiben um Auskunft über den derzeitigen Stand dieser Angelegenheit zu bitten.

10. Es wird eine aus den HHrn. C. A. Martius, F. Tiemann und H. Wichelhaus bestehende Commission gewählt, welche dem Vorstande Vorschläge für eine etwaige Betheiligung der Deutschen chemischen Gesellschaft an der Berliner Gewerbeausstellung des Jahres 1896 machen soll.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
Ferd. Tiemann.

## Mittheilungen.

26. O. Doebner: Ueber Chinolinbasen im Braunkohlentheer.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingeg. am 27. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Von Hrn. Dr. Krey, Director der Paraffinfabriken der A. Riebeck'schen Montanwerke zu Webau wurden mir vor einiger Zeit basische, zwischen 220° und 280° siedende Oele, welche aus dem Braunkohlentheer gewonnen waren, gütigst zur Verfügung gestellt. Dieselben waren in Fractionen von 10 zu 10° zerlegt, hatten eine hellgelbe Farbe und einen an Pyridin- resp. Chinolinbasen erinnernden charakteristischen Geruch. Nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Dr. Krey sind im Laboratorium der genannten Fabrik in den unter 200° siedenden basischen Braunkohlentheerölen bereits Pyridinbasen und zwar Pyridin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Picolin, Lutidin, Collidin nachgewiesen und sogar in grösserem Maasstabe für technische Zwecke isolirt worden. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass auch in den bisher noch nicht untersuchten höher siedenden Oelen entweder homologe Pyridinbasen oder auch die diesen nahestehenden Chinolinbasen enthalten seien. Es gelang mir in der That, nachzuweisen, dass jene Oele ein Gemisch von Chinolinbasen und wahrscheinlich auch Pyridinbasen darstellen, deren Trennung allerdings mit Schwierigkeiten verbunden ist. Die Verarbeitung der Oele geschah in der Weise, dass die einzelnen Fractionen nochmals mit Wasserdampf überdestillirt, den Destillaten die Basen durch Aether entzogen, mit Kalihydrat getrocknet, nochmals destillirt und dann in die Pikrate übergeführt wurden. Letztere wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol einem Trennungs-

process unterworfen und aus den gereinigten Pikraten sodann die Basen wieder abgeschieden. Dieselben zeigten im Allgemeinen den Charakter der Chinolinbasen durch Bildung von Bichromaten, Platinsalzen und Jodalkylaten, die indess nur theilweise krystallisirten.

Chinolin selbst wurde aus der Fraction 235—245° nach dem beschriebenen Verfahren isolirt. Das aus dieser Fraction hergestellte rohe Pikrat erwies sich als ein Gemenge verschiedener Pikrate, welche durch Umkrystallisiren aus Weingeist getrennt wurden. Das in Weingeist am schwersten lösliche Pikrat zeigte den Schmelzpunkt des Chinolinpikrats von 203°; die Stickstoffbestimmung desselben gab die entsprechenden Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_7N$ ,  $C_6H_3N_3O_7$ :

Procente: N 15.64.

Gef. » » 15.99.

Die aus dem Pikrat abgeschiedene Base siedete bei 237° und gab ein Jodmethylat, dessen Eigenschaften und Schmelzpunkt — 72° — mit denen des Chinolin-Jodmethylats vollkommen übereinstimmen. Auch das Jodäthylat (Schmelzpunkt 153°) erwies sich als identisch mit demjenigen des Chinolins. Die Analyse des Platinsalzes der Base bestätigte überdies die Identität mit Chinolin.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_7N, HCl)_2PtCl_4$ :

Procente: Pt 29.19.

Gef. » » 29.43.

Die neben Chinolin in der genannten Fraction sowie auch die in den höher siedenden Fractionen enthaltenen Basen zeigen auch das Verhalten der Chinolinbasen, indess sind die Versuche, dieselben aus dem Gemenge zu isoliren und mit den bekannten Chinolinbasen zu identificiren, noch nicht abgeschlossen.

Durch den Nachweis von Chinolinbasen im Braunkohlentheer, in welchem bereits ausser den Pyridinbasen Benzol und seine Homologen, ferner Naphtalin, Picen und Chrysen, sowie Phenol und die Kresole aufgefunden worden sind, ist ein weiterer Beweis für die Analogie der Bestandtheile des Braunkohlentheers mit denen des Steinkohlentheers geliefert <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. auch Heusler, diese Berichte 25, 1665.

27. Br. Pawlewski: Ueber Isophenolphtaleïn und Allofluoresceïn.

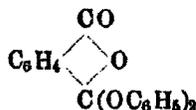
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 21. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Dem letzten Hefte dieser Berichte wurde die Tagesordnung der nächsten Sitzung beigeschlossen, aus welcher ersichtlich ist, dass von zwei Seiten Referate über die Constitution des Fluoresceïns angemeldet wurden. Diese Anmeldungen nöthigen mich zur Veröffentlichung der folgenden Notiz.

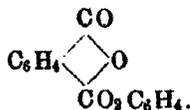
Seit längerer Zeit befasse ich mich in Gemeinschaft mit Hrn. Viktor Syniewski mit Studien über die Einwirkung von Phtalylchlorid auf ein- und mehrwerthige Phenole, und haben wir bis jetzt einige genügend charakterisirte Körper erhalten.

Bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf Phenol entsteht ein fester, weißer, in dünnen Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 69—70°; derselbe ergab bei der Analyse, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, Kohlenstoff = 75.06 pCt., Wasserstoff = 4.75 pCt. Mit alkoholischem Kali gekocht, zersetzt sich dieser Körper, wobei Phenol und Phtalsäure entstehen. Ich schreibe diesem Körper nachstehende Constitution zu:



und benenne ihn Isophenolphtaleïn. Es ist wahrscheinlich derselbe Körper, welchen Baeyer<sup>1)</sup> als ein Oel erhalten hat, welchen er jedoch nicht näher untersucht hat. Isophenolphtaleïn färbt sich nicht mit Alkalien.

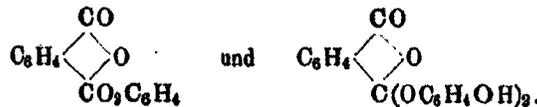
Bei der Einwirkung des Phtalylchlorids auf Brenzcatechin und auf Hydrochinon entstehen weisse, amorphe Körper, welche bei höherer Temperatur nicht schmelzen, sondern bloß aufweichen; die Analysen der aus Hydrochinon erhaltenen Verbindung entsprechen vollkommen der Formel:



Auf Resorcin wirkt das Phtalylchlorid sehr leicht ein; bereits beim Erwärmen der Mischung auf dem Wasserbade, oder in ätherischer Lösung auch schon bei Zimmertemperatur. Hier entstehen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 4, 659.

muthmaasslich bei näher noch nicht festgestellten Bedingungen zwei Körper, entsprechend den Formeln:



Immer jedoch giebt das entstehende Reactionsproduct mit alkoholischem Kali eine grüne Fluorescenz, welche stärker und tiefer grün ist, wie bei dem gewöhnlichen Fluoresceïn; das Absorptionsspectrum ist hier auch dunkler und anders wie beim eigentlichen Fluoresceïn. Diesen zweiten Körper benenne ich provisorisch Allofluoresceïn. Die hier erhaltenen Analysenresultate (18 Analysen) ergaben niemals die dem gewöhnlichen Fluoresceïn entsprechende Kohlenstoffmenge. Die Eigenschaften der hier entstehenden Verbindung sind ganz verschieden von denen des Fluoresceïns.

Da ich den Inhalt der angesagten Referate nicht kenne, theile ich die obige Notiz mit dem Bemerkten mit, dass die Arbeiten weiter fortgesetzt werden.

Lemberg, 17. Januar 1895. K. K. Technische Hochschule.

## 28. F. Bender: Ueber Derivate des *p*-Dimethylamidobenzaldehyds.

[Mittheilung aus der chemischen Fabrik von A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. Main].

(Eingegangen am 21. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Tsuber.)

Unter dem Namen »Rubifuscine« beschrieb Möhlau<sup>1)</sup> vor längerer Zeit einen gelben Farbstoff, welchen er durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Dimethylanilin in stark salzsaurer Lösung erhielt. Später<sup>2)</sup> ist von demselben noch angegeben worden, dass der Farbstoff in grösserer Reinheit entsteht, wenn Formaldehyd bei der Reaction zugegen ist, dass indess unter solchen Umständen noch ein zweiter Farbkörper auftritt.

Beide Farbstoffe werden von dem Entdecker als Derivate des Acridins angesprochen. Die Mittel, welche er anwandte, um durch Spaltung einen Einblick in die Constitution zu erlangen, — Reduction mit Zinkstaub und heisser concentrirter Salzsäure oder trockene Destillation — sind aber offenbar viel zu energischer Natur gewesen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2729, D. R.-P. 25828.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1034.

Näherliegende Spaltungsproducte erhält man, wie ich gefunden habe, durch einfaches Kochen mit Wasser.

Das Chlorhydrat des sogenannten Hexamethyltriamidophenylacridins zeigt unter solchen Umständen ein merkwürdiges Verhalten. Digerirt man es mit etwas verdünnter Lauge, so wird es in die gelbe Farbbase verwandelt, welche sich unverändert und ohne sich zu lösen mit Wasser kochen lässt. Erwärmt man dagegen das Chlorhydrat mit Wasser allein (ca. 150 Th.), so löst es sich zunächst mit orangerothter Farbe auf, beim Kochen aber entsteht eine farblose Flüssigkeit, welche sich beim Abkühlen wieder orangeroth färbt. Versetzt man nun die durch Kochen entfärbte Lösung mit Natronlauge, so entsteht kein Niederschlag mehr. Es muss also durch das blosse Kochen mit Wasser eine Veränderung der ursprünglichen Substanz erfolgt sein. Kühlt man die alkalische Lösung ab, so trübt sie sich milchig und scheidet dann eine Base in glänzenden, farblosen Blättchen ab. Die Natur dieser Base ergab sich schon durch den Geruch: es war *p*-Dimethylamidobenzaldehyd, welcher übrigens durch seinen Schmelzpunkt (75° aus Wasser krystallisirt) sowie durch den Schmelzpunkt eines in saurer Lösung entstehenden Nitrosoderivats<sup>1)</sup> (159° nach dem Umkrystallisiren aus Spiritus) identificirt werden konnte.

Zur weiteren Untersuchung wurde das alkalische Filtrat zweimal mit Aether ausgeschüttelt, bis eine Probe der wässrigen Lösung sich beim Ansäuern nicht mehr (besonders auf Papier) orangeroth färbte. Die dadurch vom Dimethylamidobenzaldehyd befreite Flüssigkeit wurde dann mit Schwefelsäure schwach angesäuert und stark eingedampft. Dabei schied sich ein Sulfat aus, aus welchem durch Digeriren mit Lauge und Benzol die zugehörige Base gewonnen wurde. Diese schmolz nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Benzol bei 140° und erwies sich durch ihre Reactionen als *p*-Phenylendiamin. Weitere Spaltungsproducte scheinen nicht vorhanden zu sein.

Die Spaltung des sogenannten Octomethyltetramidophenylacridins kann in ganz analoger Weise ausgeführt werden. Sie erfolgt nur etwas unvollständiger als die des vorerwähnten Körpers. Als Spaltungsproducte ergaben sich Dimethylamidobenzaldehyd und *p*-Amidodimethylanilin.

Es lag an Hand dieser Resultate nahe, umgekehrt die Synthese der beiden Basen aus den aufgefundenen Spaltungsproducten zu versuchen. In der That gelingt dieselbe mit der grössten Leichtigkeit.

Vermischt man die warmen wässrigen Lösungen der Chlorhydrate von 6 g Dimethylamidobenzaldehyd und 2.2 g *p*-Phenylendiamin, so entsteht sofort ein schön rother Niederschlag, welcher vollkommen identisch mit Hexamethyltriamidophenylacridinchlorhydrat ist. Aus-

<sup>1)</sup> Vergl. die Berichte 24, 3197.

beute 8.6 g Chlorhydrat. Der Schmelzpunkt der Base wurde bei etwa 277° gefunden.

Beim Vermischen der wässrigen Lösungen der Chlorhydrate von 3 g Dimethylamidobenzaldehyd und 2.7 g *p*-Amidodimethylanilin färbt sich die Flüssigkeit alsbald intensiv orange-gelb. Nach einigem Stehen wurde alkalisch gemacht und die abgeschiedene Condensationsbase aus Dimethylanilin umkrystallisirt. Ausbeute 4.7 g, Schmelzpunkt 229–230°.

Die von Möhlau erhaltenen Analysenzahlen stimmen befriedigend zu den hiernach neu aufzustellenden Formeln.

Auffallend ist bei den hier geschilderten Reactionen einmal die Bildung von Dimethylamidobenzaldehyd durch Oxydation von Form-aldehyd (oder Methyl) mit Dimethylanilin, und zweitens die Thatsache, dass Condensationsproducte aus Dimethylamidobenzaldehyd und aromatischen Aminen (auch mit Anilin selbst) Farbstoffcharakter besitzen<sup>1)</sup>.

### 29. W. Staedel: Ueber Oxydiphenylenketone und Oxydiphenylcarbonsäuren.

(Mittheil. aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule in Darmstadt.

(Eingeg. am 26. Januar.)

*o*-Amidobenzophenon wird, wie ich kürzlich bereits mitgetheilt habe<sup>2)</sup>, beim Diazotiren und Zersetzung des Diazosalzes durch kochendes Wasser zum grössten Theil in Diphenylenketon (Fluorenon) verwandelt. Die hierbei stattfindende unmittelbare Verkettung zweier Benzolkerne scheint mit orthoamidirten Benzophenonen (und voraussichtlich auch mit deren Homologen) ganz allgemein leicht zu erreichen zu sein. Die von R. Möhlau und Berger<sup>3)</sup> eingehender studirte Reaction des Ersatzes der Amidgruppe durch Reste cyclischer Verbindungen gestaltet sich bei den genannten Benzophenonderivaten zu einer intramolecularen Condensation.

Wie bereits in meiner oben citirten Mittheilung und ausführlicher in einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung in *Liebig's Annalen* (288, 149) beschrieben wurde, erhält man aus den symmetrischen Diamidobenzophenonen, welche eine NH<sub>2</sub>-Gruppe in Orthostellung zum Carbonyl enthalten beim Diazotiren und Zersetzung des Diazosalzes durch heisses Wasser, neben Dioxybenzophenonen, in nicht unerheblicher Menge phenolartige Körper. Ich habe die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Körper Oxydiphenylenketone seien.

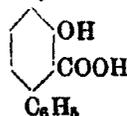
<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 27, 3317.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3362. <sup>3)</sup> *ibid.* 26, 1994.

Neuere Untersuchungen haben diese Vermuthung, wenigstens für einen der genannten Körper, vollkommen bestätigt, für einen zweiten zum Mindesten sehr bestärkt.

Das bei 115° schmelzende Oxydiphenylenketon aus *s*-Di-*o*-diamidobenzophenon, ein intensiv gelb gefärbter Körper, löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit weinrother Farbe auf und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Von schmelzendem Kali wird es in sehr charakteristischer Weise verändert und zeigt dabei seine nahe Verwandtschaft mit dem Diphenylenketon, denn es treten dabei alle die eigenthümlichen Erscheinungen ein, welche von Fittig und Ostermayer<sup>1)</sup> beim entsprechenden Versuche mit Diphenylenketon beobachtet worden sind. Bei der Ausführung des Versuches ist es zu empfehlen, nicht das Oxydiphenylenketon selbst, von welchem sich beim Eintragen in das geschmolzene Aetzkali nicht unerhebliche Mengen verflüchtigen, sondern sein Kaliumsalz anzuwenden. Trägt man dieses in geschmolzenes Aetzkali ein, so entsteht zunächst eine tief carminroth gefärbte, feste Masse<sup>2)</sup>, welche nach kurzer Zeit farblos wird. Sobald dies eingetreten, ist die Reaction beendet. Wenig kaltes Wasser löst die Schmelze nicht auf, sondern bewirkt die Bildung weisser Flocken, während beim Erwärmen eine klare, fast farblose Lösung entsteht, die beim Erkalten zu einem Brei glänzender, nadelförmiger Krystalle erstarrt. Mehr Wasser löst Alles klar auf. Aus dieser Lösung scheidet Salzsäure eine sofort krystallisirende Säure aus.

Die neue Säure krystallisirt aus Wasser, in dem sie nicht sehr schwer löslich ist, sehr leicht in schönen Nadeln oder Säulchen. Sie schmilzt bei 159°. Sie ist in ihrem Aeusseren der Salicylsäure ausserordentlich ähnlich und löst sich wie diese leicht in Chloroform. Mit Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. Die Analyse weist auf die Formel  $C_{13}H_{10}O_3$  hin. Man darf sie hiernach wohl als die Salicylsäure des Diphenyls ansprechen und ihr die Structurformel:



geben. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sie sich zu einer

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 166, 374.

<sup>2)</sup> Diese Färbung beruht wohl darauf, dass eine Verbindung von Oxydiphenylenketonkalium mit  $K_2O$  entsteht, möglicher Weise

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{OK} \\ \text{OK} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

welche analog der tief violetten Verbindung wäre, welche Anthrachinon beim Eintragen in schmelzendes Kali giebt.

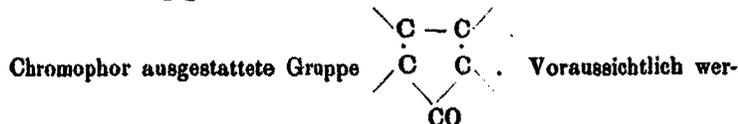
tief weinrothen Flüssigkeit auf, aus welcher nach kurzer Zeit das reine Oxydiphenylenketon durch Wasser ausgefällt werden kann. Die Säure erleidet also ausserordentlich leicht innere Condensation.

An dieser Stelle mag erwähnt werden, dass sich die Phenylbenzoëssäure<sup>1)</sup> durch kalte concentrirte Schwefelsäure, in welcher sie sich mit weinrother Farbe löst, leicht und rasch in Diphenylenketon überführen lässt<sup>2)</sup>.

Für die neue Säure möchte ich den Namen *o*-Phenylsalicylsäure vorschlagen, während die seither Phenylsalicylsäure genannte Säure wohl passender als Phenyläthersalicylsäure zu bezeichnen wäre.

Auch das neben *s-o-m*-Dioxybenzophenon aus *s-o-m*-Diamidobenzophenon entstehende Product löst sich mit weinrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser aus dieser Lösung unverändert wieder gefällt. Schmelzendes Kali verwandelt diesen Körper in das Kaliumsalz einer schön krystallisirenden farblosen Säure, voraussichtlich isomer der ersten Säure und als *o*-Phenyl-*m*-oxybenzoëssäure zu bezeichnen. Wir haben es ohne Zweifel auch bei diesem Körper mit einem Oxydiphenylenketon zu thun.

Die beiden Oxydiphenylenketone sind gefärbt und geben stark gelbe bis gelbrothe oder dunkelrothe Alkalisalze. Sie zeigen einen, wenn auch schwachen Farbstoffcharakter. Das Diphenylenketon selbst ist, wie seine Lösung in Alkohol, gelb gefärbt, ist aber kein Farbstoff. Dagegen enthält es die mit deutlichem Charakter als



den zahlreiche Abkömmlinge des Diphenylenketons sich als Farbstoffe zuerkennen geben.

Mit der Untersuchung der Oxydiphenylenketone und anderer Diphenylenketonderivate, für deren ausgiebigere Gewinnung verschiedene Arbeiten in Angriff genommen sind, sind die HHrn. Otto Buisson und Rudolf Stamm im hiesigen Laboratorium beschäftigt.

<sup>1)</sup> Fittig und A. Schmits, Ann. d. Chem. 193, 115.

<sup>2)</sup> S. a. C. Graëbe und Ch. Aubin, diese Berichte 20, 847.

80. Rob. Henriques: Ueber Thioderivate des  $\beta$ -Naphtols.

(Eingeg. am 22. Januar.)

Zu der Bemerkung von M. Schiller-Wechsler <sup>1)</sup> in Bezug auf meine Arbeit über Thioderivate des  $\beta$ -Naphtols erwidere ich, dass das D. R.-P. 64816 und der in diesen Berichten erschienene Auszug desselben von mir leider übersehen worden sind, andernfalls hätte ich nicht unterlassen, auf die offenbare Identität meines Dehydrodioxynaphtylsulfids mit dem dort allerdings nur sehr oberflächlich beschriebenen »Thiodinaphtyloxyd« hinzuweisen. Wenn Hr. Schiller-Wechsler aber nunmehr den Schmelzpunkt seiner Substanz zu 159—160° angiebt und aus dem von mir um 4—5° niedriger gefundenen Schmelzpunkt schliesst, mein Körper sei unrein gewesen, so muss ich dagegen Verwahrung einlegen. Auch ich habe, wie mein Laboratoriumsjournal zeigt, die oftmals und in grösseren Quantitäten gewonnene Substanz nach einmaligem Krystallisiren mit dem obigen, höheren Schmelzpunkt erhalten; da aber derselbe bei weiterer Reinigung sich nicht erhöhte, sondern vielmehr auf 155° zurückging, so muss ich meine früheren Angaben durchaus aufrecht erhalten. Sollte ich meine Ansicht über die Formel dieses Körpers, wie Hr. Schiller-Wechsler meint, noch modificiren, so wird mich wahrlich dazu eine grössere Reinheit meines Präparats nicht veranlassen. Am allerwenigsten aber wird mich dazu eine Ansicht von der Zusammensetzung der Substanz bekehren, die sich in der durchaus unzutreffenden Bezeichnung derselben als Thiodinaphtyloxyd kundgiebt.

81. W. Marckwald: Die Constitution der Ringsysteme.

(Eingeg. am 28. Januar.)

Die Gesetze über die Eigenschaften partiell hydrirter Ringsysteme, die Bamberger aufgefunden hatte, veranlassten ihn, die Hypothese der centrischen Bindungen, die schon früher vorübergehend für den Benzolring in Erwägung gezogen worden war, mit gewissen Modificationen zunächst für die complexen Ringsysteme wieder aufzunehmen und später auch auf die fünfgliedrigen Ringsysteme von aromatischem Charakter zu übertragen. Ich hatte nun in zwei ausführlichen Abhandlungen <sup>2)</sup> den Nachweis erbracht, dass die Bamberger'sche Hypothese einerseits zur Erklärung der von ihm aufgefundenen empirischen Gesetzmässigkeiten überflüssig ist, andererseits mit gewissen, von mir aufgefundenen Thatsachen nicht in Einklang

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3448.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 247, 331; 279, 1.

steht. Auf diese, von anderer Seite <sup>1)</sup> als wohlbegründet anerkannten Einwendungen hat Bamberger sich bisher nicht geäußert. Es überraschte mich daher nicht wenig, dass derselbe eine kürzlich erschienene Abhandlung <sup>2)</sup>, die sich mit der Hypothese der centrischen Bindungen beschäftigt, mit den Worten schliesst: »Sollte irgend eine Thatsache bekannt werden, welche mit der von mir befürworteten Auffassungsweise . . . nicht übereinstimmt, so würde ich sie selbstredend sofort zurückziehen«. Dabei hat Bamberger an der citirten Stelle nur einige nebensächliche Punkte aus meinen Erörterungen anzugreifen versucht, ohne auf den Kern derselben überhaupt einzugehen. Gleichwohl glaube ich auch diese Ausführungen nicht unerwidert lassen zu sollen.

Ich hatte zum Vergleich mit dem Pyrrol das Diphenylamin und Dihydroacridin herangezogen, weil diese drei Verbindungen nach der üblichen Formulirung die Gruppe  $\text{NH} < \begin{matrix} \text{C} = \text{C} \\ \text{C} = \text{C} \end{matrix}$  enthalten und hatte ausgeführt, dass die beiden letzteren Verbindungen mit der ersteren die Eigenschaft theilen, sehr schwache Basen zu sein, während auch ihre Hydrirungsproducte ausgesprochen basischen Charakter zeigen müssten. So wenig Bamberger in diesen beiden Verbindungen fünfwerthigen Stickstoff annehme, so wenig sei diese Annahme beim Pyrrol und Indol berechtigt. Hiergegen wendet nun Bamberger ein, dass die Unterschiede in der Basicität zwischen dem Diphenylamin und Dihydroacridin einerseits und ihren Hydrirungsproducten andererseits nicht so tiefgreifend sein würden, wie diejenigen zwischen Pyrrol und Pyrrolin. Bamberger übersieht hierbei aber, dass, wenn bei der Reduction der ersteren Basen je ein Benzolring als solcher erhalten bleibt, die Basicität der Hydrirungsproducte quantitativ nicht mit dem Pyrrolin, sondern allenfalls mit dem im Pyrrolring hydrirten Dihydroindol verglichen werden darf. Die letztgenannte Base aber würde ebenso wie die entsprechenden Hydrirungsproducte des Diphenylamins und Dihydroacridins in ihrem basischen Charakter etwa dem Methylanilin oder Tetrahydrochinolin nahestehen.

Wenn Bamberger ferner hervorhebt, dass das aromatische (centrische) Valenzsystem im Pyrrol im Gegensatz zu den beiden andern Verbindungen sich bei der Hydrirung nicht ohne Mitbetheiligung der Imidgruppe ändern könne, so macht er die Behauptung zur Voraussetzung, bewegt sich also in einem Zirkelschluss.

Bamberger bestreitet weiterhin die »grosse Analogie« zwischen Cumaron und Inden, die nach meinen Ausführungen zu einer analogen Formulirung nöthigt. Demgegenüber begnüge ich mich, aus

<sup>1)</sup> Knorr, Ann. d. Chem. 279, 212.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3427.

der Abhandlung der Entdecker des Indens, G. Krämer und A. Spilker<sup>1)</sup>, denen wir auch die genauere Kenntniss des Cumarons verdanken, den folgenden Satz zu citiren: »Das Inden zeigt also in seinem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Cumaron, trotz des mangelnden Sauerstoffgehaltes und der dadurch bedingten ganz verschiedenen Zusammensetzung.

Endlich schreibt Bamberger: »Die Annahme des tetravalenten Sauerstoffs scheint mir in Anbetracht der gasförmig existenzfähigen Verbindung  $O(CH_3)_2HCl$  nicht bedenklich«. Bei den unsicheren Vorstellungen, die wir von dem Wesen der Valenz haben, scheint mir eine Discussion über die Frage, ob der Sauerstoff vierwerthig sein könne, wenig fördernd. Was Bamberger als Beweis dafür anführt, ist dagegen thatsächlich nicht richtig. Aus den sehr sorgfältigen und, soweit ich die Literatur verfolgt habe, einzigen Untersuchungen der Verbindung von Chlorwasserstoff und Methyläther, welche von Friedel<sup>2)</sup> angestellt worden sind, ergibt sich vielmehr, dass sich eine Verbindung von der Zusammensetzung  $(CH_3)_2O \cdot HCl$  nicht einmal in flüssigem Zustand erhalten lässt, geschweige denn dass sie in gasförmigem Zustand beständig wäre. Nur eine geringe Contraction zwischen Methyläther- und Salzsäuregas konnte Friedel nachweisen, die wohl auch anders wie durch die Annahme vierwerthigen Sauerstoffs gedeutet werden kann.

Berlin, im Januar 1895.

### 32. K. Lagodzinski: Neue Synthese von Chinizarin und Hystazarin.

[II. Mittheilung über Anthrachinone.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchung über die isomeren Anthrachinone stellte ich mir die weitere Aufgabe, durch Reduction des Chinizarins oder seines Aethers das noch unbekanntes 1-Oxyanthracen zu gewinnen. Zur Zeit, als ich meine Versuche begonnen hatte, war nur eine Bildungsweise des Chinizarins bekannt, nämlich diejenige, welche sich auf die Einwirkung von Hydrochinon oder dessen directen Abkömmlingen auf Phtalsäureanhydrid unter Anwendung von Schwefelsäure als Condensationsmittel gründete. Diese zuerst von Baeyer und Grimm entdeckte Synthese liefert bei sehr

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3273.

<sup>2)</sup> Bull. de la soc. chim 24, 160 und 241.

schwacher Ausbeute ein nur schwer zu reinigendes Product. War nun die Gewinnung von reinem Chinizarin umständlich, so stellten sich der Darstellung einer grösseren Menge des Chinizarinäthers noch weit bedeutendere experimentelle Schwierigkeiten entgegen.

Diese Schwierigkeiten, welche bei Behandlung der anfangs erwähnten Frage auftraten, haben mich veranlasst, nach einer anderen Lösung zu suchen. Es war die Thatsache bekannt, dass sich die aromatischen Phenole bei der Friedel-Crafts'schen Reaction wie Kohlenwasserstoffe verhalten, sobald man deren Hydroxylwasserstoff durch Alkylreste ersetzt.

Ähnlich wie Benzol und Phtalsäureanhydrid bei Anwendung der Friedel-Crafts'schen Reaction sich zu Benzoylbenzoësäure vereinigen, welche letztere in Anthrachinon umgewandelt werden kann, liess sich vermuthen, dass die Anwendung von Phenoläthern in dieser Reaction zu den gesuchten Oxyanthrachinonabkömmlingen führen würde. Einen ferneren Erfolg in der Lösung dieser Frage versprach die Beobachtung von Nourrisson<sup>1)</sup>, nach welcher die Anisoyl-*o*-benzoësäure unter dem Einfluss von conc. Schwefelsäure in 2-Oxyanthrachinon übergeht.

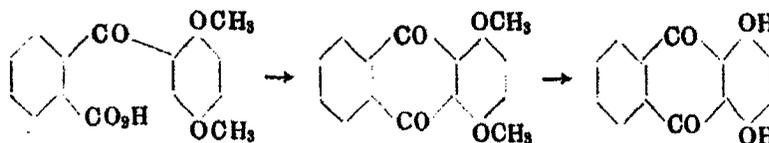
Die eben entwickelten Voraussetzungen haben sich durch das Experiment auf's Schärfste bestätigt. Behandelt man nämlich die Aether des Hydrochinons und des Brenzcatechins mit Aluminiumchlorid und Phtalsäureanhydrid, so entstehen glatt die Aether der Dioxybenzoyl-*o*-benzoësäure, welche sich mit conc. Schwefelsäure in Chinizarin resp. Hystazarin überführen lassen.

### 1. Chinizarin

(bearbeitet in Gemeinschaft mit A. Bugeac).

Wird Dimethylhydrochinon in Schwefelkohlenstofflösung mit der äquimolecularen Menge von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid 3—4 Stunden erhitzt, so entsteht die 2.5-Dimethoxy-*o*-benzoylbenzoësäure. Dieselbe bildet weisse, dicke Nadeln, die bei 162° schmelzen. Von conc. Schwefelsäure wird sie in der Kälte unter schmutzig-grüner Färbung gelöst; die Lösung wird nach längerem Stehen in der Kälte oder nach kurzem Erwärmen auf 100° prachtvoll carminroth, wobei sich eine gelbe Fluorescenz bemerkbar macht. Giesst man diese schwefelsaure Lösung auf's Eis, so scheiden sich orangeroth gefärbte Flocken des Dimethylchinizarins aus. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, die bei 143° schmelzen. In Alkalien löst sich das Dimethylchinizarin in der Kälte nicht; in der Wärme tritt Lösung ein; durch weitere Verdünnung oder durch Ansäuern fällt die Substanz unverändert aus.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2105.



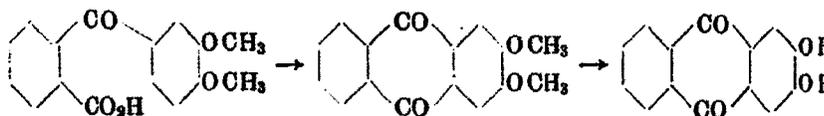
Die beiden Methylgruppen des Chinizarinäthers werden mit Leichtigkeit durch Schwefelsäure verseift, wenn die letztere längere Zeit, ca. 1 Stunde, auf den Dimethyläther bei 100° einwirkt. Da die Lösung des freien Chinizarins in conc. Schwefelsäure merklich dunkler ist wie diejenige seines Aethers, so lässt sich uneschwer der Augenblick ermitteln, wo das Dimethylchinizarin in das freie Chinizarin übergeführt ist.

Das auf diesem Wege dargestellte Chinizarin krystallisirt aus Benzol in Blättchen, die bei 192° schmelzen. Es zeigt sämmtliche von Grimm beschriebene Reactionen gegenüber Alkalien; die Lösung in conc. Schwefelsäure ist carminroth und zeigt grüngelbe Fluorescenz.

## 2. Hystazarin

(bearbeitet in Gemeinschaft mit G. Lorétan).

Wird Veratrol in Schwefelkohlenstofflösung mit Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid unter den beim Chinizarin angegebenen Bedingungen erhitzt, so entsteht die 3.4-Dimethoxy-*o*-benzoylbenzoesäure. Weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 233°. Schwerer löslich wie ihre isomere Verbindung. Conc. Schwefelsäure löst dieselbe in der Kälte unter Blutrothfärbung; dieselbe wird nach kurzem Erhitzen auf 100° viel intensiver. Giesst man diese schwefelsaure Lösung auf's Eis, so entstehen gelbe Flocken des Dimethylhystazarins.



Aus Eisessig krystallisirt dasselbe in goldgelben Nadeln. In Alkalien sind dieselben unlöslich. Durch längere Einwirkung von conc. Schwefelsäure bei 100° entsteht das freie Hystazarin. Dasselbe wurde durch seine gelbe Farbe, Bildung von stark gefärbten Lacken mit Alkalien, seine geringe Löslichkeit und schliesslich durch die blutrothe Lösung in Schwefelsäure mit dem Hystazarin von Liebermann und Schoeller <sup>1)</sup> identificirt.

Die Ausbeute von den beiden Dimethoxybenzoylbenzoesäuren beträgt zur Zeit etwas über 50 pCt. der theoretischen, doch lässt sich dieselbe vermuthlich noch steigern. Die Einwirkung von conc. Schwe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2501.

felsäure verläuft glatt ohne irgend welche Bildung von Nebenproducten.

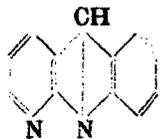
Die oben beschriebenen Reactionen sollen demnächst auf die Naphtholäther einerseits, auf die substituirten Phtalsäuren andererseits ausgedehnt werden.

Genf. Universitäts-Laboratorium.

### 33. Arnold Reissert: Ueber einige Abkömmlinge des $\alpha$ -Chinochinolins.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Ein Versuch zur Darstellung einer Verbindung von der Formel:



, bezw. ihres Methylderivats, ist zuerst von Marck-

wald <sup>1)</sup> unternommen worden. Der genannte Forscher schlägt für diesen Körper, der sich vom Acridin durch Ersatz einer in  $\alpha$ -Stellung befindlichen CH-Gruppe durch Stickstoff ableitet, die Bezeichnung  $\alpha$ -Chinochinolin vor<sup>2)</sup>. Hr. Marckwald hat das methylierte  $\alpha$ -Chinochinolin vom  $\alpha$ -Amidolepidin ausgehend nicht erhalten können und basirt mit auf dieses negative Ergebniss seine Ansichten über die Structur des Pyridinkerns im Chinolin.

Ebenso wie man vom  $\alpha$ -Amidochinolin nicht zum  $\alpha$ -Chinochinolin gelangen konnte, kennt man bis jetzt auch keine Synthese, welche vom Chinolin zum Acridin oder vom Naphthalin zum Anthracen führt. Wie aber das Anthracen oder seine Derivate einerseits leicht aus Benzolabkömmlingen entstehen, welche wie das *o*-Methyldiphenylmethan die zwei äusseren Ringe des Anthracens fertig gebildet enthalten, und wie sich das Acridin aus analogen stickstoffhaltigen Körpern mit zwei fertig gebildeten Benzolkernen darstellen lässt, so konnte man hoffen, das  $\alpha$ -Chinochinolin aus einer Substanz zu gewinnen, welche einen Pyridin- und einen Benzolring enthält und welche die Bedingungen zur Herstellung eines zwischen diesen beiden Ringen eingebetteten zweiten Pyridinringes erfüllt.

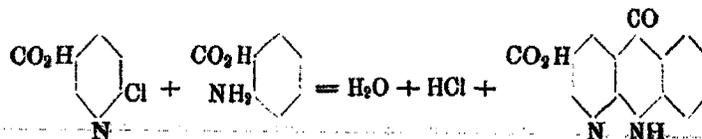
Ein solcher Körper wäre z. B. das  $\beta$ -*o*-Amidobenzoyl- $\alpha$ -Chlorpyridin oder in letzter Instanz  $\alpha$ -Chlorpyridin und Anthranilsäure. An Stelle des  $\alpha$ -Chlorpyridins wählte ich die  $\alpha'$ -Chlornicotinsäure,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 16.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 279, 20.

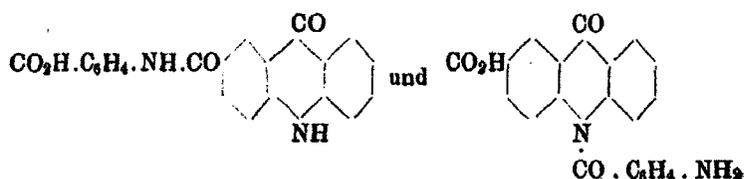
welche nach der Vorschrift von Pechmann und Welsh<sup>1)</sup> aus der Cumalinsäure bezw. aus der  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure erhalten wurde.

Erhitzt man gleiche Moleküle  $\alpha'$ -Chlornicotinsäure (oder ihres leicht erhältlichen Methylesters) und Anthranilsäure im Oelbade, so lässt sich in der That in verhältnismässig guter Ausbeute eine Substanz gewinnen, welche wohl mit Sicherheit als  $\alpha$ -Chinochinoloncarbonsäure resp. als deren Methylester aufzufassen ist.

Die Reaction verläuft bei der Chlornicotinsäure gemäss der folgenden Gleichung:

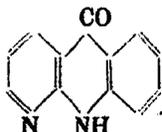


Neben diesem Körper, welcher sich in einer Ausbeute von circa 50 pCt. der Theorie bildet, entsteht eine zweite Verbindung, welche aus ersterer durch nochmalige Condensation mit 1 Mol. Anthranilsäure gebildet ist, und für die sich zwei mögliche Constitutionsformeln ergeben:



Diese Substanz lässt sich durch energische Einwirkung von Alkali in ihre Componenten, Anthranilsäure und  $\alpha$ -Chinochinoloncarbonsäure spalten. Von den beiden oben genannten Formeln möchte ich die erstere als die wahrscheinlichere ansehen, da die Anlagerung des Anthranilsäureradicals an die in *ms*-Stellung befindliche Imidgruppe wegen der verhältnissmässigen Inactivität der letzteren keine grosse Wahrscheinlichkeit besitzt. Der Körper wäre somit als *o*-Carboxyanilid der Chinochinoloncarbonsäure zu bezeichnen.

Die Chinochinoloncarbonsäure spaltet beim höheren Erhitzen Kohlensäure ab und liefert das  $\alpha$ -Chinochinolon oder *ms*-Ketodihydrochinoxinolin von der Formel:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2392.

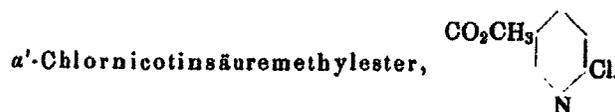
Diese dem Acridon entsprechende Verbindung habe ich nach den verschiedenen hierfür bekannten Methoden in das  $\alpha$ -Chinochinolin oder sein Chlor- bzw. Dihydroderivat umzuwandeln versucht, doch scheiterten alle diese Versuche an der bemerkenswerthen Indifferenz des  $\alpha$ -Chinochinolons. Phosphorchloride lassen dasselbe selbst bei sehr hohen Temperaturen unverändert, die Zinkstaubdestillation liefert entweder das unveränderte Ausgangsmaterial zurück oder sie führt vollständige Zersetzung herbei, die Reduction endlich gelingt nur bei Anwendung sehr energisch wirkender Mittel und führt alsdann zu einem Product, welches in Beziehung auf beide Pyridinringe vollständig hydriert ist.

Das normale  $\alpha$ -Chinochinolin konnte also auf dem angegebenen Wege nicht erhalten werden, ebensowenig als es mir früher gelang, das entsprechende  $\alpha$ -Naphtholin darzustellen<sup>1)</sup>. Es sei daran erinnert, dass es auch Hrn. Marckwald nicht möglich war, durch die bekannten Chinolinsynthesen vom  $\alpha$ -Amidopyridin aus zum 1,8-Naphthyridin zu gelangen<sup>2)</sup>.

Es ist mithin noch in keinem Falle gelungen, einen Körper darzustellen, welcher 2 normale Pyridinringe in der durch das folgende Schema bezeichneten Lagerung enthält:



Für diese hypothetische Verbindung habe ich die Bezeichnung 1,8-Naphthyridin<sup>3)</sup> vorgeschlagen. Beim Chinochinolin und Naphtholin könnte man mit Marckwald annehmen, dass hier der Widerstand gegen die Herstellung einer Parabindung die Ursache ist, dass die normalen Verbindungen sich nicht haben erhalten lassen, das Nichteintreten der Chinolinsynthese beim  $\alpha$ -Amidopyridin müsste aber alsdann einen anderen Grund haben.



Die Verbindung entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn man die nach von Pechmann's Vorschrift bei der Behandlung der  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure mit Phosphoroxchlorid und Phosphorpentachlorid erhaltene Flüssigkeit statt in Wasser in Methylalkohol giesst, die Haupt-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2246.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 279, 17.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2137.

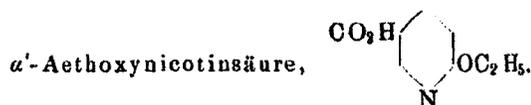
menge des Alkohols abdampft und den entstandenen Ester auskristallisieren lässt. Man saugt die Krystallmasse ab, suspendirt sie in Wasser und treibt den Ester mit Wasserdampf über. Das stark saure Filtrat wird nach dem Abstumpfen der Salzsäure gleichfalls mit Wasserdampf behandelt. Man erhält so die Verbindung in schneeweissen, grossentheils schon im Kühlrohr erstarrenden Krystallmassen. Da der Ester in Wasser nicht unbeträchtlich löslich ist, so ist es nothwendig, die in dem übergegangenen Wasser gelösten Mengen durch Aetherextraction daraus zu gewinnen. Die Verbindung ist nach einmaligem Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol analysenrein. Sie bildet glänzende, schneeweisse, sternförmig gruppirte, breite Nadeln oder langgestreckte Blättchen und löst sich spielend leicht in Chloroform, Benzol, Eisessig, sehr leicht in Methyl- und Aethylalkohol sowie in Aether, schwer in Wasser. In concentrirten Mineralsäuren löst sie sich schon in der Kälte leicht auf und wird aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert ausgefällt.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9NO_2Cl$ .

Procents: C 48.98, H 3.50, N 8.16, Cl 20.70.

Gef. » » 48.57, » 3.61, » 7.78, » 21.08.

Der Schmelzpunkt des Esters konnte selbst nach sehr sorgfältiger Reinigung nicht ganz scharf erhalten werden. Die Substanz schmilzt bei  $86-89^\circ$  unter theilweise schon vorher eintretender Sublimation. Sie besitzt einen lebhaft an Fenchel erinnernden Geruch.



Diese bisher nicht beschriebene Verbindung entsteht beim längeren Kochen der  $\alpha'$ -Chlornicotinsäure oder ihres Esters mit alkoholischer Natronlauge. Ihr Aethylester wurde auch stets neben dem der Chlornicotinsäure gewonnen bei dem Versuch, durch Erhitzen von Natriummalon- bzw. -Natriumacetessigester mit Chlornicotinsäureester den Rest des Malon- oder Acetessigesters in den Pyridinkern einzuführen.

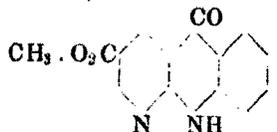
Die Aethoxynicotinsäure wurde durch häufiges Umkristallisiren aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser in Gestalt kleiner Kryställchen vom Schmelzpunkt  $183^\circ$  erhalten. Sie löst sich leicht in heissem Alkohol, schwer in Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9NO_2$ .

Procents: C 57.48, H 5.39, N 8.38.

Gef. » » 57.26, » 5.50, » 8.79, 8.84.

*Condensation von  $\alpha'$ -Chlornicotinsäuremethylester mit Anthranilsäure.*  
*ms-Ketodihydro- $\alpha$ -chinochinolin- $\beta$ -carbonsäuremethylester*  
*( $\alpha$ -Chinochinolon- $\beta$ -carbonsäuremethylester),*



Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man gleiche Molekeln Chlornicotinsäureester und Anthranilsäure im Oelbade. Wenn das Bad die Temperatur von ca. 170° angenommen hat, so beginnt plötzlich eine stürmische Reaction, indem reichlich Wasserdämpfe entweichen. Nach wenigen Minuten erstarrt die ganze Masse zu einem gelbgefärbten krystallinischen Kuchen. Man erhitzt das Bad noch kurze Zeit auf 180° und lässt dann erkalten.

Die erhaltene Reactionsmasse wird mit Alkohol gewaschen, wodurch geringe Mengen Chlornicotinsäureester, der sich durch Sublimieren in die kälteren Theile des Gefässes der Reaction entzogen hat, sowie etwaige Verunreinigungen gelöst werden. Die ungelöst bleibende Masse stellt das salzsaure Salz des neuen Esters dar. Man löst dasselbe in wenig heissem Alkohol, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist. Beim Erkalten krystallisirt alsdann die freie Verbindung in zarten, kleinen, hellgelben, zu warzenförmigen Gebilden vereinigten Nadelchen aus. Dieselben lösen sich spielend leicht in Chloroform, sehr leicht in Benzol, leicht in Eisessig, etwas schwerer in Methyl- und Aethylalkohol, sehr schwer in Wasser und Ligroin. Mineralsäuren lösen den Körper zu beständigen, durch Wasser nicht zersetzbaren Salzen.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 176°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}N_2O_3$ .

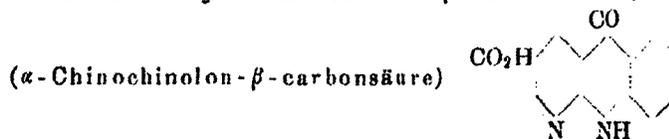
Procente: C 66.14, H 3.94, N 11.02.

Gef. » » 66.36, » 4.11, » 10.80.

Wässrige Natronlauge verseift den Ester ziemlich leicht. Bei genügender Concentration krystallisirt aus der alkalischen Lösung das Natronsalz der Säure in zarten warzenförmigen Aggregaten aus, aus dessen wässriger Lösung durch genaues Ausfällen mit Salzsäure die weiter unten beschriebene  $\alpha$ -Chinochinolon- $\beta$ -carbonsäure gewonnen wird.

*Condensation von  $\alpha'$ -Chlornicotinsäure mit Anthranilsäure.*

*ms-Ketodihydrochinochinolin- $\beta$ -carbonsäure,*



Je 5.25 g Chlornicotinsäure werden mit 4.6 g Anthranilsäure im Mörser innig verrieben und das Gemisch in einem Erlenmeyer'schen

Kölbchen in ein auf 150° vorgewärmtes Oelbad getaucht. Man steigert die Temperatur des Bades auf 170—180°. Bei dieser Temperatur ist alles geschmolzen und es findet Blasenwerfen und Reaction unter Entwicklung von Wasser- und Salzsäuredämpfen statt. Sobald die Reaction lebhafter wird, hebt man das Kölbchen aus dem Bade heraus, lässt die Einwirkung zu Ende gehen und taucht noch kurze Zeit in das auf 180° gehaltene Bad. Die anfangs zu einer rothbraunen Flüssigkeit geschmolzene Masse erstarrt schon im Oelbad zu einem harten dunkelgelben Körper; man löst denselben mit dem Glasstab möglichst von den Gefässwandungen ab, pulvert ihn und digerirt mit kaltem verdünnten Ammoniak. Es hinterbleibt eine hellgelbe, in kaltem Ammoniak nur wenig lösliche Masse, von welcher später die Rede sein wird. Die ammoniakalische weinrothe Lösung wird mit Salzsäure versetzt, bis der anfangs gefällte Niederschlag sich wieder gelöst hat. Es bleiben gewöhnlich noch grössere oder geringere Mengen dunkelgefärbter Verunreinigungen ungelöst, aus denen sich beim Behandeln mit kaltem Ammoniak noch geringe Menge des oben erwähnten gelben, in Ammoniak schwerlöslichen Körpers gewinnen lassen. Das salzsaure Filtrat wird wiederum schwach ammoniakalisch gemacht und nun durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure die entstandene Chinochinolincarbonsäure ausgefällt. Sie muss sich in frisch gefälltem Zustande leicht und vollständig in überschüssiger Salzsäure lösen.

Die Säure wird durch Lösen in Alkohol und Zusatz von heissem Wasser bis zur Trübung der Lösung beim Erkalten in weichen, voluminösen, hellgelben kleinen Nadelchen erhalten, welche unter Zersetzung bei 318—319° schmelzen. Sie lösen sich sehr schwer in Benzol, Chloroform, Ligroin, Aether, Methylalkohol, etwas leichter in Aethylalkohol, ziemlich leicht in Eisessig, ohne aus letzterer Lösung durch Wasser gefällt zu werden, sehr schwer in Wasser. Während die frisch gefällte Säure in wässrigen Mineralsäuren sehr leicht löslich ist, wird sie in krystallinischem Zustande nicht von denselben aufgenommen, selbst concentrirte Schwefelsäure löst sie erst beim Erwärmen reichlich auf.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_8N_2O_3$ .

Procente: C 65.00, H 3.33, N 11.67.

Gef. » » 64.96, » 3.50, » 11.48.

Die Ammoniaksalzlösung der Säure giebt folgende Reactionen:

Mit Chlorcalcium weder in der Kälte noch in Hitze eine Fällung; mit Chlorbaryum einen hellgelben, fein krystallinischen Niederschlag; in Wasser sehr schwer löslich.

Magnesiumsulfat giebt keine Fällung, Kupfersulfat gelblich-grüne, voluminöse Flocken, Quecksilberchlorid einen gelblichen, amorphen, unlöslichen Niederschlag. Bleinitrat erzeugt eine volu-

minöse hellgelbe Fällung, die in viel kochendem Wasser unter theilweiser Zersetzung löslich ist. Silbernitrat fällt eine gelbe gelatinöse Masse. Die Eisensalze sind amorphe Niederschläge.

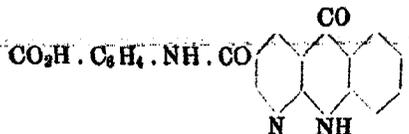
Analysirt wurde das einzige krystallisirt erhältliche Salz, nämlich das Baryumsalz. Dasselbe krystallisirt mit 4 Mol. Wasser, welche bei 100° entweichen.

Analyse: Ber. für  $(C_{13}H_7N_2O_2)_2Ba + 4H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  10.48,  $Ba$  22.28.

Gef. » » 9.57, » 21.82.

*ms*-Ketodihydro- $\alpha$ -chinochinolin- $\beta$ -carbonsäure-  
o-carboxyanilid  
( $\alpha$ -Chinochinolon- $\beta$ -carbonsäure-o-carboxyanilid).



Das bei der Condensation der Anthranilsäure mit Chlornicotinsäure als in kaltem Ammoniak schwerlöslicher Körper entstehende Product geht in Lösung, wenn man es mit viel heissem wässrigem Ammoniak behandelt. Beim Erkalten der Flüssigkeit oder auf Zusatz von Alkohol zu derselben krystallisirt alsdann ein in Wasser schwer lösliches Ammoniaksalz in kleinen, weichen, verfilzten, hellgelben Nadeln aus. Wenn man dasselbe mit Wasser kocht, so geht es theilweise in Lösung, während ein anderer Theil dissociirt wird, kocht man längere Zeit, so scheidet sich die gesammte Masse in Gestalt der freien Säure ab, welche in Wasser ganz unlöslich ist. Auch beim Erhitzen des trocknen Ammoniaksalzes bei 100° tritt Dissociation ein. Um eine klare Lösung des Ammoniaksalzes zu erhalten, ist es nothwendig, überschüssiges Ammoniak anzuwenden. Die aus diesen Lösungen durch Mineralsäuren oder Essigsäure abgeschiedene Säure bildet eine gelblich gefärbte, nicht krystallinische Masse. Sie ist so gut wie unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in concentrirter Salzsäure ist sie selbst beim Kochen unlöslich, während sie von concentrirter Salpeter- oder Schwefelsäure in der Kälte aufgenommen und durch Wasser aus diesen Lösungen unverändert wieder abgeschieden wird. Die Säure schmilzt bei 336°.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{13}N_3O_4$ .

Procente: C 66.85, H 3.62, N 11.70.

Gef. » » 66.65, 66.69, » 3.96, 3.84, » 11.35.

Die Salze der Säure sind sämmtlich sehr schwerlösliche, grösstentheils amorphe Niederschläge.

!) Auf entwässertes Salz berechnet.

Das Baryumsalz wurde durch Zusatz von Chlorbaryumlösung zu der mit überschüssigem Ammoniak bereiteten Ammoniaksalzlösung dargestellt. Es ist gleichfalls amorph.

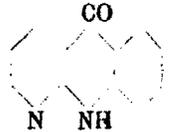
Analyse: Ber. für  $(C_{20}H_{12}N_2O_4)_2Ba$ .

Procente: Ba 16.06.

Gef. " " 16.16.

Wird die Säure längere Zeit mit viel starker Natronlauge gekocht, das ausgeschiedene schwerlösliche Natronsalz durch Zusatz von Wasser gelöst, mit Salzsäure übersäuert und von etwa ungelöst bleibender unveränderter Substanz abfiltrirt, so enthält die Lösung die Spaltungsproducte der complicirten Säure: Anthranilsäure und Chinochinolonecarbonsäure. Zur Gewinnung derselben fällt man die Chinochinolonecarbonsäure aus der sauren Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak aus. Die aus Alkohol umkrystallisirte Säure zeigte den Schmelzpunkt  $317^{\circ}$  und auch alle sonstigen Eigenschaften der Chinochinolonecarbonsäure. Beim Erhitzen lieferte sie ebenso wie diese das bei  $210^{\circ}$  schmelzende weiter unten beschriebene Chinochinolon. Das Filtrat der Chinochinolonecarbonsäure liefert beim Ausäthern Anthranilsäure. Dieselbe gab eine blau schillernde, süß schmeckende wässrige Lösung, aus der sich bei  $144-145^{\circ}$  schmelzende Anthranilsäurekrystalle abschieden.

*ms*-Ketodihydro- $\alpha$ -chinochinolin ( $\alpha$ -Chinochinolon),



Je 5 g Chinochinolonecarbonsäure werden in einem Kölbchen über freier Flamme vorsichtig zum Schmelzen erhitzt und das Erhitzen so lange fortgesetzt, als noch Blasen aus der Flüssigkeit aufsteigen. Sobald die Masse ruhig fließt, lässt man erkalten und kocht die Schmelze so lange mit concentrirter Salzsäure aus, bis nur noch dunkelbraune flockige Verunreinigungen ungelöst sind. Von diesen wird abfiltrirt und die Lösung mit soviel Wasser versetzt, dass die mit in Lösung gegangenen Nebenproducte vollständig ausgefällt werden. Die nunmehr gelb gewordene, verdünnt salzsaure Lösung lässt auf Zusatz von Ammoniak die neue Verbindung als voluminöse gelbe Masse ausfallen. Zur weiteren Reinigung krystallisirt man dieselbe aus viel siedendem Wasser und darauf aus verdünntem Alkohol um. Die Mutterlaugen werden stark eingeeengt und ausgeäthert, wodurch man noch weitere Mengen derselben Substanz erhält. Das so dargestellte Chinochinolon bildet kleine gelbe Nadelchen, welche noch keinen ganz constanten Schmelzpunkt zeigen. Vollkommen rein gewinnt man es durch Auflösen in absolutem Alkohol, Einleiten von

Salzsäuregas in die Lösung und Zersetzen des auskrystallisirten salzsauren Salzes in wässriger Lösung mit Ammoniak. Bei nochmaliger Krystallisation aus Wasser oder verdünntem Alkohol erhält man alsdann schöne, schwach glänzende, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 210°, die sich spielend leicht in Chloroform, sehr leicht in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroin und schwer in Wasser lösen. Aus der Ligroinlösung krystallisiren federartig verwachsene, hellgelbe Nadeln. Die Substanz zeigt basische Eigenschaften, sie bildet mit Mineralsäuren stark blau fluorescirende Lösungen. Die Fluorescenz tritt namentlich bei stark verdünnten Lösungen sehr schön hervor.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8N_2O$ .

Procente: C 73.47, H 4.08, N 14.29.

Gef. » » 73.22, » 4.28, » 14.32.

Salzsaures Salz,  $C_{12}H_8N_2O, HCl$ . Die Darstellung dieses Salzes ist schon bei der Beschreibung der Reinigung des Chinolinons angegeben. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt bildet es schöne hellgelbe Nadeln vom Schmp. 292—293°. Es löst sich sehr leicht und ohne Dissociation in Wasser zu blau fluorescirenden Lösungen, sehr schwer in Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_9N_2OCl$ .

Procente: Cl 15.27.

Gef. » » 15.18.

Platindoppelsalz,  $(C_{12}H_8N_2O)_2H_2PtCl_6$ . Diese Verbindung scheidet sich auf Zusatz von Platinchloridlösung zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes als schwerlöslicher, orangefarbener Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser erhält man schön ausgebildete, orangefarbene, glänzende, breite, rhombische Platten, welche im Capillarrohr bei 248° unter starkem Aufschäumen zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{16}N_4O_4PtCl_6$ .

Procente: Pt 24.16.

Gef. » » 23.80.

Golddoppelsalz bildet aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt goldgelbe, flache Nadeln, welche bei 236° unter Rothfärbung und Zersetzung schmelzen.

Pikrat,  $C_{12}H_8N_2O, C_6H_3N_3O_7$ . Beim Vermischen von stark verdünnten alkoholischen Lösungen der Componenten krystallisirt das Salz in Gestalt glänzender, langer, verwachsener Nadeln aus. Es wurde aus viel Alkohol, in dem es schwerlöslich ist, umkrystallisirt. Das Salz schmilzt nach vorherigem Sintern bei 238°.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{11}N_5O_8$ .

Procente: C 50.82, H 2.59, N 16.47.

Gef. » » 51.01, » 3.02, » 15.76, 15.84.

Die etwas zu niedrig gefundenen Stickstoffwerthe rühren wahrscheinlich davon her, dass die Substanz sehr schwer verbrennlich ist.

*Reductionsversuche mit dem  $\alpha$ -Chinochinolon.*

Es ist schon in der Einleitung erwähnt worden, dass es weder durch Destillation über Zinkstaub noch durch Einwirkung von Phosphorchlorid gelang, vom Chinochinolin aus zu einem sauerstofffreien Körper zu gelangen.

Die über Zinkstaub im Wasserstoffstrom destillierte Substanz war theils ölig, theils krystallisirt und roch stark nach Acetamid. Durch wiederholtes Krystallisiren aus verdünntem Alkohol wurden daraus gelbe Nadeln von allen Eigenschaften des unveränderten  $\alpha$ -Chinochinolons gewonnen. Eine Kohlenstoffwasserstoffbestimmung derselben ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_9N_3O$ .  
 Procents: C 73.47, H 4.08.  
 Gef. » » 73.38, » 4.38.

Eine zweite Substanz konnte nicht isolirt werden.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid wurde im offenen Gefäss bei einer bis auf  $150^{\circ}$  gesteigerten Temperatur ausgeführt, ausserdem wurde versucht, durch Erhitzen der Substanz mit Phosphoroxychlorid im Einschlussrohr bei  $210^{\circ}$  Chlorirung herbeizuführen. Bei der Zersetzung der Phosphorchloride mit Wasser und darauffolgendem Zusatz von Ammoniak wurde jedoch stets das Chinochinolon unverändert wiedergewonnen. Dass hierbei kein labiles Chlorproduct entsteht, welches durch Wasser in Chinochinolon hätte zurückverwandelt werden können, wurde dadurch bewiesen, dass die Reactionsflüssigkeit statt in Wasser in absoluten Alkohol gegossen wurde. Es krystallisirte dann das unveränderte salzsaure Chinochinolon vom Schmp.  $292-293^{\circ}$  quantitativ und in grosser Reinheit aus. Wäre ein schon durch Alkohol zersetzbares Chlorderivat entstanden,<sup>1)</sup> so hätte man wohl in diesem Falle *ms*-Aethoxychinochinolin erhalten müssen.

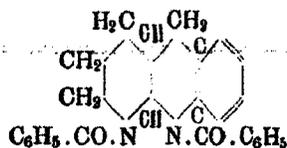
Kochen der alkoholischen Lösung des Chinochinolons mit Natriumamalgam im Ueberschuss verändert dasselbe nicht, auch metallisches Natrium (4—5 Atm. auf 1 Mol. Chinochinolon) führte in siedender alkoholischer Lösung keine Reduction herbei.

Eine Veränderung wurde erst beim Erhitzen des Chinochinolons (2.5 g) mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt  $127^{\circ}$  (8 g) und (2 g) amorphen Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf  $220-230^{\circ}$  erzielt. Das Rohr öffnete sich unter starkem Druck. Die mit Wasser verdünnte und filtrirte Flüssigkeit schied auf Zusatz von Alkali ein gelbes Oel ab, welches mit Aether extrahirt wurde. Da die Menge

<sup>1)</sup> Vgl. M. Schöpf, diese Berichte 26, 2596.

des Reactionsproductes nur gering war, so wurde das Oel in Wasser suspendirt und mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt. Es schied sich dabei eine halbfeste gelbe Masse ab, welche beim Waschen mit sehr wenig Alkohol eine reinweisse krystallinische Substanz hinterliess. Dieselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in stark glänzenden, farblosen Blättchen oder breiten Nadeln vom Schmp. 160° erhalten. Eine Kohlenstoffwasserstoffbestimmung zeigte, obgleich die gefundene Kohlenstoffzahl wegen der geringen zu Gebot stehenden Substanzmenge etwas zu niedrig ausfiel, dass in ihr aller Wahrscheinlichkeit nach das

Dibenzoyloctahydro- $\alpha$ -chinolin,  
vorlag.



Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{24}N_2O_2$ .

Procenta: C 78.79, H 6.06.

Gef. > > 77.97, > 6.22.

Hrn. Dr. Junghahn sage ich für die mir auch bei dieser Arbeit geleistete Unterstützung besten Dank.

#### 34. C. Liebermann: Ueber Allofurfuracrylsäure.

(Vorgetr. in der Sitzung am 14. Januar v. Verf.)

In meiner Arbeit über die Allofurfuracrylsäure <sup>1)</sup> habe ich angegeben, dass es mir bis dahin nicht habe gelingen wollen, den Schmelzpunkt der letzteren Säure >schärfer als 83—87° zu erhalten; bei 82° begann meist eine Sinterung, während der Hauptschmelzpunkt bei 86—87° lag. Diese mangelnde Schärfe des Schmelzpunkts bei völlig scharfen Analysenzahlen schien mir eine Hindeutung darauf, dass kleine Mengen Furfuracrylsäure noch der Allosäure beigemischt sein möchten.

Mit grossen Mengen Allofurfuracrylsäure, die ich im Wesentlichen auf dem früher (l. c.) von mir angegebenen Wege darstellte, habe ich seitdem die Trennung von etwaigen Beimischungen in sehr verschiedener Weise versucht. So wurden systematische Trennungen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 288.

mit je 10—15 g Säure vom Schmelzpunkt 82—88° in folgenden Richtungen vorgenommen:

Partielle Fällung der benzolischen Lösung mit Ligroin; Erneuerung dieses Verfahrens auf die gefällte, wie auf die Mutterlängensubstanz — 8 Fractionen.

Lösen der Säure in Sodalösung, Fällung mit Salzsäure, wobei ein beträchtlicher Theil der Säure in Lösung bleibt und nach dem Filtriren für sich ausgeäthert wird; in mehrfacher Wiederholung derselben Operation — 6 Fractionen.

Systematische Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff.

Alle diese u. a. Mittel, die bei der ersten Trennung von Furfur- und Allofurfuracrylsäure treffliche Dienste leisteten und fast sofort reine Furfuracrylsäure gaben, liessen die Sachlage gegen die oben citirte im Wesentlichen unverändert, fast alle Fractionen schmolzen unscharf in mehr oder weniger engen Grenzen in dem Intervall von 82—90°, während eine beliebig gewählte Fraction von 82—86° Schmelzpunkt wieder scharf die richtigen Zahlen bei der Elementaranalyse:

Analyse: Ber. für  $C_7H_6O_3$ .  
 Procente: C 60.87, H 4.34  
 Gef. » » 60.78, » 4.48

wie bei der Titrirung mit Kalilauge:

Analyse: Ber. für  $C_7H_6O_3$ .  
 Procente: KOH 40.58  
 Gef. » » 40.40

ergab.

Nur hin und wieder waren kleine Fractionen von einem um 100° liegenden Schmelzpunkt beobachtet worden, die aber für besonders unrein angesehen wurden.

Erst als sehr langsam verlaufende Krystallisationen, welche auf Krystallformen hinarbeiten bezweckten<sup>1)</sup>, aus Schwefelkohlenstoff und aus Benzol mit der Säure 83—87° vorgenommen wurden, liess sich feststellen, dass thatsächlich das Material nicht ganz einheitlich war, indem sich neben den hauptächtlichen Nadeln wenig zahlreiche, kleine, glasglänzende, gut ausgebildete wasserklare Prismen zeigten.

Aus einer grösseren Menge Materials mechanisch ausgelesen, zeigten sie den Schmelzpunkt 102—104°, den sie beim Umkrystallisiren unverändert — meist scharf 103° — ebenso wie ihre sehr charakteristische Form, beibehielten.

Bei der Analyse ergaben sie scharf die Zahlen der Furfuracrylsäure:

Analyse: Ber. für  $C_7H_6O_3$ .  
 Procente: C 60.87, H 4.34.  
 Gef. » » 60.94, » 4.44.

<sup>1)</sup> Siehe meine Abhandlg. über Allozimmtsäure, diese Berichte 27, 2048.

Als die nämliche Substanz ergaben sich auch die oben erwähnten geringen, um  $100^{\circ}$  schmelzenden Fractionen. Nach 2 Krystallisationen aus Benzol zeigten sie denselben Schmelzpunkt, Löslichkeit und Habitus, sowie Elementarzusammensetzung:

Gef. Procente: C 60,78, H 4,45.

Doch konnten von dieser anscheinend reinen Verbindung auf diesen Wegen stets nur sehr kleine Mengen erhalten werden.

Auch mittels der Metallsalze war eine bessere Zerlegung der Säure  $83-87^{\circ}$  nicht möglich, obwohl sich namentlich die Blei-, Baryum- und Cadmiumsalze der Furfuracrylsäure in der Löslichkeit beträchtlich von denen der Allosäure unterscheiden und speciell Cadmiumchlorid Furfuracrylsäure, nicht aber die Allosäure aus gleich concentrirten Lösungen ihrer Ammoniaksalze fällt.

Desgleichen liess sich mit dem Anilinsalz, welches bei der Reinigung der Alloximsäure so vortreffliche Dienste leistet, kein Erfolg erzielen. Endlich gab aber das Piperidinsalz die gewünschten Resultate.

Sowohl Furfuracryl- wie Allofurfuracrylsäure (Schmelzpunkt  $82-86^{\circ}$ ) geben in Benzollösung mit Piperidin zusammengebracht krystallisirte Salze. Aber das der Allosäure ist bei weitem schwerer löslich. 2 g Allosäure ( $82-86^{\circ}$ ) in 4 g Benzol gelöst und mit 1,2 g Piperidin versetzt, erstarrten unter starker Wärmeentwicklung sofort zu einem Brei schöner Nadeln, die auf Thon abgesaugt 2,5 g des Salzes ergaben; bei Furfuracrylsäure bleibt unter gleichen Mischungsverhältnissen Alles klar, eine Krystallisation begann erst nach  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde und ergab ca. 1 g Salz. Beide Salze lassen sich aus wenig Benzol sehr gut umkrystallisiren und bilden dann schöne, völlig weisse, seideglänzende Nadeln. In Wasser sind beide spielend löslich. Ihre Zusammensetzung ist normal  $C_6H_{11}N \cdot C_7H_6O_3$ .

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{17}NO_3$ .

Procente: N 6,28.

Gef. f. d. Furfuracryls. Salz » » 7,57.

» f. d. Allofurfuracryls. Salz » » 7,11.

Der etwas zu hohe Befund an Stickstoff rührt daher, dass das Salz beim Erwärmen sehr leicht Piperidin verliert, was bei der Verbrennung nicht genügend beachtet worden war. Aus demselben Grunde ist der Schmelzpunkt beider Verbindungen sehr unsharp, namentlich der des furfuracrylsauren Salzes, welcher bei  $120-126^{\circ}$  liegt, während der des allosauren bei  $130-132^{\circ}$  gefunden wurde.

Mit Salzsäure zersetzt ergab das furfuracrylsaure Piperidin sofort reine Furfuracrylsäure vom Schmp.  $141^{\circ}$ ; das aus Benzol umkrystallisirte der Allosäure  $82-87^{\circ}$  aber eine Säure, die direct oder nach dem Umkrystallisiren den scharfen Schmp.  $103-104^{\circ}$  zeigte.

Von Neuem in das Piperidinsalz verwandelt, giebt sie das oben erwähnte Allosalz und veränderte sich bei wiederholter Abscheidung und Ueberführung in dasselbe nicht mehr.

Diese Verbindung ist mit der obigen vom gleichen Schmelzpunkt identisch, wie alle ihre Eigenschaften, so wie die Analyse und titrimetrische Bestimmung zeigen:

Analyse: Gef. Proc.: C 60.88, H 4.51.

» KOH 40.52<sup>1)</sup>.

Auf diesem Wege ist sie nun leicht zugänglich, denn eine noch gar nicht sehr reine Allosäure 82 — 90° ergab so über 50 pCt. der Säure vom Schmp. 103°, während sorgfältig gereinigte Allosäure vom Schmp. 83—87° auch nach dem Umkrystallisiren des Piperidinsalzes und der daraus abgeschiedenen Säure noch 70 pCt. vom Ausgangsgewicht an Säure vom Schmp. 103° lieferte.

Da diese Säure unzweifelhaft rein und einheitlich ist, will ich ihre Eigenschaften hier noch etwas specieller angeben. In ihren Löslichkeitsverhältnissen steht sie in der Mitte zwischen der Furfuracrylsäure und der Allosäure 83—87°. In heissem Wasser löst sie sich stark, wenig in kaltem und krystallisirt daher beim Erkalten der Lösung gut aus. Doch ist dieses Lösungsmittel für ihre Reinigung nicht günstig. Das beste Lösungsmittel ist Benzol, in dem sie heiss sehr stark, kalt mässig löslich ist.

100 Th. Benzol von 19° lösten:

Furfuracrylsäure	Allosäure 103°	Allosäure 83—87°
1.1 Th.	6.0 Th.	13.2 Th.

Im Habitus unterscheidet sie sich mit ihren glasglänzenden, flächenreichen, rhombischen Formen durchaus sowohl von den langen, dünnen Nadeln der Furfuracrylsäure, wie von den mehr mikroskopischen Nadelchen der Säure 83—87°. Den schwachen Stich ins Gelbliche, welchen die letztere Säure fast immer bewahrt, hat sie nicht mehr, sondern erscheint ganz farblos. Aus Benzol habe ich sie neuerdings in wahrscheinlich messbaren Krystallen erhalten.

Im Uebrigen theilt sie alle Eigenschaften der Allosäure 83—87° beim Erhitzen, Säuren gegenüber u. s. f.

Beim Sieden in einem Fractionirkügelchen mit ca. 5 cm Ansatzhöhe des Ableitungsrohres ging von 1.5 g Substanz gar keine Säure, sondern nur ihr Zersetzungsproduct Furfuräthylen über. Als das Sieden nach 2—3 Minuten unterbrochen wurde, enthielt das Kölbchen noch 1 g Substanz, welche bei 135 — 138° schmolz und nach dem Umkrystallisiren ohne besonderen Verlust den Schmp. 141° der reinen Furfuracrylsäure zeigte. In letztere lagert sich also die Allosäure 103° beim Sieden um.

<sup>1)</sup> Dieselbe Zahl 40.52 pCt. KOH ergab ein Parallelversuch der Titrirung von Furfuracrylsäure.

Die Umlagerung erfolgt aber in anderen Fällen weit schwieriger als bei der Allosäure 83—87°. Letztere konnte ich, indem ich ihre Lösung in 5 Th. Benzol während 7 Stunden auf 200° erhitzte, fast ganz umlagern (1 g Allosäure gab 0.9 g Furfuracrylsäure); die Säure 103° veränderte sich unter denselben Verhältnissen nur sehr wenig. Auch durch trocknes Erhitzen im Rohr bei 150° wurde sie in 36 Stunden nicht umgelagert. Die vergleichenden Versuche über den Einfluss des Sonnenlichts habe ich bisher noch nicht zu Ende geführt.

Betrachtet man die Säure 83—87° als nicht ganz reine Allosäure, so wächst demnach durch kleine Verunreinigungen die Umlagerungsfähigkeit der Säure.

Etwas Ähnliches habe ich früher bei noch spurenweise verunreinigter Allozimmtsäure namentlich dem Licht gegenüber beobachtet. Die Erscheinung ist dieselbe wie sie öfter bei Polymerisationen, namentlich aber bei zahlreichen Zersetzungsvorgängen an Licht und Luft beobachtet wird, wo sich absolut reine Substanzen oft so sehr viel besser, als auch nur minimal verunreinigte halten.

Es bleibt nun noch zu entscheiden, ob die Allosäure 83—87° als eine besondere Modification oder als eine durch Furfuracrylsäurebeimischung noch verunreinigte Allosäure 103° zu betrachten ist. Ich glaube das Letztere annehmen zu müssen, zumal besonders zwingende Kennzeichen für die absolute Einheitlichkeit der Säure 83—87° nicht vorliegen.

Zwecks Entscheidung dieser Frage wurden die benzolischen Mutterlaugen von dem auskrystallisirten Piperidinsalz der Allosäure (s. o.) zerlegt, indem man ihnen mit wässriger Salzsäure das Piperidin entzog, die Benzollösung durch Chlorcalcium trocknete und aus ihr durch Verdunstenlassen die Säuren gewann. In Fällen, in denen von noch roherer Allosäure ausgegangen war, liessen sich in diesen Benzolmutterlaugen noch beträchtliche Mengen Furfuracrylsäure nachweisen, in Fällen, in denen mehrfach vorher gereinigte Allosäure 83—87° zur Verwendung kam, war die Menge der so nachweisbaren Furfuracrylsäure aber ziemlich gering, und aus den Mutterlaugen-Piperidinsalzen wurde wieder hauptsächlich zwischen 80—90° schmelzende Säure frei gemacht, die entweder direct oder erst nach neuem Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin mittels Piperidin neue Mengen Allofurfuracrylsäure 103° lieferten. Kleine Mengen Furfuracrylsäure konnten aber doch immer nachgewiesen werden.

Ein ähnlich bestätigendes Resultat ergab auch folgender Versuch, bei dem reine Furfuracrylsäure (0.5 g) und Allosäure 103° (0.5 g), warm in Benzol gelöst, gemischt wurden, um das Verhalten der Mischung und ihre Trennbarkeit kennen zu lernen. Beim Erkalten derselben schied sich alsbald 0.45 g einer Säure aus, die bei 130—138° schmolz und durch einmaliges Umkrystallisiren sofort auf-

den Schmelzpunkt der Furfuracrylsäure 141° kam. Der durch theilweise Benzolverdunstung erhaltene 2. Anschuss betrug gleichfalls 0,45 g und schmolz von 82—92°. Er liess sich nicht durch einmaliges Umkrystallisiren wohl aber mittels Durchführens durch das Piperidinsalz zu einem sehr beträchtlichen Theile in reine Allosäure 103° überführen. Die letzten Mutterlaugen endlich gaben noch gut aussehende farblose krystallinische Nadelchen, welche bei 82—86° schmolzen. Da diese füglich nur aus Allosäure und, gemäss der grossen gleich anfangs ausgefallenen Menge Furfuracrylsäure, wenig dieser letzteren bestehen konnten, scheint mir der Schluss gerechtfertigt, dass nur die Säure 103° ein völlig reines Individuum, die niedrig schmelzende Allosäure aber eine Mischung mit wenig Furfuracrylsäure oder kleinen Mengen einer Doppelverbindung beider ist.

Noch bevor ich die Allosäure 103° aufgefunden hatte, hatte Herr Prof. Stohmann die Güte, einige physikalische Constanten der Allosäure (82—86°) im Vergleich zur Furfuracrylsäure bestimmen zu lassen, welche ich hier anführe, weil sie, wenn sie auch nach Obigem eine kleine Aenderung für die Säure 103° erfahren dürften, doch deutlich wieder den Unterschied der beiden Stereoisomeren — wie Zimmtsäure zur Allozimmtsäure — zeigen:

	Wärmeworth.	Elektr. Leitvermögen 100 K <sup>1)</sup>
Furfuracrylsäure . . . .	757.3 Cal.	0.00325
Allofurfuracrylsäure (82—86°)	761.6 »	0.00782

Allofurfuracrylsäure habe ich bisher nur aus der Furfuralmalonsäure erhalten; bei der Synthese der Furfuracrylsäure aus Furfurol mit Essigsäureanhydrid<sup>2)</sup> entsteht keine Allosäure.

Organisches Laborat. der technischen Hochschule zu Berlin.

### 35. C. Liebermann: Zur Constitution der Phenylmonobromacrylsäuren (Bromzimmtsäuren).

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Von Phenylmonobromacrylsäuren sind z. Z. drei gut bekannt, nämlich die Glaser'sche sogen.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromzimmtsäure, für welche beide Erlenmeyer die Stellung des Broms am  $\alpha$ -Kohlenstoff nachgewiesen hat, und das von Michael und Browne<sup>3)</sup> durch Bromwasserstoffaddition an Phenylpropionsäure erhaltene Phenylpropionsäurehydrobromid (Schmp. 153,5°), welches das Brom am  $\beta$ -Kohlenstoff hat. Ein viertes Isomeres, welches nach Michael und Browne

<sup>1)</sup> Von Hrn. Dr. Paulin Laboratorium des Hrn Prof. Ostwald bestimmt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 10, 357.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 1378; 20, 552.

gleichzeitig mit letzterer Verbindung aus Phenylpropionsäure und Bromwasserstoff in kleiner Menge entstehen soll, aber von Scholz und mir<sup>1)</sup> nicht sicher wieder aufgefunden werden konnte, ist, da Michael und Browne auch inzwischen nichts weiter darüber haben hören lassen, wohl vorläufig aus der Liste dieser Isomeren zu streichen. Auch die Erlenmeyer<sup>2)</sup>-Stockmeier'sche Säure, vom Schmp. 159 bis 160°, kann noch nicht als sicher verschieden von dem obigen Phenylpropionsäurehydrobromid angesehen werden<sup>3)</sup>.

Für Glaser's  $\beta$ -Bromzimmtsäure hat Erlenmeyer sen.<sup>4)</sup>, veranlaßt durch ihre Umlagerung in Glaser's sogen.  $\alpha$ -Säure, die Zugehörigkeit zur Allo-(iso)-zimmtsäure vermuthet und durch Resubstitution des Broms durch Wasserstoff bewiesen. Bald darauf haben Scholz und ich<sup>1)</sup> die gleiche Zugehörigkeit zur Allozimmtsäure für das Phenylpropionsäurehydrobromid kennen gelehrt.

Es fehlt daher für die Kenntnis der sterischen Constitution der sicher bekannten Monobromzimmtsäuren nur noch der directe Nachweis der Grundform für die Glaser'sche  $\alpha$ -Bromzimmtsäure, als welche Erlenmeyer die Zimmtsäure bereits vermuthet hat.

Zwar hat sich Hr. Erlenmeyer diesen Versuch vorbehalten, und ich hatte daher meine eigenen Versuche nach dieser Richtung zurückgehalten; da aber seitdem 3 Jahre verflossen sind, so halte ich mich für berechtigt, meine früheren und neueren Erfahrungen hierüber jetzt mitzuthellen, um dies Kapitel zum Abschluss zu bringen.

Die zu den Versuchen benutzte Glaser'sche sogen.  $\alpha$ -Bromzimmtsäure war theils nach Glaser's Vorschrift<sup>5)</sup> dargestellt, und durch das Ammonsalz<sup>6)</sup> gereinigt, theils als Zerfallsproduct des Allozimmtsäuredibromids<sup>7)</sup> gewonnen worden. Sie schmolz bei 131 bis 132° und war analysenrein.

Die Resubstitution des Broms durch Wasserstoff, durch Kochen der alkoholischen Lösung der Säure mit Zinkfeile, vollzieht sich bei dieser Säure weitaus schwerer als bei ihren Isomeren<sup>8)</sup>. Vierstündiges Kochen genügte zu ihrer vollkommenen Entbromung nicht. Auch als nach Verjagen des Alkohols die Säure aus ihrem Zinksalz wieder frei gemacht, und von Neuem 4 Stunden mit Alkohol und Zinkfeile be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 552.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 1936.

<sup>3)</sup> Der Schmelzpunkt 159—160° kommt nach meiner Erfahrung der reinen Säure vom Schmelzpunkt 153,5° zu.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 23, 3130.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 143, 330.

<sup>6)</sup> Für diese Reinigung dürfen die wässrig-ammoniakalischen Lösungen nicht zu verdünnt sein, da sonst die Krystallisation des Ammonsalzes zu langsam, oft erst andern Tage, erfolgt. Auch von Zimmtsäure lässt sich die sogen.  $\alpha$ -Bromzimmtsäure auf diesem Wege trennen.

<sup>7)</sup> Diese Berichte 27, 2043.

<sup>8)</sup> Diese Berichte 25, 950.

handelt wurde, enthielt die entstandene Säure noch 6 pCt. Brom. Bromfrei erhielt man die Säure erst bei einer dritten gleichen Behandlung; am besten lässt man das Kochen jedesmal 5 Stunden andauern.

Infolge dieser mehrfachen Behandlung konnte die Ausbeute nicht mehr ganz quantitativ gehalten werden, indess ergaben sich doch noch 80 pCt. vom Theoretischen an entbromter Säure, welche sich als vollkommen reine Zimmtsäure ihren Eigenschaften und der Analyse nach erwies.

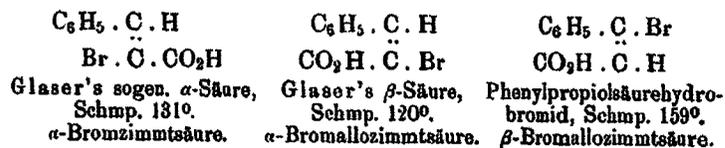
Analyse: Ber. für  $C_9H_8O_2$ .

Procente: C 72.97, H 5.41.

Gef. » » 73.04, » 5.56.

Hierbei könnte es allerdings zunächst zweifelhaft erscheinen, ob bei diesem Versuch nicht auch Allozimmtsäure entstanden, aber bei der längeren Dauer der Resubstitution, wobei kleine Mengen Bromzinks entstehen, durch letzteres in Zimmtsäure umgelagert worden sei. Diese Annahme hat aber deshalb keine Wahrscheinlichkeit für sich, weil schon nach dem ersten 5stündigen Kochen, wobei doch die Hauptreaction vorüber ist, sich neben der bromhaltigen Säure und Zimmtsäure keine Allozimmtsäure vorfand. Auch lehrt der frühere Versuch von Scholz und mir am Phenylpropionsäurehydrobromid unter denselben Reactionsbedingungen, dass Allozimmtsäure diese Reaction wenigstens der Hauptsache nach aushält.

Man ist daher wohl berechtigt zu schliessen, dass Glaser's sogen.  $\alpha$ -Bromzimmtsäure eine substituirte Zimmtsäure ist. Danach ergeben sich für die drei Bromzimmtsäuren die folgenden sterischen Formeln und Benennungen:



Die sterischen Formeln geben im vorliegenden Fall den Charakter, namentlich der beiden erstgenannten Säuren, sehr gut wieder. Nicht allein bezüglich der schon von Erlenmeyer hervorgehobenen Umlagerungsfähigkeit der  $\alpha$ -Bromallozimmtsäure in  $\alpha$ -Bromzimmtsäure, und der von Roser und Haseloff<sup>1)</sup> bereits erwähnten Ueberföhrbarkeit der Glaser'schen  $\beta$ -Säure ( $\alpha$ -Bromallozimmtsäure) in ein Indonaphtenderivat, zu welcher Reaction die  $\alpha$ -Bromzimmtsäure unfähig ist, sondern auch bezüglich der physikalischen Eigenschaften der beiden Stereoisomeren, des höheren Schmelzpunkts und der geringeren

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1577. Auch Roser und Haseloff deuten schon, wenn auch etwas dunkel, auf die sterische Verschiedenheit der beiden Säuren hin.

Löslichkeit der Säure wie des Ammon- und Baryumsalzes beim Zimmtsäure- gegenüber dem Allozimmtsäureabkömmling.

Auch die reichliche Bildung von  $\alpha$ -Bromzimmtsäure aus der freiwilligen Zersetzung von Allozimmtsäuredibromid lässt sich sehr gut unter Zugrundelegung der von Wislicenus entwickelten sterischen Anschauungen verstehen. Denn das Allozimmtsäuredibromid kann leicht durch einmalige Drehung und darauffolgende Bromwasserstoffabspaltung in



Allozimmtsäuredibromid

 $\alpha$ -Bromzimmtsäure

$\alpha$ -Bromzimmtsäure übergehen. In der nämlichen Weise ist die Bildung von Glaser's  $\beta$ -Säure aus



Zimmtsäuredibromid

 $\alpha$ -Bromallozimmtsäure  
(Glaser's  $\beta$ -Säure)

leicht verständlich. Dagegen stösst man, bei Zugrundelegung der Anschauungen von Wislicenus, doch auch hier auf Schwierigkeiten. Die Bildung von Glaser's  $\alpha$ -Säure ( $\alpha$ -Bromzimmtsäure) aus Zimmtsäuredibromid lässt sich dann nur durch eine Umlagerung oder eine Abspaltung von Bromwasserstoff aus einer unbegünstigten Lage — was ziemlich auf dasselbe hinauskommt — erklären.

### 36. C. Liebermann: Ueber $\alpha$ - und $\beta$ -Isatropasäure.

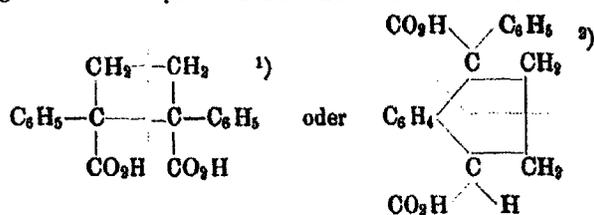
(Eingegangen am 30. Januar.)

Seitdem ich nachgewiesen habe<sup>1)</sup>, dass die verschiedenen Truxillsäuren unter sich raumisomere Dizimmtsäuren sind, ist es mir sehr wahrscheinlich geworden, dass auch die den Truxillsäuren so ähnlichen, dimolecularen Atropasäuren, welche Fittig<sup>2)</sup> als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isatropasäure beschrieben hat, in dem gleichen Verhältniss der Raumisomerie zu einander stehen. Fittig schreibt auch bereits den beiden isomeren Isatropasäuren ein und dieselbe Formel zu, ohne derselben indessen damals (1880), wo die sterischen Verhältnisse noch wenig

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 2253 u. 23, 2516.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 206, 34.

Beachtung fanden, diese Bedeutung unterzulegen. Welcher der von Fittig für die Isatropasäuren discutirten beiden Formeln:



man nun auch den Vorzug geben mag, so sieht man doch, namentlich mit Zuhilfenahme der sterischen Modelle, dass sie der cis-trans-Isomerie fähig sind.

Auf die Discussion dieser Formeln kann ich mich heute noch nicht einlassen, da meine Arbeiten in dieser Richtung noch nicht weit genug fortgeschritten sind. Dagegen habe ich im Verlauf der Untersuchung an den Aethern und Anhydriden der Isatropasäuren einige Beobachtungen gemacht, die mir bereits mittheilenswerth erscheinen, zumal auch einige derselben mit Angaben von Fittig in Widerspruch stehen.

Zur Darstellung von  $\alpha$ -Isatropasäureester wurde reine — von  $\beta$ -Säure vollständig freie —  $\alpha$ -Isatropasäure in ihrem 8fachen Gewicht absoluten Alkohols gelöst und Salzsäuregas eingeleitet.

Der eintretenden Reactionswärme wurde dabei freies Spiel gelassen und das Einleiten der Salzsäure bis zur Wiederabkühlung und Sättigung fortgesetzt. Schon während oder kurz nach dem Einleiten der Salzsäure schied sich ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, der sich fortdauernd vermehrte und in 48 Stunden an Gewicht der angewendeten Säure gleichkam. Da er in Soda sich in der Kälte völlig löste, so konnte er nicht der von Fittig angegebene neutrale Isatropasäureester sein <sup>2)</sup>.

Um diesen zu erhalten wurde die obige alkoholisch-salzsäure Mischung in der Druckflasche 5 Stunden auf 60—70° erhitzt. Da auch hiernach bei einer Vorprobe noch eine beträchtliche Menge des Reactionproducts sich in Soda löslich erwies, so wurde die Trennung der entstandenen Producte so vorgenommen, dass die Reactionsmasse nach Verjagen des Chloräthyls, vorsichtig zu überschüssiger abge-

<sup>1)</sup> Die punktirten Linien deuten die Bildung aus 2 Mol. Atropasäure an.

<sup>2)</sup> Nach letzterer Formel wären die Isatropasäuren phenylirte Tetrahydronaphthalindicarbonsäuren.

<sup>3)</sup> Auch wenn man nach Fittig arbeitet und nach dem Einleiten der Salzsäure den Alkohol abdestillirt, bekommt man nur sehr wenig neutralen Ester; dagegen verharzt die Säure dabei bisweilen und ist dann sehr schwierig zu reinigen.

kühlter Sodalösung gegeben, und dann ausgeäthert wurde. In den Aether ging nun der neutrale Ester hinein, während aus der völlig ausgeätherten u. s. w. Sodalösung durch Salzsäure eine krystallinische Säure gefällt wurde, die mit der früher beobachteten identisch war.

Isatropasäurediäthylester,  $C_{16}H_{14}(CO_2C_2H_5)_2$ .

Dieser Ester verblieb nach dem Verjagen des Aethers als Oel, welches aber meist bald freiwillig erstarrte.

Durch Abpressen, Lösen in heissem Ligroin und Verdunsten der Lösung über Paraffin wurde die Verbindung allmählich als bei  $78-79^\circ$  schmelzende Nadelchen erhalten. Ihre grosse Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln erschwert ihre Reinigung sehr. In Wasser und Soda ist die Verbindung unlöslich.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}O_4$ :

Procente: C 75.00, H 6.82.

Gef. » » 74.91, » 7.16.

Bei der Molecularbestimmung nach Raoult in Eisessig ergab sie:

Mol. Ber. 352,

» Gef. 325, 315.

Die Molecularbestimmung bestätigt in willkommener Weise die auch bisher schon angenommene dimoleculare Formel  $C_{16}H_{14}O_4$  der Isatropasäure.

Dagegen stimmt der Schmelzpunkt des Esters in keiner Weise mit Fittig's Angaben überein, der ihm den Schmp.  $180-181^\circ$  beilegt, falls nicht etwa ein Schreibfehler  $-80-81^\circ$  vorliegt. Zunächst schien es aber nothwendig, festzustellen, ob der Ester auch noch der  $\alpha$ -Isatropasäure angehöre.

Der Ester ist durch wässriges Kali nur äusserst schwer zerlegbar, die Zerlegung musste daher durch alkoholisches Kali bewerkstelligt werden.

Aus der Zerlegung geht nach Verjagen des Alkohols und Fällen mit Salzsäure eine Säure hervor, welche wie die Isatropasäuren öfters zuerst harzig ausfällt. Um sie auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isatropasäure zu untersuchen wurde sie hierauf in Ammoniak gelöst und Chlorbaryum zugefügt. Nach kurzem<sup>1)</sup> Stehen schied sich in der Kälte, sofort und vollständig beim Erhitzen, ein starker Niederschlag aus, der nur  $\beta$ -Isatropasäure sein konnte. Diese Säure wurde dann auch bei der Zer-

<sup>1)</sup> Fittig, der diese sehr gute Trennung der  $\alpha$ - von der  $\beta$ -Isatropasäure durch das Barymsalz angegeben hat, sagt nicht ganz correct, dass die Lösung in der Kälte klar bleibe und der Niederschlag erst durch Kochen erfolge. Thatsächlich tritt die Fällung auch in der Kälte bei kurzem Stehen (z. B.  $\frac{1}{4}$  Stunde und weniger) und zwar ziemlich reichlich ein. In der Hitze ist das Barymsalz fast unlöslich.

legung des Salzes nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig leicht ganz rein erhalten, wie der Schmelzpunkt  $206^{\circ}$  und die Analyse der Säure:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{16}O_4$ .

Procente: C 72.97, H 5.40,

Gef. » » 72.87, » 5.60,

sowie ihres Baryumsalzes

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{14}O_4Ba$ .

Procente: Ba 31.79,

Gef. » » 31.74, 31.80,

ergaben.

In der Mutterlauge des Baryumsalzes von der Zerlegung des Esters befand sich  $\alpha$ -Isatropasäure, welche leicht ganz rein und vom richtigen Schmp.  $235^{\circ}$  erhalten werden konnte.

Es findet also bei der Bildung des neutralen Esters eine theilweise Umlagerung der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Isatropasäure statt. Die Umlagerung ist sogar ziemlich vollkommen, indem die gebildete  $\beta$ -Säure das eine Mal 73 pCt. ein anderes Mal 80 pCt. der Gesamtsäuremenge betrug.

Der vorbeschriebene Ester ist daher ein Gemisch von vorwiegend  $\beta$ - mit weniger  $\alpha$ -Verbindung.

Dies würde nun zwar den Schmelzpunktunterschied mit Fittig's Angabe erklären, doch gelang es mir nie auf diesem Wege die Umlagerung zu vermeiden und Fittig's Verbindung zu erhalten. Und auch als  $\alpha$ -isatropasaures Silber mit Jodäthyl umgesetzt wurde, bildete sich ein neutraler Ester, welcher nicht bei  $180$ — $181^{\circ}$  sondern bei  $81$ — $83^{\circ}$  schmolz.

Es scheint mir leicht möglich, dass bei Fittig's Angabe eine Verwechslung derart stattgefunden hat, dass zur Analyse zwar der neutrale Ester, zum Schmelzpunkt aber der oben erwähnte bei der Esterification auskrystallisirende Körper verwendet worden ist. Dieser schmilzt nämlich um  $180^{\circ}$ , in ganz reinem Zustande bei  $186^{\circ}$ .

Isatropaäthylestersäure,  $C_{16}H_{14}(CO_2H)(CO_2C_2H_5)$ . Die Gewinnung dieser neben dem neutralen Ester sich bildenden säureartigen Verbindung ist oben beschrieben worden. Auch nach lange fortgesetzter Esterification in der Wärme ist sie noch in beträchtlicher Menge vorhanden, in dem obigen Falle waren neben 3.7 g neutralen Esters 7.5 g der neuen Säure gebildet.

Diese ist sehr leicht zu reinigen, da sie schon aus der alkalischen Lösung durch Säuren schön krystallinisch gefällt wird. Zudem besitzt sie ein sehr schwer lösliches Baryumsalz, das sich aber von dem krystallinischen der  $\beta$ -Säure durch seine flockige Form gut unterscheiden lässt. In Benzol ist die Säure in der Wärme leicht löslich, im Gegensatz zu den in Benzol nur spurenweise löslichen beiden Isatropasäuren. Aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen, aber wasserklaren, flächenreichen Platten. Schmp.  $186^{\circ}$ .

Die Zusammensetzung ergibt sich aus der Analyse der Säure:

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

Procente: C 74.07,

H 6.17.

Gef. » » 73.50, 73.47, 73.19,<sup>1)</sup> » 6.36, 6.37.

sowie aus derjenigen ihres Baryumsalzes

Analyse: Ber. für  $(C_{20}H_{18}O_4)_2Ba$ .

Procente: Ba 17.48.

Gef. » » 17.27.

Auch diese Verbindung spricht für die Mol.-Formel  $C_{18}H_{16}O_4$  der Isatropasäure.

Isatropaäthylestersäure erhält man in einer Ausbeute von 90 pCt. wenn man  $\alpha$ -Isatropasäure in ihrem 8fachen Gewicht Alkohol mit Salzsäuregas gesättigt 48 Stunden stehen lässt, wonach sie fast vollständig auskrystallisirt und so gut wie rein ist.

Diese Säure giebt nun bei ihrer Spaltung durch Kochen mit wässriger 33procentiger Kalilauge in sofern ein sehr interessantes Resultat, als sie gleichfalls ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isatropasäure liefert; und zwar bestand dasselbe aus 2 Theilen  $\beta$ - und einem Theil  $\alpha$ -Isatropasäure.

Während Fittig früher den Uebergang von  $\beta$ - in  $\alpha$ -Isatropasäure durch Erhitzen der ersteren auf 220–230° beobachtet hat, ergibt sich hier in sehr erwünschter Weise ein sehr einfacher und glatter Weg um zu der bisher so äusserst schwer zugänglichen  $\beta$ -Isatropasäure — die sich aus Atropasäure nur in höchst geringer Menge bildet — zu gelangen<sup>2)</sup>. Ja die Umwandlung ist fast quantitativ durchführbar, indem die nicht umgewandelte  $\alpha$ -Säure sich immer leicht wieder isoliren und von Neuem umlagern lässt.

Die Umlagerung der  $\alpha$ - in  $\beta$ -Isatropasäure erfolgt bei dem Prozess übrigens nicht durch die Salzsäure allein, sondern durch die Bildung der Estersäure. Denn wässrige rauchende Salzsäure liess auch bei 40stündigem Erhitzen auf 100° die  $\alpha$ -Isatropasäure vollkommen unverändert.

Scheinbar ganz verschieden von  $\alpha$ -Isatropasäure verhält sich auffallender Weise  $\beta$ -Isatropasäure beim Einleiten von Salzsäuregas in ihre Lösung im 8fachen Gewicht Alkohol. Auch nach 60stündigem Stehen ist die Flüssigkeit noch völlig klar und frei von irgend welcher Ausscheidung. Als diese Lösung dann in derselben Weise wie oben für die  $\alpha$ -Verbindung verarbeitet wurde, wurden ca. 10 pCt. neutralen Esters erhalten, der ölig blieb. Der Rest stellt eine Säure dar, die leicht verharzt, weshalb man sie aus der Sodalösung erst nach vorherigem Abkühlen

<sup>1)</sup> Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich, und giebt daher leicht zu wenig Kohlenstoff.

<sup>2)</sup> 34 g  $\alpha$ -Isatropasäure gaben bei einmaliger Behandlung 23 g  $\beta$ -Isatropasäure neben 8 g unverändert zurückgewonnener  $\alpha$ -Säure.

auf 0° ausfällen darf. Sie fällt dann krümlig, backt dann zusammen und wird hart. Aus wenig Eisessig, in dem sie äusserst löslich ist, lässt sie sich umkrystallisiren. Sie ist keine Isatropasäure, da sie sich leicht in Benzol löst, einen viel niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, und gegen Chlorbaryum anders verhält wie  $\beta$ -Säure. Auch der vorigen Isatropaestersäure gleicht sie anfangs nicht ganz, doch scheinen ihre abweichenden Eigenschaften nur von der Beimischung einer anderen Säure herzuführen. Namentlich ist ihre Löslichkeit in Alkohol viel grösser, sonst hätte sie sich ja auch schon aus der ursprünglich alkoholisch-salzsäuren Lösung ausscheiden müssen. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird sie aber zu  $\beta$ -Isatropasäure zerlegt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig erhielt ich sie indess schliesslich wieder mit den Eigenschaften der oben geschilderten Isatropaestersäure und von derselben Zusammensetzung:

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

Procente: C 74.07, H 6.17.

Gef. » » 73.70, » 6.32.

Den Vorgang erkläre ich mir vorderhand so, dass, da bei den von mir in Aussicht genommenen sterischen Formeln der Isatropasäure die beiden Carboxyle verschiedenen Werth haben, sich zuerst die isomere, labilere  $\beta$ -Isatropaestersäure bildet, die bei dem Umkrystallisiren und Reinigen allmählich in die frühere stabilere übergeht.

Um noch den neutralen  $\beta$ -Isatropasäureäthylester kennen zu lernen, den Fittig als unkrystallisirbaren Syrup beschreibt, wurde  $\beta$ -isatropasäures Silber mit überschüssigem Jodäthyl in Aether stehen gelassen. Nach 48 Stunden wurde vom Jodsilber abfiltrirt und der beim Verdampfen des Filtrats hinterbleibende Ester in ätherischer Lösung mit Soda durchgeschüttelt, um Spuren einer vorhandenen Säure zu entfernen.  $\beta$ -Isatropasäureäthylester wurde so als Syrup erhalten, der weder durch Impfen mit Kryställchen des obigen neutralen Esters noch durch Kälte zum Krystallisiren zu bringen war. Die Molecularbestimmung nach der Gefrierpunktmethode in Benzol ergab richtig:

Ber. für  $C_{22}H_{24}O_4$

Mol. 352,

gef. » 346 u. 340.

Die Anhydride der Isatropasäuren beabsichtigte ich, ähnlich wie bei den Truxillsäuren zur Aufklärung des sterischen Baus der Verbindungen zu benutzen. Ich erhielt sie auch durch Erhitzen der Säuren mit ihrem c. 8fachen Gewicht Chloracetyl im Rohr bei 100° während 5—8 Stunden. Von den unveränderten Säuren sind sie nach dem Abdestilliren des Acetylchlorids durch ihre Löslichkeit in Benzol trennbar. Aber sie sind schwer rein darzustellen und konnten für

den gewünschten Zweck nur wenig dienen, da auch hier, wie die Rückführung in die Säuren bewies, eine theilweise Umlagerung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Säure stattgefunden hatte.

Meinem Assistenten Hrn. H. Finkenbeiner sage ich für seine eifrige Unterstützung bei dieser und den vorstehenden Arbeiten meinen besten Dank.

**37. C. Liebermann: Ueber das Verhalten von Alkylidenmalonsäuren und deren Ester gegen Brom.**

(Eingegangen am 30. Januar.)

Claisen und Crismer<sup>1)</sup> haben bereits angegeben, dass Benzal-malonsäure, trotz der in ihr vorhandenen doppelten Bindung, Brom aus Schwefelkohlenstofflösung nicht addirt. Doch erwähnen sie an einer anderen Stelle<sup>2)</sup> ihrer Arbeit beiläufig, dass Benzal-malonsäure-ester Brom, wenn auch träge, addire und in das zugehörige Dibromid übergehe. Eine Erklärung dieses auffallenden Gegensatzes der Säure zum Ester haben sie nicht gegeben.

Ich habe jüngst, gemeinsam mit Herrn Knesch, Gelegenheit gehabt, dieses eigenthümliche Verhalten der Benzal-malonsäure und ihres Esters von Neuem zu constatiren. Der Ester giebt Benzal-malonsäureesterdibromid, resp. -dichlorid; die Säure wird nur ungemein langsam angegriffen und liefert dabei unter Abspaltung von Kohlen-säure und Halogenwasserstoff substituirte Zimmtsäuren.

Aehnliches habe ich auch für einige andere Alkylidenmalonsäure-ester im Gegensatz zu ihren Säuren gefunden<sup>3)</sup>.

Der Grund des verschiedenen Verhaltens von Säuren und Ester liegt nicht in der Schwerlöslichkeit der Benzal-malonsäure in Schwefelkohlenstoff im Gegensatz zu der Leichtlöslichkeit ihres Esters in demselben Mittel. Denn lässt man Brom zu einer Lösung der Benzal-malonsäure in kaltem Eisessig fließen, so findet trotzdem keine Addition statt, sondern es bildet sich auch hier allmählich Monobromzimmtsäure.

Die mangelnde Additionsfähigkeit von Säuren, welche den Atomkomplex  $>C:C(CO_2H)_2$  besitzen, ist wohl darauf zurückzuführen, dass die beiden am ungesättigten Kohlenstoff vorhandenen elektro-negativen Carboxyle die Aufnahme von Halogen an demselben

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 218, 140.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 218, 133.

<sup>3)</sup> Die Einzelheiten sollen später mitgetheilt werden

Kohlenstoff erschweren, und damit dessen Additionsvermögen für Halogen aufheben. Beseitigt man — wenigstens theilweise — die elektronegative Natur der Carboxyle durch deren Esterification, so fällt der Widerstand fort, und die Additionsfähigkeit der Doppelbindung tritt wieder in ihre Rechte. Versucht man dagegen die Halogenaddition an die Säuren durch Versuchsanordnungen zu erzwingen, so spalten die drei an demselben Kohlenstoff für einen Augenblick sich zusammenfindenden elektronegativen Stücke  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$  und Br sogleich  $\text{CO}_2$  und  $\text{HBr}$  ab.

Die hier mangelnde Additionsfähigkeit zu Halogen steht im leicht verständlichen graden Gegensatze zu der, allerdings hauptsächlich erst bei den Estern der Gruppierung  $>\text{C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2$  beobachteten, leichten Additionsfähigkeit von  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ <sup>1)</sup>, Alkohol, Wasser, Anilin<sup>2)</sup> u. s. w.

Eine der  $>\text{C}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ -Gruppierung der Alkyldenmalonsäuren ähnliche ist die Gruppe  $>\text{C}:\text{C}<\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  der Alkyldencyanessigsäuren, insofern auch die Combination  $>\text{C}<\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{R} \end{matrix}$  am  $\alpha$ -Kohlenstoff befindlichem Wasserstoffatom Säurenatur verleiht. Bei diesen beobachtet man die gleiche Additionsunfähigkeit gegen Brom<sup>3)</sup>, nur dass sie sich hier auch noch zum Theil auf die Ester erstreckt.

Dieselbe Ursache ist es wohl auch, welche die Substitution der Malonsäure durch Halogen vielfach erschwert resp. verhindert, im Gegensatz zur leichten Substitution der Malonsäureester. — Das geringe Additionsbestreben der Fumarsäure, Mesaconsäure, Aconsäure, Terbilensäure u. A. wird wohl auch durch eine ähnliche, wenn auch nicht ganz so wirksame Ursache bedingt, indem hier zwar nicht 2 Carboxyle an einem ungesättigten Kohlenstoff, aber an jedem der beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffe eine Carboxyl- resp. Carboxylactongruppe sich befindet. — Die Additionsunfähigkeit der  $\beta$ -Hydropiperinsäure im Gegensatz zur sogenannten  $\alpha$ -Hydropiperinsäure<sup>4)</sup>, und die Additionsunfähigkeit der  $\Delta\alpha\beta$ -Hydromuconsäure im Gegensatz zu ihrem Methylester<sup>5)</sup> lassen sich hieraus gleichfalls verstehen, und sind auch schon so gedeutet worden.

Die geringere Festigkeit an demselben Kohlenstoffatom befindlichen Carboxyls und Broms ist ja auch aus den Additionsproducten der  $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren bekannt, wo sie schon beim Kochen der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1876.    <sup>2)</sup> siehe die folg. Abhandlung von Blank.

<sup>3)</sup> Carriok, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 45, 500.    Bechert, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 50, 16.    Fiquet, Ann. Chim. Phys. (6), 29, 433.

<sup>4)</sup> Fittig und Buri, Ann. d. Chem. 216, 176.

<sup>5)</sup> Rupe, Ann. d. Chem. 256, 21.

Verbindungen mit Wasser zur Spaltung in Kohlensäure, Bromwasserstoff und einen ungesättigten gebromten Kohlenwasserstoff führt.

Aus demselben Grunde tritt wohl auch bei der Addition von Bromwasserstoff an  $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren das Brom fast immer <sup>1)</sup> an den  $\beta$ -Kohlenstoff.

38. R. Blank: Ueber die Addition von Anilin und Phenylhydrazin an Benzalmalonsäureester.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Alkylidenmalonsäureester sind bis jetzt nur vereinzelt und wenig untersucht worden, aber beinahe bei jeder Untersuchung wurde eine neue merkwürdige Additionsreaction der Verbindungen dieses Typus (allgemeine Formel:  $R \cdot CH : C (CO_2R)_2$ ) entdeckt.

So fand Zelinsky, dass der Methylenmalonsäureäthylester sich unter Wärmeentwicklung zur dimolecularen Verbindung polymerisirt <sup>2)</sup>.

Bei der Verseifung desselben Esters mit Kalilauge erhielt er die Additionsverbindung der entsprechenden Säure mit 1 Mol. Wasser, während Tanatar bei Anwendung von alkoholischem Kali zur Additionsverbindung der Säure mit 1 Mol. Alkohol, der »Taradipimalsäure« gelangte <sup>3)</sup>. Eine ähnliche Additionsreaction constatirten Claisen und Crismer bei der Verseifung von Benzalmalonsäureäthylester mit alkoholischem Kali <sup>4)</sup>. Bei der Verseifung von Benzalmalonsäuremethylester mit methylalkoholischem Kali findet eine Addition von Wasser statt <sup>5)</sup>.

Aethylidenmalonsäureester vereinigt sich bei Siedehitze mit 1 Mol. Malonsäureester <sup>6)</sup>.

Zuletzt zeigte C. Liebermann <sup>7)</sup> bei einer ganzen Reihe von Alkylidenmalonsäureestern die Fähigkeit derselben 1 Mol. Natrium-methyl- (resp. Aethyl) -alkoholat additionell aufzunehmen.

Ich fand nun, dass in ebenso glatter Weise die Addition von Anilin und Phenylhydrazin an Benzalmalonsäureester stattfindet <sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> Fittig, Ann. d. Chem. 283, 335.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 3294.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 3295.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 218, 141.

<sup>5)</sup> Eigene unveröffentlichte Beobachtung.

n. d. Chem. 218, 159.

<sup>7)</sup> Diese Berichte 26, 1876.

<sup>8)</sup> In sehr bemerkenswerthem Gegensatz zu der grossen Additionsfähigkeit der Alkylidenmalonsäureester den oben erwähnten Körpern gegenüber steht ihr träges Verhalten gegen Brom. Näheres hierüber siehe in der vorgehenden Abhandlung von Prof. Liebermann).

**Addition von Anilin an den sauren Benzalmalonsäuremethylester<sup>1)</sup>.**

Beim Zusatz von 1 Mol. Anilin zu der concentrirten Benzollösung des genannten sauren Esters bildet sich nicht das entsprechende Anilinsalz, sondern eine Additionsverbindung dieses Salzes mit Anilin, woraus man schliessen kann, dass die Neigung der Estersäure (resp. ihres Salzes) zur Addition von Anilin mindestens ebenso gross ist wie ihre Neigung zur Salzbildung mit derselben Base.

Die Fällung der Verbindung beginnt bald nach dem Zusammenbringen der Reagentien, sie vermehrt sich ganz langsam und ist nach 2—3 Stunden recht bedeutend; ein grosser Theil bleibt jedoch in Lösung, in welcher sich auch die unverbrauchte Estersäure befindet. Durch neuen Zusatz von Anilin zur Mutterlauge fällt eine weitere Menge der Verbindung aus.

Mit Benzol gewaschen und im Vacuumexiccator über Paraffin und Schwefelsäure getrocknet wurde die neue Verbindung zur Analyse gebracht:

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{24}N_2O_4$ .

Procente: C 70.41, H 6.12, N 7.14.

Gef. » » 70.68, » 6.54, » 7.02 u. 6.9.

Die Verbindung, welche weisse, verfilzte Nadelchen darstellt, schmilzt bei  $97.5^{\circ}$ ; sie ist in Wasser unlöslich, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroin, leicht löslich. In verdünnter Salzsäure löst sie sich zuerst klar auf, bald aber trübt sich die Lösung unter Entwicklung des Geruchs von Benzaldehyd; denselben Geruch verbreitet sie beim Liegen an feuchter Luft.

Nach der Analogie mit den oben citirten Additionsreactionen, bei denen stets ein leicht bewegliches Wasserstoff- (resp. Natrium-)atom sich an das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom begiebt, während der Rest sich an das  $\beta$ -Kohlenstoffatom anlagert, muss man die Anilinadditionsverbindung als Anilinsalz des  $\beta$ -Anilidobenzylmalonsäuremonomethylesters ansprechen, was durch die Löslichkeit der Verbindung in Salzsäure bestätigt wird.

**Addition von Anilin an den neutralen Benzalmalonsäuremethylester.**

$\beta$ -Anilidobenzylmalonsäuremethylester,

$C_6H_5 \cdot CH(NHC_6H_5) \cdot CH(CO_2CH_3)_2$ .

Der Ester wird in wenig Benzol gelöst und zur kalten Lösung 1 Molekül Anilin zugesetzt. Bei der Mischung findet Wärmeentwicklung statt; nach 3—4 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist die Lösung zu einem weissen Krystallkuchen erstarrt.

<sup>1)</sup> Ueber die Darstellung dieses Esters werde ich demnächst berichten.

Die Krystalle werden zerrieben und in wenig Benzol gelöst. Versetzt man die kalte Lösung mit dem etwa 3fachen Volum Ligroin, so scheiden sich bald hübsche Nadelchen vom Schmp. 117—118 aus.

Für die Analyse wurde das Präparat nochmals in derselben Weise umkrystallisiert und im Vacuumexiccator über Paraffin und Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{19}NO_4$ .

Procente: C 69.01, H 6.07, N 4.47.

Gef. » » 69.32, » 6.39, » 4.67.

Dieselbe Verbindung entsteht bei der Einwirkung von 2 Molekülen Anilin auf 1 Molekül des Esters. Sie ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroin, leicht löslich. In Wasser ist sie unlöslich. In starker Salzsäure löst sie sich auf, fällt aber bei Zusatz von Wasser unverändert wieder aus.

Die Isolirung

des salzsauren Salzes

gelingt leicht in folgender Weise:

Der Anilidobenzylmalonsäureester wird in wasserfreiem Aether gelöst und in die Lösung ein Strom trockner Salzsäure eingeleitet.

Nach etwa einer Stunde filtrirt man das entstandene schönkrystallinische Salz ab, wäscht mit Aether aus und trocknet im Exiccator. Das Salz ist sehr unbeständig und verliert schon beim Stehen über Natronkalk Salzsäure. Beim Stehen mit Wasser wird es quantitativ in Anilidobenzylmalonsäureester und Salzsäure zerlegt. Nach dem Abfiltriren des Esters kann man die Salzsäure im Filtrat als Chlorsilber bestimmen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{19}NO_4 \cdot HCl$ .

Procente: HCl 10.44.

Gef. » » 10.35.

$\beta$ -Phenylhydrazidobenzylmalonsäuremethylester,

$C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot NHC_6H_5) \cdot CH(CO_2CH_3)_2$ .

Diese Verbindung entsteht unter denselben Umständen wie die soeben beschriebene Anilinverbindung und ist im äusseren Aussehen, sowie in den Löslichkeitsverhältnissen der letzteren ähnlich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $94.5^{\circ}$  <sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{20}N_2O_4$ .

Procente: C 65.85, H 6.10, N 8.53.

Gef. » » 66.14, » 6.42, » 8.73.

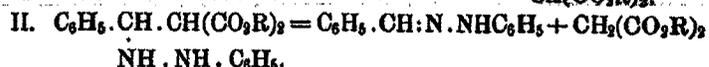
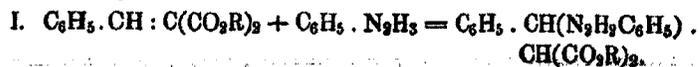
Beim Schmelzen im trocknen Zustande, sowie beim Kochen in absolut-alkoholischer Lösung spaltet die Verbindung Malonsäureester ab

<sup>1)</sup> Benzalmalonsäureäthylester vereinigt sich ebenfalls mit Anilin und Phenylhydrazin zu krystallinischen Verbindungen.

und verwandelt sich in Benzylidenhydrazon, welches bei 157° schmilzt und beim Zusatz von Eisenchlorid zu seiner Lösung in conc. Schwefelsäure die bekannte blaue Farbenreaction giebt.

Benzylidenhydrazon hat vor Kurzem auch W. Wislicenus beim Kochen von Benzalmalonsäureäthylester mit Phenylhydrazin in absolut-alkoholischer Lösung erhalten<sup>1)</sup>. Die Reaction stellt sich summarisch — und so fasst sie auch Wislicenus auf — als eine Verdrängung von Malonsäureester durch Phenylhydrazin dar.

Nach dem soeben Mitgetheilten ist es aber klar, dass die Reaction in zwei Phasen verläuft, wobei die in der 1. Phase entstehende Additionsverbindung in der 2. Phase sich in Benzylidenhydrazon und Malonsäureester spaltet:



Additionsreaction zwischen Aminen und ungesättigten Säuren sind schon wiederholt beobachtet worden, so von Anschütz die Addition von Anilin an Maleinsäure<sup>2)</sup>, und von P. Duden — die Addition von Phenylhydrazin an Malein- und Fumarsäure<sup>3)</sup>.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

### 39. Holland Crompton: Beziehung zwischen Valenz und Atomvolum.

(Eingegangen am 19. Januar.)

In diesen Berichten 27, 2178 (vergl. auch Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 12) zeigt J. Traube, dass eine Beziehung zwischen Valenz und Atomvolum besteht und dass »der Valenzwechsel eines Elementaratoms meist verbunden ist mit einer Aenderung des Atomvolumens«; das hier in Rede stehende Atomvolum ist das atomistische Lösungsvolum.

In einer Abhandlung, die ich kürzlich der Chemical Society of London vorgelegt habe, wies ich darauf hin, dass eine innige Beziehung zwischen der molecularen (oder atomistischen) latenten Schmelzwärme  $q$  und den Valenzen der in der Molekel vorhandenen Atome besteht, so dass es möglich ist, vermittelt gewisser einfacher Regeln, welche in der Abhandlung niedergelegt sind, aus den Valenzen eine Zahl  $\Sigma V$  abzuleiten, derart dass  $q/T_0 = C\Sigma V$  ist, wo  $T_0$  den

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 25.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 289, 150.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 121.

Schmelzpunkt in absoluten Temperaturgraden bedeutet und  $C$  eine Constante ist, die für alle Substanzen den gleichen Werth hat. Diese Verknüpfung der latenten Schmelzwärme mit der Valenz führt zu der folgenden Bestätigung von Traube's Resultaten.

Im Jahre 1870 stellte Guldberg (Compt. rend. 70, 1349) die folgende Beziehung fest zwischen dem Dampfdruck  $p'$  einer Lösung vom Schmelzpunkt  $T$  in absoluter Temperatur und dem Dampfdruck  $p$  des Lösungsmittels vom Schmelzpunkt  $T_0$ :

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{e}{R} \frac{T_0 - T}{T_0 T},$$

wo  $R$  die Constante der Boyle-Gay Lussac'schen Gleichung ist. Nun lässt sich auf thermo-dynamischem Wege zeigen (Nernst, Theoretische Chemie S. 125), dass, wenn  $P$  der osmotische Druck einer Lösung ist, in welcher durch Hinwegnahme von  $dx$  Gramm des Lösungsmittels eine Volumänderung  $dv$  hervorgerufen wird, die Gleichung gilt:

$$P = \frac{dx}{dv} R T \ln \frac{p}{p'}.$$

Wenn wir diese Formel mit der von Guldberg combiniren, so erhalten wir:

$$\frac{P}{T_0 - T} \frac{dv}{dx} = \frac{e}{T_0} = C \Sigma V.$$

Hier ist nun  $dv/dx$  das Volumen, welches von einem Molekül des Lösungsmittels in der gegebenen Lösung eingenommen wird, also das Molecularvolum, und das Lösungsmittel oder derjenige Theil der Lösung, welcher sich beim Schmelzpunkt ausscheidet, ist bei nahezu concentrirten Lösungen, für welche die Traube'sche Beziehung Gültigkeit hat, das gelöste Salz. Also ist das Molecularvolum eines Salzes eine Function der Valenzen der das Molekül bildenden Atome.

#### 40. Joh. Pinnow und E. Müller: Ueber die Reduction des *o*-Nitrobenzonitrils.

[Mittheilung aus dem II. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Pinnow.)

Bei dem Versuche, aus *o*-Nitrobenzonitril durch Reduction mit Zinn und Salzsäure Amidobenzonitril darzustellen, wurde eine nur in geringer Menge auftretende Substanz beobachtet, die der weiteren Einwirkung des Reductionsmittels widerstand, in den gewöhnlichen Solventien sich nur schwer löste und bei 194—195° schmolz. Da nun verdünnte Salzsäure angewandt war, um nach Möglichkeit eine Verseifung der Cyangruppe zu vermeiden, so mochte die Substanz bei

Verwendung gelinde wirkender Reductionsmittel, z. B. Zinkstaub und verdünnter Essigsäure, in besserer, zur Untersuchung ausreichender Quantität zu erhalten sein. Doch sei zunächst hier Einiges über die Darstellung des Materials mitgetheilt.

Von den zahlreichen Vorschriften<sup>1)</sup> für die Gewinnung des *o*-Nitrilanilins schien bei der beträchtlichen Menge Substanz, deren wir bedurften, am geeignetsten die von Turner<sup>2)</sup> ausgearbeitete Methode zu sein. Dieser sulfurirt Acetanilid mit rauchender Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydrid, fügt nach der Nitrirung mit der berechneten Menge Salpetersäure ein bestimmtes Volumen Wasser zu und kocht zur Abspaltung der Sulfogruppe. Durch fractionirtes Füllen mit Wasser erhält er dann gleich ziemlich reines *o*-Nitrilanilin. Demgegenüber ist einzuwenden, dass es schon nicht leicht ist, eine rauchende Schwefelsäure von genau 20 pCt. Anhydrid herzustellen; ferner entsteht bei genauer Befolgung der Turner'schen Vorschrift nicht eine Schwefelsäure von 67–68 pCt. und dem Siedepunkte 161°, sondern der Siedepunkt liegt bei 141–142°, was einem Gehalte von 60 pCt. entspricht. Endlich wurde beim Zusatz des ersten halben Liters Wasser fast die ganze Menge gefällt. Recht gute Resultate erhielten wir hingegen mit der von Nietzki und Benckieser<sup>3)</sup> gegebenen Vorschrift. Nur wurde die Nitrosulfanilsäure nicht isolirt, sondern nach Zusatz einer bestimmten Menge Wasser nach Turner's Vorgang, dass der Siedepunkt des Gemisches bei 168° lag, 1–2 Stunden gekocht, das *o*-Nitrilanilin mit Wasser und Lauge gefällt und mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben.

Hierzu bedienten wir uns anfangs des von B. Jaffé<sup>4)</sup> beschriebenen Apparates. Aber waren schon die übergetriebenen Mengen *o*-Nitrilanilin gering gemäss der geringen specifischen Wärme der Flammengase, so wurde auch hiervon noch der grösste Theil durch den Luftstrom trotz des vorgeschlagenen Wassers mitgerissen und der Pumpe zugeführt. Durch Einschaltung eines Filters liess sich zwar der letztere Uebelstand beseitigen; aber die Methode, die sich für Glycerin recht gut eignen mag, musste trotzdem durch die altbewährte ersetzt werden, bei welcher der Wasserdampf in einer Kupferrohrschlange überhitzt wird. Ueber ein Undichtwerden des Korkes, mit dem das Dampfleitungsrohr eingesetzt wird, können wir nicht klagen. Um ganz sicher zu gehen, kann man den Kork auch durch eine mehrfache Lage angefeuchteter Asbestpappe ersetzen. Zur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 5, 114; 7, 1372; 11, 1155; 17, 262; 18, 296; 1493; 19, 1749; Jahresbericht 1866, 458. Ann. d. Chem. 174, 278; 208, 292; 221, 6. Diese Berichte 20, 266.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 985.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 18, 295.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 123.

Vermeidung eines doppelt durchbohrten Stopfens wurde ein Fractionirkolben benutzt, dessen Ansatzrohr zur Hälfte abgeschnitten und 5 cm von der Ansatzstelle im Winkel von 60° abwärts gebogen war; auch der Hals war 2 cm oberhalb der Ansatzstelle abgeschnitten, um das Dampfleitungsrohr besser einführen zu können.

Die zur Untersuchung nöthige Menge *o*-Nitranilin erhielten wir in unreinem Zustande von der Farbenfabrik Cassella & Co. in Frankfurt a. M., wofür wir selbiger zu bestem Danke verpflichtet sind. Durch Uebertreiben mit überhitztem Wasserdampf wurde hieraus sogleich ein völlig reines Product gewonnen.

Zur Darstellung des *o*-Nitrobenzonitrils bedienten wir uns der Sandmeyer'schen Vorschrift<sup>1)</sup> mit einigen Modificationen. 30 g feingepulvertes *o*-Nitranilin wurden in 41.9 g Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht eingetragen und nach einigem Stehen auf ein Mal 300 ccm Wasser zugegeben. Die durch Dissociation des Chlorhydrats bewirkte feine Vertheilung der Base erleichtert die Diazotirung. Nachdem unter guter Kühlung und häufigem Schütteln 15 g Natriumnitrit langsam eingetragen sind, wird nach einstündigem Stehen die Masse in eine frisch bereitete, siedende Kupfercyanürkalkiumlösung eingegossen (54.6 g Kupfervitriol 61 g Cyankalium von 98 pCt., 330 ccm Wasser). Ein Rückflusskühler kam nicht zur Verwendung, da das *o*-Nitrobenzonitril nur schwer mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Statt durch Sublimation (nach Sandmeyer's Vorschrift), wobei ein Aufschäumen und Verkohlen der Masse zu befürchten ist, wurde die Substanz durch Uebertreiben mit überhitztem Wasserdampf gereinigt. Doch muss man auch hier ein zu starkes Ueberhitzen des Kupferrohres und Trockenwerden der Substanz vermeiden. Erhalten wurden so aus 100 g *o*-Nitranilin bis 70 g aus Alkohol umkrystallisirtes *o*-Nitrobenzonitril.

Zur Charakterisirung des Nitrils wurde gelegentlich sein Amidoxim dargestellt. 5 g *o*-Nitrobenzonitril wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und 8 Stunden mit einer Lösung von Hydroxylamin (2.4 g Hydroxylaminchlorhydrat in 5 ccm Wasser und 0.8 g Natrium in 20 ccm Alkohol) auf 100° erhitzt. Längeres Erhitzen, sowie Steigerung der Temperatur vermehren nicht die mangelhafte Ausbeute<sup>1)</sup>. Die alkoholische Lösung wird nach dem Einengen auf ein Viertel stark abgekühlt, vom unveränderten Nitril abgesaugt, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure versetzt, ausgeäthert, mit Soda alkalisch gemacht und wiederum ausgeäthert. Der Rückstand des letzteren Aetherauszuges wird zunächst aus Wasser umkrystallisirt. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, heissem Wasser und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1493. <sup>2)</sup> Vergl. J. Weise, diese Berichte 22, 2429.

Benzol. Aus letzterem krystallisirt er in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 146° (unc.)

Analyse: Ber. für Nitrobenzenylamidoxim,  $C_7H_7N_3O_3$ .

Procente: C 46.41, H 3.87, N 23.21.

Gef. » » 46.41, » 3.98, » 23.16.

#### Reduction des *o*-Nitrobenzonitrils mit Zinkstaub und Essigsäure.

30 g *o*-Nitrobenzonitril wurden in 120 ccm Eisessig gelöst und in feinsten Vertheilung durch 900 ccm Wasser wieder abgeschieden. Hierzu werden bei etwa 30° (Kühlen!) unter stetem Schütteln 60 g Zinkstaub gegeben; unter 15° werden zu ungünstigen Ausbeuten erhalten. Darauf wird auf einer Nutsche abgesaugt, gewaschen, getrocknet. Das Filtrat bezeichnen wir mit A, das mit Zinkstaub vermischte feste Reductionsproduct mit B.

Nachdem aus dem Filtrat das Zink durch Schwefelwasserstoff abgeschieden war, wurde die Lösung eingedampft und der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen; aus der von Schmierer abfiltrirten Lösung schieden sich beim Erkalten Blättchen aus, die durch Umkrystallisation aus Wasser unter Zuhilfenahme von Thierkohle gereinigt und weiss erhalten wurden; Schmelzpunkt 112—113°.

Nach der Analyse lag *o*-Amidobenzamid vor.

Berechnet für  $C_7H_8N_2O$ .

Procente: C 61.76, H 5.88, N 20.59.

Gef. » » 61.94, » 6.02, » 20.85.

In seinen Löslichkeitsverhältnissen stimmt es mit dem von Kolbe<sup>1)</sup> beschriebenen Körper (Schmelzpunkt 108°) überein.

Es hatte somit zugleich mit der Reduction der Nitrogruppe eine Verseifung der Cyangruppe stattgefunden. Essigsäure von 50 pCt. allein bewirkt gemäss einem besonderen Versuche dieselbe auch beim Kochen nicht.

#### Untersuchung der Masse B.

Die Masse B wurde mit Alkohol im Soxhlet extrahirt. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich neben rothen Prismen feine gelbe Nadeln ab, die jedoch aus keinem Lösungsmittel durch fractionirte Krystallisation gut von einander zu trennen waren. Dagegen lösten sich nur letztere in heisser Salzsäure unter Salzbildung. Doch musste auf Grund analytischen Materials die Trennung in nachbeschriebener Weise ausgeführt werden, um einer Zersetzung der Substanz durch die Salzsäure vorzubeugen. Die aus der alkoholischen Lösung abgesaugte, getrocknete und gepulverte Masse wird mit Wasser aufgekocht und tropfenweise Salzsäure zugefügt, bis fast nur noch

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 30, 475.

rothe Flocken in der Lösung schwimmen; das aus dem Filtrat beim Erkalten abgeschiedene Chlorhydrat wurde in Alkohol gelöst unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure (das Salz dissociirt leicht) und die Lösung in Kalilauge gegossen. Die Base schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $221^{\circ}$  (unc.). Die rothen Flocken gaben beim Auskochen mit verdünnter Salzsäure noch eine geringe Menge unreinen Chlorhydrats, so dass im Ganzen die Ausbeute etwa 13 g Base entsprach. Nach der Analyse kam dem Körper die Formel  $C_{14}H_{10}N_4$  zu.

Berechnet für  $C_{14}H_{10}N_4$ .

Procente: C 71.79, H 4.27, N 23.93.

Gef. » » 71.99, » 4.39, » 24.30.

Die Substanz löst sich mässig in heissem Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigäther, schwer in den kalten Solventien; die Lösungen zeigen auch bei grosser Verdünnung gelbgrüne Fluorescenz.

Aus seiner Lösung in heisser verdünnter Salzsäure krystallisirt das Chlorhydrat in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $277^{\circ}$  (unc.) aus.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}N_4HCl$ :

Procente: HCl 13.50.

Gef. » » 13.75.

Zur Ermittlung der Constitution der Verbindung wurden folgende Versuche angestellt:

#### Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid und mit Benzoylchlorid.

1.6 g Base werden mit 5—6 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden zum Sieden erhitzt, die Reaktionsmasse mit verdünnter Sodalösung behandelt, das Pulver abgesaugt, gewaschen und aus Amylalkohol umkrystallisirt. Die gelben Nadeln schmolzen bei  $269$ — $270^{\circ}$  (unc.), waren wenig löslich in Aethylalkohol, Benzol, Essigäther, leicht in heissem Amylalkohol. Sie lösten sich auch in Alkalien und fielen auf Zusatz von Säuren wieder aus. Nach der Analyse war eine Acetylgruppe eingetreten.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_9N_4(C_2H_3O)$ .

Procente: C 69.56, H 4.29, N 20.29.

Gef. » » 69.29, » 4.34, » 20.58.

Ein analoges Resultat lieferte die Einwirkung von Benzoylchlorid. 1 g Base wurde im Oelbade mit 1.5 g Benzoylchlorid bei 2 Stunden auf  $180^{\circ}$  erhitzt und die Reaktionsmasse in gleicher Weise wie beim Acetylproduct aufgearbeitet. Als Krystallisationsmittel diente Nitrobenzol, da in allen gewöhnlichen Solventien der Körper schwer oder gar nicht löslich ist. Der Schmelzpunkt der feinen hellgelben Nadeln liegt bei  $255$ — $256^{\circ}$  (unc.).

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_9N_4(C_6H_5CO)$ .

Procente: C 74.58, H 4.14, N 16.59.

Gef. » » 74.49, » 4.38, » 16.59.

Behandlung der Base mit Salzsäure.

7 g Hydrochlorat wurden mit 20—25 ccm Salzsäure von 1.19 specifischem Gewicht 6 Stunden auf  $180^\circ$  erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich nur geringer Druck. Die Lösung wurde durch Wasser gefällt, die flockige Ausscheidung abgesaugt, in Alkali gelöst und nach dem Filtriren wieder durch Säuren gefällt. Dieser Körper krystallisirte aus Amylalkohol rein in hellgelben Prismen, die noch nicht bei  $320^\circ$  schmolzen, aber zu sublimiren begannen. In den gewöhnlichen Solventien ist die Substanz nicht oder doch sehr schwer löslich, Amylalkohol und Nitrobenzol lösen sie in der Hitze ziemlich leicht.

Gemäss der Analyse war eine Imidgruppe durch Sauerstoff oder eine Amidgruppe durch Hydroxyl ersetzt worden.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_9N_3O$ .

Procente: C 71.53, H 3.83, N 17.86.

Gef. » » 71.23, » 3.86, » 18.04.

Im Röhreninhalt war denn auch Ammoniak in reichlicher Menge nachzuweisen. Für letztere Auffassung entschied, dass die Base die Isonitrilreaction gab. Auch erinnerte das Verseifungsproduct in seinem Verhalten sehr an die Phenole: mit Phosphorpentachlorid liess sich die Hydroxylgruppe nicht gut durch Chlor ersetzen; die Lösung des Körpers in Kali wurde durch Kohlensäure bereits gefällt. Aus ihrer Lösung in starken Säuren wird die Substanz durch Wasser wieder abgeschieden und zeigt somit nur noch schwach basischen Charakter. Ihre ammoniakalische Lösung wurde sowohl durch eine Lösung von Calciumchlorid wie auch Silbernitrat in Ammoniak körnig bezw. flockig gefällt. Doch nur die Analyse des Silbersalzes lieferte brauchbare Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_9N_3O Ag$ .

Procente: Ag 31.58.

Gef. » » 30.93.

Das Silbersalz giebt beim Kochen mit Jodmethyl und Ausziehen des Rückstandes mit heissem Methylalkohol den Methyläther des Verseifungsproductes in hellgelben Nadeln vom Schmp.  $214^\circ$  (uncorr.).

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_9N_3OCH_3$ .

Procente: C 72.29, H 4.42, N 16.83.

Gef. » » 72.54, » 4.60, » 16.86.

Der Aether ist leicht löslich in heissem Aethyl- und Methylalkohol, wenig in Benzol, Essigäther und Aceton. Er löst sich auch in verdünnten Säuren, zeigt also in Folge Absättigung der Hydroxylgruppe wieder stärker basischen Charakter.

### Behandlung der Base mit Nitrit und Salzsäure.

Salpetrige Säure (Nitrit und Salzsäure) wirkt in der Kälte nur wenig ein. Daher wurden 3 g Base in 20 ccm Eisessig gelöst, 4.5 g Natriumnitrit hinzugefügt und gekocht. Der abgeschiedene rothe Körper wurde noch heiss abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. In Alkalien löste sich derselbe mit blutrother Farbe und fiel mit Säuren, selbst Kohlensäure, in hellgelben Flocken wieder aus. Aus Nitrobenzol umkrystallisirt, bildet er gelbe Prismen, die noch nicht bei 320° schmelzen. In allen gewöhnlichen Solventien löst er sich schwer oder gar nicht. Nach der Analyse kommt ihm die Formel  $C_{14}H_8N_4O_3$  zu.

Analyse: Ber. Procente: C 60.00, H 2.86, N 20.00.  
Gef. » » 60.03, » 3.01, » 20.20.

Die Amidogruppe ist durch Hydroxyl ersetzt worden und ausserdem in einen Benzolkern für Wasserstoff die Nitrogruppe eingetreten. Denn eine in ihrem Verhalten der eben beschriebenen gleiche Substanz wurde aus dem Verseifungsproduct gewonnen, wenn man dessen Lösung in Alkali mit Natriumnitrit versetzte und die Masse in Salzsäure goss. Auch so liess sich nur eine Nitrogruppe einführen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_8N_4O_3$ .  
Procente: N 20.00.  
Gef. » » 20.03.

Das gleiche Resultat lieferte die Nitrirung der Säure in concentrirter Schwefelsäure. Alle diese Producte waren weder durch Zinn oder Zink mit Salzsäure oder Eisessig oder mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig, noch durch Natrium zu reduciren.

Das Acetylderivat der Base gab mit Nitrit und Essigsäure die gleiche Verbindung.

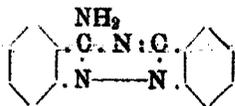
Analyse: Ber. für  $C_{14}H_8N_4O_3$ .  
Procente: C 60.00, H 2.86, N 20.00.  
Gef. » » 60.25, » 3.00, » 20.00.

Acetyl war abgespalten, obschon in essigsaurer Lösung gearbeitet wurde und dann die oben beschriebene Reaction eingetreten. Freilich entsteht bei diesem Versuche in geringer Menge eine wasserlösliche Substanz. Doch war dieselbe weder zum constanten Schmelzpunkt zu bringen, noch reichte ihre Quantität zur Analyse aus.

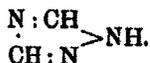
### Aufstellung der Formel.

Da vom *o*-Nitrobenzonitril ausgegangen war, musste zufolge der Analyse der Base und ihres Chlorhydrates in ersterer die Gruppierung  $o\text{-}\ddot{N}\cdot C_6H_4\cdot \ddot{C}\cdot \ddot{N}$  zweimal vorkommen. Ferner ist durch die Isocyanidreaction eine Amidogruppe nachgewiesen und können dann die übrigen Stickstoffatome nur tertiär gebunden sein, womit auch die Bildung eines Monoacetyl- und Benzoylderivates übereinstimmt. Der

Ersatz der Amidogruppe durch eine Hydroxylgruppe sowohl bei der Einwirkung von salpetriger Säure wie auch von Salzsäure weist selbiger eine ähnliche Stelle zu wie in den Säureamiden bezw. Amidinen; es muss also das Kohlenstoffatom, mit welchem die Amidogruppe verbunden ist, wenigstens noch einmal an Stickstoff haften. Die Phenolnatur des Verseifungsproductes ist oben bereits betont; sie spricht für eine Ringbildung. Für die Aufstellung der Formel ist ferner zu berücksichtigen, dass die Verbindung keine Cyangruppe enthält; wurde doch das Verseifungsproduct weder von starker Salzsäure oder 66 pCt. Schwefelsäure, noch von Natrium in absolut alkoholischer Lösung verändert. Allen diesen Erscheinungen trägt folgendes Gebilde Rechnung:



Der Körper leitet sich dann ab vom Pyrodiazol,



Eine Doppelbindung ist durch Hydrirung gelöst und zweimal zwei Wasserstoffatome durch die Phenylengruppe ersetzt; für ein Wasserstoffatom ist ausserdem die Amidogruppe eingetreten. Die Verbindung ist also zu bezeichnen Diphenylenamidopyrodiazolin, ihr Verseifungsproduct Diphenylenpyrodiazolinol und entsprechend die übrigen Körper. Ihre Entstehung lässt sich erklären aus vorhergehender Bildung von *o*-Hydrazobenzamid, welches dann unter Ringschliessung Wasser abgespalten hat. Die Möglichkeit einer theilweisen Verseifung der Cyangruppe bei der beschriebenen Reduction findet in dem Auftreten von *o*-Amidobenzamid unter den Reactionsproducten eine Stütze. Der Verknüpfung zwischen Kohlenstoffatom der Seitenkette und dem zu selbiger in *o*-Stellung befindlichen Stickstoff ist ein Analogon gegeben in der Beziehung von Anthranil zu Anthranilsäure und für die Leichtigkeit, mit welcher in derartigen *o*-Substitutionsproducten des Benzols die Seitenketten verknüpft werden, dafür wird das dritte Reactionsproduct noch ein Beispiel liefern. Hier sei noch erwähnt, dass vergeblich versucht wurde, die Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Methyl zu ersetzen. Ausser Schmierem konnte selbst bei zehnstündigem Erhitzen der Base mit Methylalkohol und Jodmethyl im Wasserbade nur unveränderte Substanz nachgewiesen werden, wie dieses Verhalten zu Lösungsmitteln, Schmelzpunkt und Isonitrilreaction zeigten. Versuche, die eine Doppelbindung durch Natrium in absolutem Alkohol zu lösen, führten nur zu Schmierem.

### Untersuchung des indifferenten Reductionsproductes.

Das durch gründliches Auskochen mit Salzsäure vom Diphenyl-  
amidopyrodiazolin befreite rothe Pulver wird beim Umkrystallisiren  
aus Alkohol in feinen, rothen Nadeln vom Schmp. 194—195° (uncorr.)  
erhalten. Die von einer geringen Beimengung herrührende Färbung  
war durch Kochen mit Thierkohle nicht gut zu entfernen. Fast  
farblos wurde die Substanz nach anderer Methode erhalten. Es lag  
vor das *o*-Azoxybenzonitril.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_8N_4O$ .

Procente: C 67.75, H 3.23, N 22.58.

Gef. » » 67.60, » 3.33, » 22.97.

Der Körper löst sich schwer in Aceton, Aether, Benzol und  
Essigäther, mässig in heissem Aethylalkohol und Eisessig, leicht in  
Amylalkohol; durch Zinn- und Salzsäure wird er nicht verändert.  
Bei der Reduction des *o*-Nitrobenzonitrils mit Zinkstaub und ver-  
dünnter Essigsäure bildet er sich nur in geringer Menge: aus 30 g  
Nitrokörper nicht über 2 g. Zu seiner ausschliesslichen Darstellung  
wird daher *o*-Nitrobenzonitril mit der siebenfachen Menge Salzsäure  
von 2 pCt. zum Sieden erhitzt und allmählich granulirtes Zinn (3 Atome  
auf 2 Mol. Nitril) eingetragen. Nach einigem Kochen wird mit Salz-  
säure bis zur Lösung des Zinns erhitzt und das Pulver aus Amyl-  
alkohol umkrystallisirt. Ausbeute: 3.7 g Azoxykörper aus 8.3 g  
Nitronitril = 53 pCt. der Theorie.

### *o*-Azoxybenzonitril und Salzsäure.

*o*-Azoxybenzonitril wurde mit der dreifachen Menge Salzsäure  
von 1.19 spec. Gewicht einige Stunden auf 180—190° erhitzt. Druck  
war beim Oeffnen der Röhre fast nicht vorhanden. Der Azoxy-  
körper war mit Ausnahme einiger Schmierer in Lösung gegangen,  
die durch Wasser gefällt wurde. Durch Kalilauge trat Lösung ein,  
während starker Ammoniakgeruch sich bemerkbar machte. Es wurde  
abfiltrirt von Schmierer, mit Kohlensäure gefällt und der Niederschlag  
aus Nitrobenzol umkrystallisirt, da er in allen anderen Solventien  
unlöslich ist. Er bildet hellbraune Prismen, die noch nicht bei 320°  
schmolzen: das *o*-Azoxybenzimid.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_8N_2O_2$ .

Procente: C 62.92, H 3.98, N 15.74.

Gef. » » 63.25, » 3.52, » 16.12, 16.24.

*o*-Azoxybenzoësäure war in der vom Kohlensäureniederschlag  
abfiltrirten Flüssigkeit nicht nachzuweisen. Die Bildung des Imids  
aus dem zunächst — wie angenommen werden muss — entstandenen  
*o*-Azoxybenzamid zeugt wiederum von der Neigung der *o*-Substitutions-  
producte des Benzols zum Ringschliessen.

***o*-Nitrobenzotrill und methylalkoholisches Natron.**

Vor Auffindung der eben beschriebenen Methode der Darstellung des Azoxybenzotrills wurde versucht, auf gleiche Weise zu demselben zu gelangen, wie Azoxybenzol aus Nitrobenzol gewonnen wird, d. h. mit Hilfe methylalkoholischen Natrons. 10 g *o*-Nitrobenzotrill wurden mit einer Lösung von 10 g Natron in 100 g Methylalkohol 5—6 Stunden gekocht; nach dem Verjagen des Methylalkohols wurde die Masse mit Zurücklassung einiger Schmierer in verdünnter Essigsäure gelöst: Azoxybenzotrill war also nicht entstanden. Mit Ammoniak wurde aus der filtrirten Lösung ein Körper gefällt, der nach einigem Stehen abgesaugt und aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle mehrmals umkrystallisirt wurde. Die weissen Blättchen schmelzen bei 128—129°. Die Analyse weist hin auf die Formel  $C_6H_5NO_2$ :

Ber. Procente: C 63.57, H 5.97, N 9.27.

Gef. " " 63.09; " 6.03, " 9.76.

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphthalin bestätigte die einfache Formel.

Ber. für  $C_6H_5NO_2$ : 151, Gef. 185.

Der Körper gab schwach, doch unverkennbar die Hofmannsche Isonitrilreaction. Andererseits entwickelt er aber nur mit starkem alkoholischen Kali und selbst dann nur schwierig Ammoniak. Er muss demnach die Gruppe  $CONH_2$  enthalten, und die Nitrogruppe ist, wie zumal von Lobry de Bruyn<sup>1)</sup> wiederholt beobachtet, durch Methoxyl ersetzt worden. Dass Methylsalicylsäureamid vorliegt, wurde auch synthetisch bewiesen.

9.3 g Methylsalicylsäure wurden mit 17 g Phosphorpentachlorid nach eingetretener Reaction noch kurze Zeit erhitzt. Beim Erkalten schieden sich Prismen aus, die ebenso wie die Flüssigkeit beim Fractioniren in Phosphoroxychlorid und Methylsalicylsäurechlorid zerlegt wurden und wahrscheinlich die Componenten in äquimolecularen Mengen enthalten. Das Methylsalicylsäurechlorid siedet bei 254° (uncorr.) unter 760 mm Druck und wurde auch bei —15° nicht fest.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7O_2Cl$ .

Procente: Cl 20.82.

Gef. " " 20.50.

Mit Ammoniumcarbonat wurde in üblicher Weise Methylsalicylsäureamid vom Schmp. 128—129° erhalten.

An Intensität ist die Isonitrilreaction des Methylsalicylsäureamids nicht entfernt derjenigen primärer Amine zu vergleichen, doch möchte sie eine allgemeine Reaction primärer aromatischer Säureamide sein, weil diese gegen Alkalien recht beständig sind, wie

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. 2, 210, 236; 9, 184, 210.

neuerdings auch O. Fischer und H. Schmidt<sup>1)</sup> am *o*-Benzylbenzamid beobachteten. Geprüft wurde in dieser Hinsicht noch das Benzamid. Auch die Reagentien waren auf Reinheit geprüft und die Amide wiederholt umkrystallisirt worden. Und sollte selbst für die aus den Chloriden dargestellten Amide die Erklärung gelten, dieselben seien mit methylirtem Product in Folge Verwendung etwa unreinen Ammoniumcarbonats gemengt und werde aus diesen Methylamin abgespalten: für das aus *o*-Nitrobenzonnitril entstandene Methylsalicylsäureamid wäre dieser Einwand nicht stichhaltig.

*o*-Nitrobenzonnitril mit Zinn und Salzsäure.

Zur Darstellung des *o*-Amidobenzonitrils werden 26 g *o*-Nitrobenzonnitril mit 120 ccm Salzsäure und 55 g Zinn (gran.) bei mittlerer Temperatur reducirt. Nach dem Fällen des Zinns aus der auf 1 L verdünnten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff wird alkalisch gemacht, mehrfach ausgeäthert und die ätherischen Ausschüttelungen mit Wasser gewaschen, zur Befreiung von dem bei dieser Reaction in beträchtlicher Menge sich bildenden Amidobenzamid. Beim Fractioniren des mit Kali getrockneten Nitrils wurden 5.7 g einer farblosen, bei 264—266° (uncorr.) unter 760 mm Druck siedenden Flüssigkeit erhalten, die alsbald zu derben Krystallen erstarrte. Nach gutem Abpressen schmolzen diese bei 46—47°.

Analyse: Ber. für  $C_7H_6N_2$ .

Procente: C 71.18, H 5.08, N 23.72.

Gef. » » 71.52, » 5.38, » 23.65.

Das *o*-Amidobenzonnitril ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigäther, mässig löslich in heissem Wasser und Ligroin, schwer in den beiden letzten kalten Solventien. Aus seiner Lösung in Säuren wird es durch Alkalien schwierig wieder abgeschieden. Aus Ligroin krystallisirt es in lanzettförmigen, völlig weissen Krystallen; doch färben sich diese an der Luft bald gelb und zeigen sich kleine schwarze Punkte in der Masse. Sein in schönen Tafeln krystallisirendes Chlorhydrat ist hingegen beständig.

Analyse: Ber. für  $C_7H_6N_2, HCl$ .

Procente: HCl 23.62.

Gef. » » 23.82.

Dasselbe löst sich leicht in heissem, mässig in kaltem Wasser und neigt zum Dissociiren. Da das Chlorhydrat des *o*-Amidobenzamids in Wasser leicht löslich ist, so möchte es sich in Zukunft empfehlen, die Trennung hierauf zu begründen.

Baerthlein<sup>2)</sup> will das *o*-Amidobenzonnitril bei der Reduction des Nitronitrils mit Zinn und mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2789.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 10, 1718.

gelben, bei 103° schmelzenden Krystallen erhalten haben. Bei der Wiederholung dieses Versuches zur Aufklärung der Widersprüche mit unseren Resultaten schied sich aus Eisessiglösung das Zinnchlorürdoppelsalz des *o*-Amidobenzamids aus.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_2O, HCl, SnCl_2$ .

Procente: Sn 32.64.

Gef. » » 32.92.

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 174° (uncorr.). Das gleiche Product wurde aus *o*-Amidobenzamid, Salzsäure und Zinnchlorür erhalten. Aus der vom Doppelsalz abgeseugten Flüssigkeit wurde *o*-Amidobenzonitril isolirt. Hiernach liegt es nahe, dass Baerthlein ein Gemenge beider Körper analysirt hat.

#### 41. Heinrich Wolff: Ueber Dextrosebenzhydrazid.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Januar von A. Herzfeld.)

Vor einiger Zeit hatten Herzfeld und ich und später ich allein <sup>1)</sup> über die Verbindung von Dextrose und Amidoguanidin berichtet, und inzwischen habe ich auch die Verbindungen des Amidoguanidins mit Galactose und Milchsucker dargestellt, über welche ich demnächst ausführlich berichten werde. Obwohl diese Verbindungen sehr schön krystallisiren, so sind sie doch sehr löslich in Wasser und nicht besonders geeignet, den bei Beginn dieser Arbeit angestrebten Zweck zu erfüllen, nämlich die Aldosen von anderen Zuckern zu trennen. Nun kann man das Amidoguanidin auch als Hydrazin auffassen, in welchem ein Wasserstoffatom des Diamids durch den Guanidincomplex ersetzt ist, also als Guanidinhydrazin. Es erschien daher wahrscheinlich, dass auch die Hydrazide, in denen ein Wasserstoffatom des Hydrazins durch einen Säurerest substituirt ist, gegen die Aldosen reagiren würden, um so mehr, als ja das Phenylhydrazin ebenfalls reagirt.

Die erste Verbindung dieser Art wurde auf Herzfeld's Veranlassung dargestellt von Radenhausen<sup>2)</sup>, das Arabinosenitrobenzhydrazid, während ich das Dextrosebenzolsulfonhydrazid und das Dextrosebenzhydrazid dargestellt habe.

Das Benzhydrazid ist zuerst dargestellt von G. Struve<sup>3)</sup>, einem Schüler von Curtius.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, S. 971.

<sup>2)</sup> Zeitschr. des Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie 1894, S. 768.

<sup>3)</sup> Inauguraldissertation, Kiel 1891 und Journ. f. prakt. Chemie Bd. 50, 295.

Die Reaction zwischen den Aldosen und den Acetylhydraziden verläuft im Sinne folgender Gleichung:



Die Darstellung geschieht in folgender Weise: In einen Erlensmeyer'schen Kolben bringt man die fein gepulverte Aldose und das Hydrazid, letzteres in geringerem Ueberschuss, übergiesst mit 96 pCt. Alkohol und erhitzt 5—6 Stunden am Rückflusskühler. Hatte man hinreichend Alkohol genommen, so löst sich Alles klar auf, während bei geringerem Alkoholzusatz die gebildete Verbindung wieder ausfällt und die Flüssigkeit zu stossen beginnt. Man dampft alsdann entweder auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne, wobei das Ganze zu einem Brei feiner Nadeln geseht, der schliesslich fest wird; sollte die Reaction nicht schon vollständig beim Kochen beendet gewesen sein, so wird sie hierdurch zu Ende geführt oder man lässt erkalten, wobei sich die Substanz in feinen Nadeln abscheidet, die abfiltrirt werden. Man krystallisirt aus Alkohol um.

#### Dextrosebenzolsulfonhydrazid.

Diese Verbindung entsteht nach folgender Gleichung:



Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{18}N_2O_7S$ .

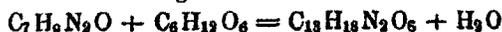
Procente: N 8.38.

Gef. » » 9.02.

Weisse Nadelchen aus Alkohol, die unter Bräunung und Zersetzung bei 154—155° schmelzen. Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und lässt sich aus Wasser umkrystallisiren, man darf aber die Temperatur nicht über 70° steigern; sobald sich Gasblasen aus der Flüssigkeit entwickeln, tritt bereits Zersetzung ein. Kleine rhombische Krystalle, die sich in Krusten abscheiden. Die Substanz ist linksdrehend, ziemlich löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem, unlöslich in Aether.

#### Dextrosebenzhydrazid

entsteht nach der Gleichung:



aus Dextrose und Benzhydrazid.

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

Procente: C 52.37, H 6.01, N 9.39.

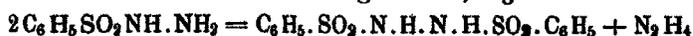
Gef. » » 52.68, » 6.75, » 9.66.

Weisse Nadeln aus Alkohol, welche bei 171—172° unter Bräunung und Zersetzung schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind fast dieselben wie bei der Benzolsulfonhydrazidverbindung, auch ist sie gleichfalls linksdrehend.

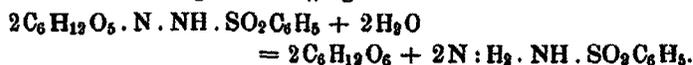
## Spaltung des Dextrosebenzhydrazids.

Kocht man diese Verbindung mit Wasser, so wird sie glatt gespalten in Dextrose und Benzhydrazid, ebenso wie bereits von Radenhausen <sup>1)</sup> angegeben, das Arabinosenitrobenzhydrazid in Arabinose und Nitrobenzhydrazid zerfällt. Lässt man jetzt Benzaldehyd hinzutropfen, so fällt sofort unlösliches Benzalbenzhydrazid aus, zweckmässig verfährt man folgendermaassen: In einem Erlenmeyerschen Kolben löst man das Dextrosebenzhydrazid in heissem Wasser auf, setzt die berechnete Menge Benzaldehyd hinzu und kocht etwa 5 Minuten unter stetigem Umrühren. Dann lässt man erkalten, saugt das Benzalbenzhydrazid ab und kocht das Filtrat wieder unter Zusatz von wenig Benzaldehyd, um zu sehen, ob die Reaction beendet war. Das Filtrat bringt man zur Trockne, nimmt mit wenig kaltem Wasser auf, um Spuren von Benzalbenzhydrazid zu entfernen, dampft wieder ein, nimmt mit Alkohol auf und fällt mit Aether, um Benzaldehyd und Benzoesäure zu beseitigen und wiederholt, wenn nöthig, diese Operation. Die Dextrose ist dann völlig rein.

Die Ursache dieser Spaltung ersieht man am besten an dem Dextrosebenzolsulfonhydrazid. Erhitzt man nämlich das Benzolsulfonhydrazid für sich allein mit Wasser, so findet, wie durch die umfassenden Arbeiten von Curtius festgestellt ist, folgende Reaction statt:



Einmaliges Aufkochen genügt, um dieses Resultat herbeizuführen. Dampft man daher das Dextrosebenzolsulfonhydrazid mit Wasser ein, so vollzieht sich folgender Vorgang:



Letzteres bildet, wie oben angegeben, unter stürmischer Gasentwicklung sogleich Dibenzolsulfonhydrazid, das sich gegen den Zucker beim Eindampfen wie eine starke Säure verhält.

Wenn nun auch das Benzhydrazid erst bei höherer Temperatur in Dibenzhydrazid übergeht, so kann man doch vielleicht annehmen, dass auch hier die Neigung dazu die Primärursache der Spaltung ist.

## Darstellung von Dextrose aus vollständig invertirtem Invertzuckersyrup.

Unter Zuhülfenahme von Alkohol eingedickter Invertzuckersyrup wurde in einen Kolben gebracht und überschüssiges Benzhydrazid (für die vorhandene Aldose berechnet) hinzugesetzt und mit absolutem Alkohol 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Hierauf verdampfte ich die Lösung auf dem Wasserbad fast bis zur Trockne, extrahirte die Lävulose mit so wenig Alkohol als möglich und fällte dieselbe

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1894, S. 768.

dann wiederholt mit Aether, um das überschüssige Benzhydrazid zu entfernen. Alsdann nahm ich wieder mit möglichst wenig Alkohol auf und stellte zur Krytallisation hin. Es krystallisiren zunächst grössere, dann geringere Mengen von mitgelöstem Dextrosebenzhydrazid, die ich unter Zuhülfenahme von wenig Alkohol wiederholt absaugte. Ganz habe ich die Lävulose noch nicht davon befreien können.

Der Rückstand, das Dextrosebenzhydrazid, dem wenig Lävulose und Benzhydrazid anhaftet, ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol analysenrein. Die Dextrose lässt sich hieraus, wie oben bereits gezeigt, rein gewinnen.

Diese Methode ist, wie obiges Beispiel zeigt, geeignet, die Aldosen mit Leichtigkeit aus den betreffenden Syrupen darzustellen und sind im hiesigen Laboratorium des Vereins für die Rübenzuckerindustrie weitere Versuche nach dieser Richtung hin geplant.

Berlin, Laboratorium des Vereins für die Rübenzuckerindustrie.

#### 42. A. Ladenburg: Ueber *r*-Coniin.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Schon vor mehreren Jahren habe ich die Frage, ob eine synthetisch gewonnene, inactive aber spaltbare Substanz als ein Gemenge oder als Verbindung der enantiomorphen Componenten zu betrachten sei, da zu entscheiden versucht, wo physikalische Unterschiede nicht constatirt wurden. Es geschah dies sehr eingehend bei dem  $\alpha$ -Pipicolin, weniger vollständig waren die Versuche bei dem Coniin, immerhin habe ich später geglaubt, auch hier wie bei dem Pipicolin, aus den Versuchen den Schluss ziehen zu dürfen, dass Beide als Verbindungen ihrer enantiomorphen Componenten aufzufassen seien, und habe sie deshalb in der Folge als *r*-Verbindungen bezeichnet<sup>1)</sup>.

Die Versuche bestanden darin, dass die inactive Substanz mit einer kleinen Menge eines der activen Componenten versetzt und dann partiell in die Jodeadmiumverbindung übergeführt wurde. Aus der letzteren wurde die Base regenerirt, und da ihr Drehungswinkel wesentlich von dem der angewandten Substanz verschieden gefunden wurde, der obige Schluss gezogen.

<sup>1)</sup> Für inactive Substanzen, die als Gemenge der enantiomorphen Spiegelbilder zu betrachten sind, könnte man das Zeichen *e* einführen, sodass *i* nur für durch intramoleculare Compensation gebildete inactive Körper reservirt bliebe.

Neuerdings hat nun Hr. E. Fischer die Richtigkeit dieser Folgerung bestritten. Nach ihm folgt aus meinen Versuchen nur die racemische Natur der Jodcadmiumverbindung, aber nicht die der benutzten Base. Wenn nun auch die Richtigkeit eines solchen Einwands zunächst zugestanden werden kann, so erschien er mir doch bei weiterer Ueberlegung wenig stichhaltig, da es mir sehr unwahrscheinlich vorkam, dass 2 in Wasser kaum lösliche Körper sich nach (vielleicht auch während) ihrer Entstehung verbinden könnten. Immerhin war die Möglichkeit des Einwands nicht ohne weiteres zurückzuweisen, und erst neue Versuche konnten die Frage entscheiden, die mir deshalb von allgemeiner Bedeutung schien, da Hr. Fischer seine Ansicht dadurch zu stützen suchte, indem er auf die Gleichheit der spec. Gewichte der inactiven Substanz und des activen Componenten hinweist. Ueberhaupt glaubt er bei der Bildung der racemischen Verbindung eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften als entscheidendes Merkmal voraussetzen zu sollen.

Dass dies nicht immer zutrifft, geht übrigens aus meinen früheren Versuchen hervor, da ich den Schmelzpunkt des Jodcadmiumsalzes des inactiven Coniins, welches doch auch Hr. Fischer als racemische Verbindung auffasst, ebenso ( $117-118^{\circ}$ ) fand, wie den des *d*-Coniins.

Was nun meine Versuche betrifft, so glaubte ich auch hier Pasteur's Spuren folgen zu sollen, d. h. ich habe versucht, ob bei der Mischung von *d*- und *l*-Coniin eine Wärmetönung eintrete, wobei ich bemerke, dass ich zu diesem wie zu den folgenden Versuchen nur synthetisches Coniin benutzte, um event. Fehler, die durch die Gegenwart von Isoconiin eintreten könnten, zu vermeiden.

Es wurden 4 g *l*-Coniin, das einen Drehungswinkel  $-6.3^{\circ}$  zeigte und 2 g *d*-Coniin vom Drehungswinkel  $13.2^{\circ}$ , deren Temperatur genau gleich und gleich der Lufttemperatur war, mit einander gemischt und die Temperatur an einem in  $\frac{1}{10}$  Grade getheilten Thermometer abgelesen. Dieses zeigte vor der Mischung  $19.05^{\circ}$  und sank alsbald nach derselben. Diese Temperaturerniedrigung dauerte eine halbe Stunde und betrug schliesslich  $1.4^{\circ}$ , alsdann fing das Thermometer wieder zu steigen an. Ich glaube aus dieser Wärmetönung, da das specifische Gewicht sich nicht ändert, auf eine chemische Veränderung schliessen zu müssen und zwar nehme ich an, dass hier der immerhin seltene Fall einer endothermischen Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur vorliegt, deren Product das racemische Coniin ist, so dass ich also dessen Existenz für erwiesen ansehe.

Es schien mir nun noch interessant, einige physikalische Constanten des *r*- und des *d*-Coniins zu bestimmen. Zu dem Zwecke wurde *r*-Coniin aus *d*- und *l*-Coniin dargestellt. Dasselbe zeigte nach dem Vermischen noch eine schwache Linksdrehung von  $-0.18^{\circ}$ , die als für den Versuch irrelevant vernachlässigt wurde. Als *d*-Coniin

wurde die von mir kürzlich hergestellte reine *d*-Base vom Drehungswinkel  $15.47^{\circ}$  verwendet.

Von beiden wurde nun die Löslichkeit in Wasser bei  $19.5^{\circ}$  bestimmt. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass die Basen mit ungenügenden Wassermengen wiederholt geschüttelt und dann längere Zeit bei gleichmässiger Temperatur stehen gelassen wurden. Alsdann wurde rasch in gewogene Gefässe filtrirt und so die Menge Lösung bestimmt. Diese wurde mit verdünnter Salzsäure schwach übersättigt, eingedampft, bei  $100^{\circ}$  getrocknet und gewogen. So ergab sich die Löslichkeit in 100 Th. Wasser für

*d*-Coniin zu 1.80 Th.  
*r*-Coniin zu 1.93 Th.

also nahezu gleich.

Schliesslich wurden die Brechungsexponenten für die *D*-Linie mittels des Abbe'schen Refractometers bei  $15^{\circ}$  bestimmt. Dabei ergab sich für

*d*-Coniin: 1.4548  
*r*-Coniin: 1.4581

d. h. wesentlich verschieden.

Was die früher erwähnte allgemeine Methode zur Unterscheidung von *r*-Verbindungen und *e*-Gemengen betrifft, so bleibt diese im Princip bestehen, doch liefert sie die Entscheidung zunächst nur für die Stoffe, welche zur Trennung benutzt werden.

Herrn D. Mugdan, der mich bei den Versuchen unterstützte, sage ich besten Dank.

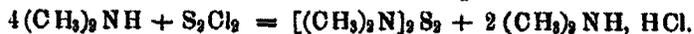
#### 48. A. Michaelis und K. Luxembourg: Ueber eine neue Reihe schwefelhaltiger Derivate der aliphatischen Amine.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung anorganischer Chloride auf Piperidin machte der Eine von uns (M) die Beobachtung, dass sich Einfach-Chlorschwefel glatt mit der genannten Base unter Abscheidung von salzsaurem Salz zu einer schön krystallisirenden Verbindung umsetzt, welche die Zusammensetzung  $(C_5H_{10}N)_2S_2$  besass. Da das Piperidin sich ähnlich wie die secundären aliphatischen Amine verhält, so haben wir die gleiche Reaction mit einigen derselben angestellt und in der That gefunden, dass die von uns bis jetzt untersuchten Amine, das Dimethyl- und Diäthylamin sich glatt mit Chlorschwefel unter Bildung wohlcharakterisirter Verbindungen umsetzen.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Zur Ausführung werden 4 Mol. desamins in stark abgekühltem trockenem Aethyläther gelöst und 1 Mol. gleichfalls mit trockenem Aether verdünnter reiner Einfach-Chlorschwefel tropfenweise hinzugefügt. Die Reaction vollzieht sich unter Zischen und starker Erwärmung. Nach Beendigung derselben wird filtrirt, das salzsaure Salz mit Aether gut ausgewaschen und vom klaren, schwach gelb gefärbten Filtrat der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wird alsdann unter stark vermindertem Druck destillirt, wobei die erhaltenen Verbindungen, die wir vorläufig als Dithiodiamine bezeichnen wollen, constant und rein übergehen.

Das Dithiodimethylamin  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}_2$  bildet eine röthlichgelbe, durchdringend riechende (zugleich an Chlorkalk und an Chlorschwefel erinnernde) Flüssigkeit, die unter einem Druck von 22 mm bei 82—83°, bei gewöhnlichem Luftdruck nicht ganz unzersetzt bei 170—180°, siedet und auch mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Von Säuren wird die Verbindung unter Bildung von Dimethylaminsalz, Schwefel und schwefliger Säure zersetzt.

Analyse: Ber. Procente: S 42.10.  
Gef. » » 42.12.

Das Dithiodiäthylamin  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{S}_2$  ist eine lichtgelbe, bei 137—138° unter 29 mm Druck siedende Flüssigkeit, von ähnlichem, jedoch etwas schwächerem Geruch wie die Methylverbindung. Sie zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck unter Bildung von Diäthylamin, Schwefel und harzigen Producten, ist aber mit Wasserdämpfen unverändert flüchtig. Von Säuren wird sie wie die Methylverbindung zersetzt.

Analyse: Ber. Procente: S 30.77, N 13.46.  
Gef. » » 30.23, 30.30, » 13.59.

Das Dithiodipiperidin  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})_2$ , welches Hr. Schramm später näher beschreiben wird, ist eine feste, aus Alkohol sehr leicht und schön in weissen Blättchen krystallisirende Verbindung von durchdringendem Geruch.

Analyse: Ber. Procente: S 27.59, N 12.07.  
Gef. » » 27.49, » 12.51.

§: Die Verbindung schmilzt bei 64° und wird von Wasser auch beim Kochen nicht verändert, von Säure dagegen in ähnlicher Weise wie die Methyl- und Aethylverbindung zersetzt.

Nach diesen Resultaten ist es sehr wahrscheinlich, dass sich in allen secundären aliphatischen Aminen das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom leicht durch Schwefel ersetzen lässt, indem flüchtige, wohlcharakterisirte Verbindungen entstehen.

Durch Einwirkung von Einfach-Chlorschwefel auf primäre Amine scheint ebenfalls eine einfache Ersetzung des Wasserstoffs durch Schwefel stattzufinden. Bei einem Versuch setzten sich 3 Mol. Aethylamin mit 1 Mol.  $S_2Cl_2$  in ätherischer Lösung glatt um, indem beim Verdunsten des ätherischen Filtrats eine dicke, röthlich-gelbe Flüssigkeit von durchdringendem Geruch hinterblieb, die sich auch beim Erhitzen im luftverdünnten Raum unter Gasentwicklung und Abscheidung von Schwefel zersetzte, mit Wasserdämpfen dagegen, wenn auch langsam, flüchtig war. In derselben liegt vielleicht ein Repräsentant der geschwefelten Nitroverbindungen  $C_2H_5NS_2$  vor.

Mit der näheren Untersuchung des skizzirten Gebietes sind wir beschäftigt.

Rostock, den 30. Januar 1895.

#### 44. E. Winterstein: Ueber die Spaltungsproducte der Pilzcellulose.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Wie vor Kurzem in diesen Berichten<sup>1)</sup> von mir mitgetheilt ist, liefern die aus *Boletus edulis*, *Agaricus campestris* und *Morchella esculenta* nach den Methoden von Fr. Schulze und W. Hoffmeister dargestellten Pilzcellulosepräparate beim Erhitzen mit Salzsäure salzsaures Glucosamin. Die beiden erst genannten Pilze gehören zu den Agaricinen, der letzte zu den Helvellaceen. Es erschien nun angezeigt, Repräsentanten einiger anderen Pilzgruppen in der gleichen Richtung zu prüfen; ich wählte dazu die zu den Pezizaceen gehörende Conidienform *Botrytis cinerea* und den Lärchenschwamm (*Polyporus officinalis*). Die daraus nach der Methode von Hoffmeister dargestellten Pilzcellulosepräparate gaben beim Erhitzen mit Salzsäure gleichfalls salzsaures Glucosamin. Dasselbe wurde identificirt durch seine Reactionen, sowie durch die Chlorbestimmungen.

Um aus den Membranen der Pilze salzsaures Glucosamin zu gewinnen, kann man übrigens statt der nach den oben genannten Methoden dargestellten Pilzcellulosepräparate auch die Rückstände verwenden, die beim Kochen der entfetteten Pilze mit verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Natronlauge übrig bleiben. So lieferten z. B. die in solcher Weise aus *Agaricus campestris* und *Boletus edulis*

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3113.

erhaltenen Rückstände reichliche Quantitäten salzsauren Glucosamins; die Ausbeute an letzterem betrug circa 20 pCt.

Dass unter den beim Kochen der Pilzcellulose mit Schwefelsäure entstehenden Producten Essigsäure sich findet<sup>1)</sup>, habe ich früher schon nachgewiesen. Jetzt habe ich noch constatirt, dass auch beim Erhitzen der Pilzcellulose mit Salzsäure neben salzsaurem Glucosamin Essigsäure entsteht. Salzsaures Glucosamin und Essigsäure entstehen bekanntlich aber auch nebeneinander beim Erhitzen des Chitins mit Salzsäure.

Die Frage, ob derjenige Bestandtheil der Membranen der Pilze, welcher gleichfalls diese Spaltungsproducte liefert, mit Chitin identisch ist, habe ich in meiner ersten Mittheilung für eine offene erklären müssen, hauptsächlich in Rücksicht auf den Umstand, dass die Pilzcellulose in meinen Versuchen beim Schmelzen mit Kalihydrat nicht völlig zerstört wurde, während dies nach Ledderhose<sup>2)</sup> beim Chitin der Fall ist.

Nach den vor Kurzem in diesen Berichten von F. Hoppe-Seyler gemachten Angaben<sup>3)</sup>, mit denen auch das Resultat eines inzwischen von mir ausgeführten Versuches übereinstimmt, bleibt das Chitin jedoch beim Schmelzen mit Kalihydrat in seiner Structur erhalten, wenn man die Temperatur nicht über circa 180° steigert, wird aber dabei in einen in höchst verdünnten Säuren löslichen Körper, das Chitosan, und in Essigsäure gespalten. Ein übereinstimmendes Verhalten zeigen aber auch die Membranen der Pilze<sup>4)</sup>.

Wenn man z. B. die Rückstände, welche beim Kochen von *Boletus edulis*, *Agaricus campestris* und *Morchella esculenta* mit verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge übrig bleiben, eine Stunde lang bei 180° mit Kalihydrat zusammenschmilzt und das Reactionsproduct nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, so hinterbleibt ein stickstoffhaltiger Rückstand, welcher gleich dem Chitosan in höchst verdünnter Säure sich auflöst und aus dieser Lösung durch concentrirte Säuren, sowie durch Alkalien gefällt werden kann. Neben diesen Körper bildet sich nach meinen Versuchen bei der Kalischmelze aber auch Essigsäure.

Hält man alle diese Thatsachen zusammen, so erscheint die Schlussfolgerung berechtigt, dass die Membranen der Pilze einen mit Chitin entweder identischen oder demselben doch sehr nahestehenden Körper einschliessen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 19, 521—562.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 4, 139.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 329.

<sup>4)</sup> Man vergl. E. Gilson: Recherches chimiques sur la membrane collaire des champignons. Revue »La Cellule« XXI, 1<sup>er</sup> fasc. Gilson bezeichnet das von ihm aus den Pilzen erhaltene Chitosan mit dem Namen »Mycosine«.

Die Polyporus-Arten<sup>1)</sup>, welche nach den Methoden von Fr. Schulze und W. Hoffmeister meistens nur sehr stickstoffarme Pilzcellulosepräparate liefern, verhalten sich in Bezug auf die bei der Kalischmelze entstehenden Producte von den Agaricinen insofern abweichend, als der nach Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser verbleibende Rückstand sich nur zum Theil in höchst verdünnter Salzsäure löst. Das Ungelöste liefert bei der Hydrolyse Traubenzucker und kann demnach wohl als ein Anhydrid dieser Glucose und als eine der gewöhnlichen Cellulose verwandte Substanz angesehen werden. Der in höchst verdünnter Salzsäure lösliche Theil jenes Rückstandes verhält sich wie Chitosan<sup>2)</sup>; er kann durch starke Salzsäure und Laugen ausgefällt werden.

Traubenzucker entsteht aber auch bei der Hydrolyse der aus *Boletus edulis* und *Agaricus campestris* dargestellten Pilzcellulosen, wie daraus zu schliessen ist, dass der in Weingeist lösliche Theil des bei der Hydrolyse entstehenden Zuckersyrups Zuckersäure liefert und ferner auch ein Osazon giebt, welches den Schmelzpunkt des Glucosazons besitzt. Daraus ergibt sich, dass diese Pilzcellulose nicht etwa nur aus Chitin bestanden haben kann; in Uebereinstimmung damit steht es, dass ihr Stickstoffgehalt von mir stets niedriger gefunden wurde als derjenige des Chitins. Es können diese Präparate aber nicht neben Chitin einen mit der gewöhnlichen Cellulose übereinstimmenden oder der letzteren nahestehenden Körper einschliessen, ein solcher müsste bei der Kalischmelze in der gleichen Weise zum Vorschein gekommen sein, wie es bei den Polyporen der Fall war.

Man hat anzunehmen, dass der in Traubenzucker überführbare Bestandtheil bei der Kalischmelze zerstört wird; vielleicht gehört er zu den Hemicellulosen.

Dass das salzsaure Glucosamin bei seinen Umwandlungen keinen Traubenzucker liefert, darf als bekannt vorausgesetzt werden<sup>3)</sup>.

Eine ausführliche Mittheilung über die hier in aller Kürze gemachten Versuchsergebnisse soll demnächst an anderer Stelle erfolgen.

Zürich, Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnicums.

<sup>1)</sup> Ich benutzte für diese Untersuchung: *Polyporus officinalis*, *Polyporus squamosus*, *Polyporus betulinus* und *Pachyma Cocos*.

<sup>2)</sup> Doch war die durch verdünnte Salzsäure in Lösung gehende Quantität dieses Körpers bei den verschiedenen Pilzen eine ungleiche.

<sup>3)</sup> Vergl. E. Fischer und F. Tiemann, diese Berichte 27, 138.

45. H. v. Pechmann und L. Frobenius: Nachträgliches  
über aromatische Diazoverbindungen.

[Aus dem ehem. Laborat. der K. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 31. Januar.)

Den früheren Berichten über unsere Arbeiten im Gebiete der aromatischen Diazoverbindungen fügen wir, durch äussere Umstände veranlasst, dieselben abzubrechen, Folgendes hinzu:

1. Ueber gemischte Bisdiazamidverbindungen.

Zur Erweiterung unserer Kenntnisse über die Körper vom Typus des Bisdiazobenzolanilids <sup>1)</sup>,  $C_6H_5N:N.N(C_6H_5).N:NC_6H_5$ , haben wir nach dem früheren Verfahren einige Vertreter dieser Gruppe dargestellt, welche gleichzeitig den Phenyl- und den *p*-Tolylrest enthalten.

*p*-Diazamidotoluol und Diazobenzol.

5 g Diazamidotoluol in 200—250° kaltem Methylalkohol wurden mit einer Auflösung von 1.5—2.0 g Natrium in demselben Lösungsmittel und dann unter guter Kühlung, aber ziemlich schnell, mit einer Diazolösung vermischt, welche aus 3 g salzsaurem Anilin, 20 g Methylalkohol und ca. 4 g Amylnitrit bereitet war. Fast augenblicklich fällt der neue Körper in schimmernden Krystallen aus, welche, nach 10 Minuten abgesaugt und mit eiskaltem Holzgeist gewaschen, so gut wie rein sind. Ausbeute 5—6 g. Der Explosionspunkt liegt bei 76°. Durch Ausspritzen aus Aceton erhält man feine, schwefelgelbe Nadeln, welche ebenfalls bei 76° explodiren.

Auf Grund seiner Bildungsweise ist der Körper als Diazobenzol-*p*-diazotoluoltoluid,  $C_6H_5N:N.N(C_7H_7).N:NC_7H_7$ , aufzufassen. Er zeigt das Verhalten der in unserer ersten Mittheilung beschriebenen Bisdiazokörper. Den damaligen Angaben ist hinzuzufügen, dass diese Verbindungen einen der beiden Diazoester sehr leicht abspalten, indem sie dabei in eine einfache Diazoamidoverbindung übergehen. Am glatteiten gelang die Zerlegung, als der Bisdiazokörper mit der 5—10fachen Menge Holzgeist und etwas alkoholischem Ammoniak übergossen und unter Kühlung mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte. Aus der entstandenen Lösung schied sich Schwefel und die Diazoamidoverbindung aus. Vermuthlich erfolgt die Hauptreaction nach der Gleichung:  $C_6H_5N:N.N(C_6H_5).N:NC_6H_5 + H_2S = C_6H_5N:N.NHC_6H_5 + N_2 + C_6H_6 + S$ . Wir bemerken hier, dass die von Goldschmidt erhaltenen fettaromatischen Bisdiazoverbindungen viel beständiger sind und unter den angeführten Bedingungen keine Veränderung erleiden.

<sup>1)</sup> H. v. Pechmann und L. Frobenius, diese Berichte 27, 703.

Auch die neue gemischte Bisdiazamidverbindung wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Wie vorauszusehen, verläuft die Spaltung dabei gleichzeitig in zweierlei Weise, in sofern sowohl Benzol und Diazoamidotoluol als Toluol und Diazoamidobenzoltoluol entstehen. Dies schliessen wir daraus, dass die erhaltenen, aus Ligroin umkrystallisirten Spaltungsproducte die Schmelzpunkte im Kleinen nur schwierig völlig trennbarer Gemenge der beiden genannten Diazoamidverbindungen besaßen.

*p-Diazoamidobenzoltoluol und p-Diazotoluol.*

5 g Diazoverbindung, 100 Methylalkohol, 1.5—2.0 Natrium in demselben Lösungsmittel, ferner 3.5 salzsaures *p*-Toluidin in 30 g Holzgeist und ca. 4 g Amylnitrit lieferten nach dem obigen Verfahren 6 g Bisdiazamidverbindung — und zwar entstanden identische Substanzen, gleichviel ob die als Ausgangsmaterial dienende gemischte Diazoamidverbindung aus Diazobenzol und Toluidin oder aus Diazotoluol und Anilin dargestellt worden war. Da sie, vor und nach dem Umkrystallisiren aus Aceton, gleichzeitig mit der Bisdiazamidverbindung aus Diazoamidotoluol und Diazobenzol explodirt, halten wir sie für identisch mit dieser. Bei der Spaltung mit Schwefelwasserstoff zeigt sie ein derselben ähnliches Verhalten.

*Diazoamidobenzol und p-Diazotoluol.*

Aus 5 g Diazonmidoverbindung in 75 Methylalkohol und den entsprechenden Mengen Alkali und Diazotoluol entstanden 6 g reines Diazobenzol-*p*-diazotoluolanilid  $C_6H_5N:N.N(C_6H_5).N:NC_7H_7$ , welches aus Aceton durch Wasser in gelben Nadeln gefällt wird. Explosionspunkt 72—73°.

**2. Ueber die Constitution des Bisdiazobenzolamids.**

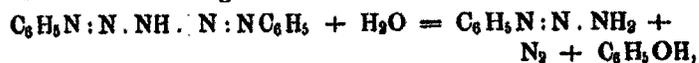
Diese Verbindung entsteht, wie wir nachgewiesen haben<sup>1)</sup>, neben anderen Producten, wenn man nach Griess Diazobenzolsalzlösung in kaltes concentrirtes Ammoniak einfließen lässt, und besitzt, wie wir annehmen, die Zusammensetzung  $C_6H_5N:N.NH.N:NC_6H_5$ . Mit dieser Formel steht der saure Charakter der Verbindung, welcher sie zur Bildung wasserbeständiger Alkalisalze befähigt, in Einklang. Bei der Spaltung durch kochende Säuren zerfällt sie indessen nicht, wie man nach der Formel vermuten könnte, nach dem Schema



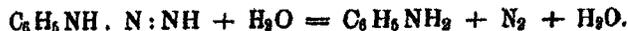
in 2 Mol. Phenol, Ammoniak und Stickstoff, sondern der Hauptsache nach in Phenol, Anilin und Stickstoff, wie auch schon Griess angegeben hat. Die analoge Spaltung erleidet, wie früher mitgetheilt, das Bisdiazamid der *p*-Toluolreihe. Die Reaction wird erklärlich,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 898.

wenn man bedenkt, dass nach den von uns bei den aromatischen, von Goldschmidt bei den fettaromatischen Bisdiazoverbindungen gemachten Erfahrungen die Spaltung in zwei Phasen verläuft. Zunächst wird ein Diazorest abgetrennt:



und dann das entstandene Diazobenzolamid, aber hauptsächlich in seiner tautomeren Form gespalten, wobei natürlich Anilin entstehen muss:



Trotzdem war in Erwägung zu ziehen, ob das Bisdiazobenzolamid nicht unsymmetrisch  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N}:\text{N}:\text{N}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_5$  zu formulieren sei, weil dadurch das Auftreten von Anilin und Phenol unter seinen Spaltungsproducten ohne die Annahme einer Umlagerung zu erklären wäre. Von diesem Gesichtspunkt aus wurde ein Bisdiazokörper — der Versuch wurde in der *p*-Toluolreihe ausgeführt — alkylirt, was keine Schwierigkeiten bereitet. 1 g reines Bisdiazotoluolamid in 5 g Holzgeist gelöst wurde mit 0.1 Natrium und 1 g Jodmethyl versetzt. Der allmählich entstehende, nach halbstündigem Stehen nicht mehr zunehmende Niederschlag wurde aus Aether umkrystallisirt und erwies sich als identisch mit dem von Goldschmidt und Badl<sup>1)</sup> dargestellten Bisdiazotoluolmethylamid  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}:\text{N}:\text{N}(\text{CH}_3):\text{N}:\text{N}(\text{CH}_3)$ . Gelbe Prismen, Schmp. 146—147°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_6$ .

Procente: N 26.2.

Gef. » » 26.3.

Da der Verbindung nach ihrer Entstehung aus Diazotoluol und Methylamin höchst wahrscheinlich obige Zusammensetzung zukommt, dürfte auch die symmetrische Formel des Bisdiazobenzolamids den Vorzug verdienen.

### 8. *p*-Nitrodiazobenzol und Ammoniak.

Durch Einwirkung der genannten Diazoverbindung auf Ammoniak nach dem Griess'schen Verfahren beabsichtigten wir ein substituirtes Bisdiazobenzolamid darzustellen, wobei wir uns wohl bewusst waren, dass das Gelingen des Versuchs bei der Leichtigkeit, mit welcher *p*-Nitrodiazobenzol durch alkalische Agenzien in das isomere Nitrosamin umgelagert wird, nicht sehr aussichtsvoll war. 10 g Diazochlorid wurden langsam in 800—1000 ccm eiskalten, stärksten Ammoniaks eingetragen, wobei sich ein rothbrauner krystallinischer Niederschlag abschied. Er bestand aus *p*-Dinitrodiazoamidobenzol  $\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}:\text{N}:\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2$ , welches aus Aceton

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 935.

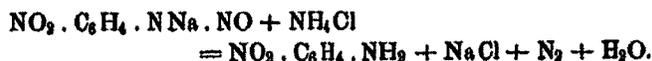
oder Benzol umkrystallisirt, gelbe Nadelchen bildete vom Schmelzpunkt 228—230°. In heissen verdünnten Alkalien mit violetter Farbe löslich; beim Erkalten scheiden sich bronceglänzende, blauviolette Nadeln des Alkalisalzes aus.

Analyse: Ber. für  $C_7H_5N_3O_4$ .

Procente: C 50.2, H 3.1, N 24.4.

Gef. » » 50.3, » 3.5, » 24.4.

Somit war die Reaction anders als bei Diazobenzol verlaufen und hatte zu einer Diazoamidoverbindung statt zu einem Bisdiazokörper geführt. Dies deutet darauf hin, dass intermediär Nitranilin regenerirt wird, was auch daraus folgt, dass, wie wir fanden, aus einer ammoniakalischen Isonitrodiazobenzollösung oder einer mit Ammoniumchlorid versetzten Lösung des Natriumsalzes sich allmählich Nitranilin in Krystallen abscheidet — wohl unter Abspaltung von salpetriger Säure<sup>1)</sup> und vorübergehender Bildung von Ammoniumnitrit, welches weiter in Stickstoff und Wasser zerfällt, nach der Gleichung:



Beim Eintragen von Nitrodiazobenzolchlorid in concentrirtes Ammoniak entsteht demnach zunächst das Ammonsalz der Isodiazoverbindung. Diese geht in Nitranilin über, welches sich auf weiteren Zusatz von Diazochlorid damit zu dem Diazoamidokörper vereinigt.

#### 4. Ueber den *p*-Nitrodiazobenzolmethyläther.

Vor einiger Zeit hatten wir gefunden, dass *p*-Nitrodiazobenzol durch Eintragen in Natronlauge in das Natriumsalz des *p*-Nitrophenylnitrosamins verwandelt wird. Als fast gleichzeitig Schraube und Schmidt<sup>2)</sup> eine ausführliche Mittheilung über diesen Körper und die analog verlaufende Umwandlung des Diazobenzols selbst brachten, als dann Bamberger<sup>3)</sup> die nähere Untersuchung der auch von ihm entdeckten und als Isodiazoverbindungen bezeichneten Umwandlungsproducte der Diazokörper ankündigte, begnügten wir uns mit einer kurzen Notiz in diesen Berichten<sup>4)</sup>, welche vorwiegend den sogenannten *p*-Nitrodiazobenzolmethyläther zum Gegenstand hatte. Wir charakterisirten diese Verbindung, obwohl sie aus dem *p*-Nitrophenylnitrosaminatrium (Isonitrodiazobenzolnatrium) durch das Silberzalt und Jodmethyl erhalten wird, als echten Diazoäther  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OCH}_3$ , indem sie vom *p*-Nitrophenylmethylnitrosamin verschieden ist und sich gegen Basen und Phenole wie eine Diazoverbindung verhält.

<sup>1)</sup> Dieselbe Spaltung in Nitranilin und salpetrige Säure erleidet nach einer gefälligen Privatmittheilung der HHrn. J. Thiele und Lachmann das freie Isonitrodiazobenzol, wenn es mit Wasserdampf behandelt wird.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 514.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 679.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 672.

Im Gegensatz zu dieser Anschauung sucht Hantzsch in einer Reihe von Abhandlungen <sup>1)</sup> zu beweisen, dass Diazo- und Isodiazoverbindungen nicht strukturverschieden, sondern stereoisomer seien. Als Stütze für diese Hypothese hat er zweierlei Gründe, nämlich die Annahme, dass der von uns dargestellte Diazoäther keine normale Diazo- sondern eine Isodiazoverbindung sei, was er aus der nach seiner Ansicht vorhandenen Ähnlichkeit im Verhalten des Aethers und des Isonitrodiazobenzolnatriums schliesst, und dann die zwei von ihm für stereoisomer gehaltenen benzoldiazosulfonsauren Salze. Bamberger <sup>2)</sup> hat nun ausführlich und wie uns scheint überzeugend dargelegt, dass den von Hantzsch discutirten Beobachtungen eine andere Interpretation gegeben werden muss und dass, wie auch uns scheint, die über die genannten Sulfosäuren vorliegenden experimentellen Daten den Schluss auf die Existenz stereoisomerer Diazoverbindungen noch nicht hinreichend rechtfertigen. Trotzdem möchten wir als die Entdecker des umstrittenen Diazoäthers — wir handeln dabei vielleicht im Sinne der HHrn. Bamberger und Hantzsch — auf das Verhalten dieser Verbindung zurückkommen, um durch Ergänzung unserer früheren kurzen Angaben die damals daraus gezogene Schlussfolgerung zu rechtfertigen.

Diazo- und Isodiazoverbindungen werden nach Schraube und Schmidt am einfachsten durch ihr Verhalten gegen Phenole unterschieden, indem in alkalischer Lösung die ersteren kuppeln, die letzteren so gut wie nicht. Als wir *p*-Nitrodiazobenzoläther unter wechselnden Bedingungen auf Phenol,  $\beta$ -Naphthol und Resorcin einwirken liessen, beobachteten wir immer die Reactionen echter Diazoverbindungen, während das *p*-Nitroisodiazobenzolnatrium unter vergleichbaren Bedingungen ein davon so eminent verschiedenes Verhalten an den Tag legte, dass auch wir die von Hantzsch daraus gezogenen Schlüsse nicht gerechtfertigt finden können.

1. Verhalten gegen alkalisches  $\beta$ -Naphthol. Bringt man den fein zerriebenen Methyläther im Reagenzrohr mit einer wässrigen Lösung von Naphtholnatrium mit oder ohne überschüssiges Alkali zusammen, so tritt sofort Kuppelung ein, der Diazoäther färbt sich roth, und auf Zusatz von Alkohol entsteht eine violette Lösung. Die alkoholische Lösung des Aethers verhält sich ebenso und die Flüssigkeit wird augenblicklich, wie durch Diazobenzol, intensiv gefärbt. Nur in Gegenwart von viel Alkohol wird die Kuppelung verzögert, am meisten, wenn man Wasser vollständig ausschliesst. In dieser Beziehung verhält sich der Aether wie eine normale Diazoverbindung, indem die Farbstoffbildung z. B. aus Diazobenzol und  $\beta$ -Naphthol durch viel Alkohol ebenfalls erheblich verlangsamt wird; noch deutlicher ist diese Wirkung des Alkohols bei der Anwendung von Resorcin zu beobachten. — Das Isosalz dagegen ruft unter denselben Bedingungen selbst nach Stunden,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1702, 2968, 3527.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2582, 2930, 3412.

wie auch Schmidt und Schraube angegeben haben und von Bamberger bestätigt wird, keine Farbenreaction hervor.

2. Der Einwurf, dass der Aether nicht als solcher, sondern erst nach der Verseifung zu Diazosalz kuppelt — da Nitrosoacetanilid, d. i. Acetylisodiazobenzol, nach Bamberger durch Kali nicht zu Isodiazobenzol, sondern merkwürdiger Weise hauptsächlich zu Diazobenzol verseift wird, ist auch die Möglichkeit der Bildung von normalem Diazosalz aus einem Isokörper zu berücksichtigen — wird dadurch widerlegt, dass er auch in Benzollösung, wo die Verseifung ausgeschlossen ist, sich mit Naphtol vereinigt. Das directe Kuppelungsvermögen des Aethers folgt ferner aus folgendem Versuch. Schüttelt man den im Wasser suspendirten Methyläther mit alkalischer  $\beta$ -Naphtollösung und filtrirt nach ca. 15 Minuten ab, so müsste, wenn der Aether verseift worden wäre, das Filtrat Isosalz enthalten und daher die mit etwas Alkohol versetzte, dann sauer und wieder alkalisch gemachte Flüssigkeit aufs Neue kuppeln. Dies ist aber nicht der Fall, denn die Nuance der schon ursprünglich schwach violetten Lösung wird durch diese Behandlung nicht dunkler. Daraus folgt aber ebenfalls, dass der Aether *an sich*, d. h. ohne vorhergehende Veränderung kuppelt. — Ein ähnlicher, von Bamberger ausgeführter Versuch, führte zu einer etwas abweichenden Beobachtung, weil er den flüssigen, wegen dieser physikalischen Eigenschaft leichter verseifbaren Aethyläther benutzt hat.

3. Verhalten gegen freies Naphtol. Ebenso wie gegen alkalisches, verhält sich der im Wasser suspendirte oder in Alkohol gelöste Aether gegen freies Naphtol, wobei viel Alkohol wiederum hemmend wirkt. Auch das Isosalz kuppelt unter diesen Bedingungen, namentlich wenn überschüssiges Naphtol vorhanden ist, doch langsamer als der Aether. Die beiden Reactionen sind aber nicht vergleichbar, weil das Isosalz vorher durch Naphtol wie durch Säuren isomerisirt wird.

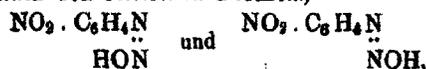
4. Verhalten gegen eine freies Naphtol enthaltende Lösung von Naphtolnatrium. Eine solche Lösung entsteht, wenn Naphtol mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkali geschüttelt und vom Unge lösten abfiltrirt wird: durch Aether kann daraus Naphtol extrahirt werden. Nach dem Vorstehenden wird sich eine solche Lösung gegen den Aether und das Isosalz gleich verhalten müssen, und das ist, wie Hantzsch, der diese Lösung zu seinen vergleichenden Versuchen benutzt hat, ausführt, in der That der Fall — d. h. in Abwesenheit von Alkohol, welcher bei dem Aether verzögert, bei dem Isosalz die Reaction fast ganz verhindern kann. Den von Hantzsch aus diesem Verhalten gezogenen Schluss auf die Analogie der Reaction können wir nicht anerkennen, weil auch hier der Farbstoffbildung aus dem Isosalz dessen Umlagerung in normales Diazosalz vorausgeht. Entzieht man der Naphtollösung vor dem Versuch durch 18maliges Extrahiren mit Aether das freie Naphtol, so verhält sie sich wie unter 1. geschildert, d. h. sie kuppelt mit dem Isosalz nicht mehr.

5. Verhalten gegen Resorcin. Mit einer alkalischen Resorcinlösung kuppelt der Aether augenblicklich, das Salz kaum nach 48 Stunden. Freies Resorcin verwandelt dagegen beide — das Salz aus denselben Ursachen wie freies Naphtol — unmittelbar in Farbstoff.

6. Im Verhalten gegen Anilin kommt der Contrast zwischen Aether und Salz weniger prägnant zum Vorschein als Phenolen gegenüber. Doch

beginnt der Aether in alkoholischer oder benzolischer Lösung sofort deutlich zu kuppeln — das dabei entstehende *p*-Nitrodiazamidobenzol haben wir in der früheren Mittheilung identificirt —, während das Salz in verdünntem Alkohol erst nach einiger Zeit die Bildung eines Reactionsproductes erkennen lässt.

Die vorstehenden Beobachtungen führen bei unbefangener Beurtheilung zu der auch von Bamberger gezogenen Folgerung, dass Aether und Salz in verschiedene Reihen gehören und der erstere demnach keine Isoverbindung sondern der Aether des normalen *p*-Nitrodiazobenzols ist. Damit entfällt aber auch das eine der beiden von Hantzsch für die Stereoisomerie der Diazoverbindungen angeführten Argumente. Dafür, dass speciell das Isonitrodiazobenzol sich in seiner Structur vom Nitrodiazobenzol unterscheidet, spricht wie uns scheint, auch die oben erwähnte glatte Spaltung des Isonitrodiazobenzols in Nitranilin und salpetrige Säure, welche Thiele und Lachmann auch bei der Behandlung dieser Verbindung mit Wasserdampf beobachtet haben, während Nitrodiazobenzol dabei natürlich in Nitrophenol übergeht. Ist dieser Vorgang vorläufig einfacher zu deuten als durch die Annahme, dass die Isoverbindung das Anilid der salpetrigen Säure,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ , also ein Nitrosamin ist? Hantzsch wird zwar auch diese Reaction in seinem Sinne verwerthen können, weil von zwei nach den sterischen Formeln,



zusammengesetzten Körpern der erstere bei der Spaltung leichter Nitrophenol, der letztere eher Nitranilin liefern wird. Wir glauben aber, dass die Annahme der Structurisomerie das Verhalten der beiden Körper einfacher und besser erklärt als die Hypothese von den stereoisomeren Diazoverbindungen, und es scheint uns daher zweckmässiger, zunächst mehr experimentelles Material zu sammeln, als die in anderen Gebieten so fruchtbare Lehre von der Stereoisomerie, deren Entwicklung nicht am wenigsten durch die schönen Arbeiten von Hantzsch gefördert wurde, durch voreilige Speculationen zu discreditiren. Dasselbe gilt vorläufig auch von der so bestehenden Hypothese über die beiden Benzoldiazosulfosäuren. Die Möglichkeit stereoisomerer Diazoverbindungen soll ja durchaus nicht gelehnet werden, die Raumisomerie der Sulfosäuren scheint uns aber auch nach der letzten Publication von Hantzsch<sup>1)</sup> noch mit demselben Grad von Unsicherheit behaftet zu sein, wie der Nachweis für ihre Structuridentität.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3527.

## Sitzung vom 11. Februar 1895.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende beklagt, die Sitzung mit einer Trauermeldung eröffnen zu müssen. Am 3. Februar ist zu München das verdiente Mitglied unserer Gesellschaft,

### GERHARD KRÜSS,

im besten Mannesalter in Folge einer perniciosen Anämie verschieden. Derselbe war am 14. December 1859 zu Hamburg als Sohn des bekannten Optikers A. Krüss geboren. Nachdem er das Realgymnasium seiner Vaterstadt absolvirt hatte, bezog er Ostern 1879 die Universität München, um Chemie zu studiren, und er ist dem dortigen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften erst als Schüler, später als Lehrer bis zum Tode treu geblieben; nur zwei kurze Unterbrechungen hat sein Münchener Aufenthalt erfahren; den Sommer 1881 verlebte er in Heidelberg, um R. Bunsen zu hören, und während des Winters 1886/87 war es ihm vergönnt, in Stockholm an den Arbeiten von L. F. Nilson über die seltenen Erden theilzunehmen. Im December 1883 promovirte er zu München mit einer Arbeit über die Schwefelverbindungen des Molybdäns, 3 Jahre später habilitirte er sich als Privatdocent auf Grund einer umfassenden Untersuchung über das Gold und 1890 wurde er zum ausserordentlichen Professor für anorganische Chemie befördert, nachdem ihm schon lange vorher von Hrn. v. Baeyer die Leitung einer Abtheilung des dortigen Laboratoriums anvertraut worden war. In dieser Stellung hat er eine ausgedehnte und sehr glückliche Thätigkeit als Lehrer entfaltet, welche ihm die dankbare Anhänglichkeit zahlreicher Schüler eintrug.

Die wissenschaftlichen Leistungen von Krüss liegen fast alle auf dem Gebiete der physikalischen und anorganischen Chemie, welcher er sich nach dem Beispiele und unter dem Einflusse seines Lehrers, des leider ebenso früh verstorbenen Clemens Zimmermann, von den ersten Studienjahren an gewidmet hatte.

Der zuvor schon erwähnten ausführlichen Arbeit über das Gold, welche eine neue Bestimmung des Atomgewichts und des Funken-spectrums, sowie eine Revision der älteren Angaben über die Oxyde umfasst, folgten bald Versuche über das Chrom, über Eiseurhodanide, über Nickel und Kobalt, welche er zum Theil in Gemeinschaft mit seinen Schülern anstellte. Besonders dem Nickel hat Krüss viel Zeit und Mühe geopfert; denn er beobachtete bei den Vorarbeiten für die Atomgewichtsbestimmung eine Verunreinigung des Metalls, welche er geneigt war, für ein neues Element anzusehen. Seine Auffassung ist manchem Zweifel begegnet, und Krüss hat freimüthig eingestanden, dass er die Richtigkeit derselben nicht beweisen könne; aber ebenso wenig war er vom Gegentheil überzeugt und bis in die letzte Zeit hinein hat er immer wieder versucht, die Natur jenes räthselhaften Stoffes aufzuklären.

Die gleiche zähe Ausdauer bewies Krüss bei den langwierigen Studien über die seltenen Erden, welche er gemeinschaftlich mit Nilson begonnen hatte und bis zu seiner Erkrankung verfolgte.

Bei diesen Untersuchungen kam ihm zumal die grosse Erfahrung in der Spectroskopie zu Statten, welche er schon vor Beginn des Fachstudiums im Vaterhause kennen lernte. Seine daher stammende Vorliebe für optische Beobachtungen führte ihn bereits in den Studienjahren zu selbstständigen Versuchen über die Farbenänderung beim Vermischen gefärbter Salze, aus welchen sich später die reiferen Arbeiten über die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspectrum organischer Verbindungen entwickelt haben. Besonderes Interesse widmete er ferner der quantitativen Verwerthung des Spectroskops.

Auch schriftstellerisch ist Krüss vielfach thätig gewesen. In Gemeinschaft mit seinem Bruder Hugo Krüss veröffentlichte er 1891 die Schrift »Kolorimetrie und quantitative Spectralanalyse«. Bald darauf erschien sein Buch über »Specielle Methoden der Analyse«, welches schon nach Jahresfrist die zweite Auflage erlebte. Endlich gründete er im Jahre 1892 die Zeitschrift für anorganische Chemie, um diesem etwas stiefmütterlich behandelten Zweige unserer Wissenschaft einen seiner Bedeutung entsprechenden publicatorischen Mittelpunkt zu geben.

Man kann über die Nothwendigkeit solcher Special-Journale, welche nicht allein sammelnd, sondern auch wieder zersplitternd auf unsere Literatur wirken, verschiedener Ansicht sein; jedenfalls aber wird Niemand leugnen wollen, dass Krüss das neue Unternehmen mit grossem Geschick geleitet und demselben rasch eine geachtete Stellung verschafft hat.

Um dieser vielseitigen Thätigkeit in Forschung und Lehramt genügen zu können, bedurfte es einer unablässigen Anspannung aller

Kräfte, welche vielleicht den Keim zu der tödtlichen Krankheit gelegt hat. Aber das entsprach ganz dem Wesen des überaus strebsamen, nur seiner Wissenschaft lebenden Mannes, der mit bescheidenem Sinne, doch fest und unverdrossen allen Hindernissen zum Trotz seine Ziele verfolgte. Bei Collegen und Schülern war Krüss wegen seines ruhigen gesetzten Wesens und seines streng rechtlichen, aber wohlwollenden Urtheils ebenso geachtet wie beliebt und dem Verfasser dieser Zeilen, welcher ihm vor 3 Lustren als Lehrer nahe gestanden hat, ist es ein Bedürfniss, auch seinerseits Zeugniß abzulegen für die Sympathien, welche man Gerhard Krüss im Kreise der Münchener Fachgenossen allseitig gerne gewährte <sup>1)</sup>.

Die Versammlung erhebt sich, um das Andenken des Verstorbenen zu ehren.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Ansbach, Richard,	}	Bonn;
Behseler, Heinrich,		
Kiel, Joseph,		
Peny, Georges L. F. E.,		
Rosenberg, Dr. Max von,		
Ruebel, Reinhard,		
Mannstaedt, Heindr.,		
Mehring, Heindr.,	}	Heidelberg;
Buddeberg, Dr. Max, Leverkusen b. Cöln;		
Erb, H.,		
Zimmer, C.,	}	Rom;
Benfey, H.,		
Lotti, Alfredo,	}	Dresden;
Rossi, Guido,		
Lottermoser, C. A. Alfred,	}	Dresden;
Mohr, Ernst W. M.		
Tkatsch, Akim,	}	Leipzig;
Gillern, Hans Freiherr von,		
Lehmann, Adolf,		
Loeben, Wolf von,		
Steffens, Carl,		
Bechler, Wilhelm,	}	Bern;
Weintraud, Dr., Berlin.		
Sertorius, Dr. Adolf, München;		
Hambach, J.,	}	Bern;
Cornelson, A.,		

<sup>1)</sup> Kinen ausführlichen Nekrolog wird der älteste Schüler und Freund des Verstorbenen Dr. Morant, welcher auch für die vorliegende Skizze die thatsächlichen Angaben gesammelt hat, in der Zeitschrift für anorganische Chemie veröffentlichen.

Komarowsky, Dr. A., Nikolajeff;  
 Birk, Rud.,  
 Dischinger, Adolf, } Erlangen;  
 Ganser, Fritz,  
 Wartanian, Dr. Wartan, St. Petersburg;  
 Gundlich, Ch., Heidelberg;  
 Pollak, Friedrich, Karlsruhe;  
 Schamelhout, Albrecht, Brüssel;  
 Kunheim, Erich, Berlin;  
 Lindenberg, Eugen,  
 Holroyd, Fraser,  
 Hollandt, Friedr.,  
 Holzinger, Otto, } München;  
 Wagner, H.,  
 Osborne, Wih.,  
 Höppner, Max,  
 Wolf, Fritz,  
 Abbes, Dr. J. Heinrich, } Heidelberg;  
 Reis, Jul.,  
 Schulze, Dr. Gustav, Rostock i. M.;  
 Krassusky, Dr. Const.,  
 Miklaschewsky, Dr. Sergius, } St. Petersburg;  
 Walson, A. F., Edinburg;  
 Ransom, Prof. James H., Chicago;  
 Langmuir, A. C., Heidelberg;  
 Skavinski, Dr., Höchst a. M.;  
 Windisch, Dr. W., Berlin;  
 Hoesele, Dr. C. H. von, Dresden;  
 Leighton, Virgil L., Kansas;  
 Leonhardt, Max, } Genf;  
 Crépieux, Dr. P.,  
 Lustig, F.,  
 Blank, O., } Berlin;  
 Herzberg, Dr. W.,  
 Lee, Waldemar, Philadelphia;  
 Weissgerber, Dr. Rudolf, Erkner b. Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Elsner, O., Einhornstr. 3,  
 Gantum, H., Hauptstr. 30,  
 Hahn, A., Bruckerstr. 14,  
 Hof, H., Oestl. Stadtmauerstr. 12,  
 Sertz, H., Friedrichstr. 12,  
 Verwer, H., Bayreutherstr. 39,

Erlangen (durch  
 E. Beckmann und  
 J. Thiel);

- Kraft, Fritz, Klingelbergstr. 39, } Basel (durch R. Nietzki  
 Simson, Leo, Schützenmattstr. 2, } und J. Piccard);  
 Schibig, Arnold, Kirchgasse 22, Zürich (durch F. Feist  
 und R. Scholl);  
 Franke, Dr. B., } Marburg (durch Th. Zincke und  
 Wiederhold, C., } F. Tiemann);  
 Springmann, Arthur, Sonnen-  
 quai 16 III, }  
 Bial, Franz, Löwenstr. 39, }  
 Bloch, Karl, Löwenstr. 39, } Zürich  
 Fassbender, Fritz, Universitäts- (durch A. Werner und  
 strasse 13, } A. Bischler);  
 Rawitzer, Joseph, Universitäts-  
 strasse 10, }  
 Klein, Arnold, Mublegasse 33, }  
 Schneider, Prof. J., Rector der Kgl. Kreisrealschule, Passau  
 (durch A. L. Frobenius und R. Hofmann);  
 Nauck, Maximilian, Moschkow. Pereulok 8, St. Peters-  
 burg (durch F. Beilstein und L. Jawein);  
 Carl, Dr. R. W., Rheinau }  
 bei Mannheim } (durch J. Julius und W. Dieck-  
 Reimann, Dr. Albert, } mann);  
 Ludwighafen a. Rh. }  
 Kaiser, Karl, Hauptstr. 59, Heidelberg (durch V. Meyer  
 und L. Gattermann);  
 Salomonson, Dr. H. W., Sarphaliestraat 28, Amsterdam  
 (durch C. Liebermann und H. Finckenbeiner);  
 Wegner, Max, Charlottenstr. 8, Berlin W. (durch Joh.  
 Pinnow und G. Pistor);  
 Arnold, Willi, Grossenhein (Sachsen) (durch A. Gold-  
 berg und E. Sauer);  
 Hildenbrand, Otto, Maxstr. 4, Würzburg (durch W. Wis-  
 licenus und H. Wislicenus);  
 Scherr-Thoss, Manfred Freiherr von, Hohenzollernstr. 11,  
 Berlin (durch H. Wichelhaus und E. Täuber).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lfrg. 1—42.  
 Leipzig 1893—94.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

I. V.  
 W. Will.

## Mittheilungen.

46. Victor Meyer: Weiteres über die Esterbildung aromatischer Säuren.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

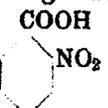
Im Anschluss an meine früheren Mittheilungen erlaube ich mir heute einige weitere Beobachtungen über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand bekannt zu geben.

### Hemimellithsäure.

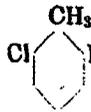
Auf Grund des Estergesetzes hatte ich vorausgesagt, dass die Hemimellithsäure,  $C_6H_3(COOH)_3$  (1, 2, 3), mit Alkohol und Salzsäure nur einen Diester geben würde, während ihre Isomeren Triester geben. Nach einer freundlichen Mittheilung des Hrn. Professor Graebe hat sich dies in der That bethätigt. Im Laufe einer grösseren Untersuchung über die (bisher nur schwer zugängliche) Hemimellithsäure ist diese in seinem Laboratorium mit Alkohol und Salzsäure behandelt worden; dabei wurde nur ein Dimethylester erhalten.



Das Gesetz der Esterbildung ist bisher bei den zweifach ortho-substituirten Benzoesäuren nur in solchen Fällen geprüft worden, in denen die beiden Substituenten gleich waren. Um zu erfahren, ob es in dieser Reihe auch bei ungleichen Substituenten gelte, hat Hr. Stud.

Benfey die Säure  dargestellt.

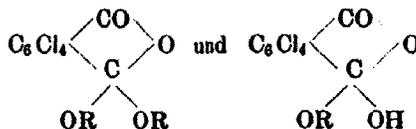
Die Gewinnung derselben, obwohl wesentlich erleichtert durch die Liberalität der Chemischen Fabrik Griesheim, welche mir grössere Mengen des *o-o*-Dinitrotoluols überlassen hatte, ist doch mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden. Dies Toluolderivat ist bei Weitem schwieriger oxydirbar als das symmetrische Trinitrotoluol, sodass schon die Gewinnung grösserer Mengen *o-o*-Dinitrobenzoesäure eine zeitraubende und umständliche Arbeit ist. Die Umwandlung derselben in die chlorhaltige Säure geht nicht glatt von statten. Besser erhält man die letztere, indem man das *o-o*-Dinitrotoluol mit Schwefelammonium zu Nitrotoluidin reducirt und in letzterem die Amidgruppe nach Sandmeyer durch Chlor ersetzt. So erhält man

das *o*-Chlornitrotoluol, , in guter Ausbeute. Die Oxy-

dation desselben zur Säure gelingt nach den gewöhnlichen Methoden nur schwierig, reichlich erhält man sie indessen nach der Vorschrift, welche zur Umwandlung des *o*-Nitrotoluols in die *o*-Nitrobenzoesäure<sup>1)</sup> führt, indem man 62 Stunden hindurch mit 3 Th. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.37 am Rückflusskühler kocht. Die so gewonnene Chlornitrobenzoesäure giebt mit Methylalkohol und Salzsäure keinen Ester. — Das Gesetz gilt also auch bei Ungleichheit der beiden Substituenten.

#### Tetrachlorphthalsäure.

In der letzten Mittheilung<sup>2)</sup> habe ich die Gründe angeführt, welche Veranlassung gaben, auf die Graebe'sche Hypothese zurückzukommen, nach welcher es möglich erscheint, dass die Ester der substituirten Phthalsäuren nicht die normale Esterstructur besitzen, sondern vielleicht in der zweiten Form

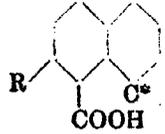


erscheinen.

Hr. Stud. Geiringer hat auf meine Veranlassung den Methyl-ester der Tetrachlorphthalsäure auf verschiedene Weise dargestellt, nämlich: aus dem Silbersalz, aus dem Chlorid, aus dem Chlorid des Säureesters, aus dem Silbersalz des Säureesters. Es wurde immer derselbe, schon bekannte Ester erhalten. Die zweite, im Graebeschen Laboratorium einmal beobachtete Form wurde bisher nicht wieder gefunden. Eine bestimmte Aufklärung des abnormen Verhaltens der Tetrachlorphthalsäure kann daher bis heute nicht gegeben werden, doch soll die Untersuchung fortgesetzt werden.

#### Einfach gechlorte Naphtoësäuren.

Neulich<sup>3)</sup> habe ich darauf hingewiesen, dass schon einfach sub-

stituirte  $\alpha$ -Naphtoësäuren der Formel  mit Alkohol

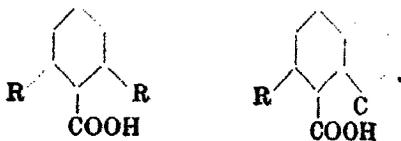
und Salzsäure keine Ester bilden dürfen, wenn die Stellung des dem

<sup>1)</sup> H. Erdmann, Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate (Ferd. Enke 1894), S. 368.

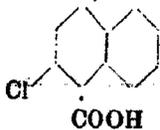
<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3149.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 3153.

zweiten Benzolkeru angehörigen Kohlenstoffatoms C\* die gleiche ist, wie diejenige eines Orthosubstituenten der Benzolreihe. Das folgende Schema lässt deutlich erkennen, dass in diesem Falle eine  $\beta$ -substituirte  $\alpha$ -Naphthoësäure sich ebenso verhalten müsste, wie eine zweifach orthosubstituirte Benzoesäure:



Hiernach konnte mit einiger Wahrscheinlichkeit vorausgesagt werden, dass die  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Naphthoësäure,

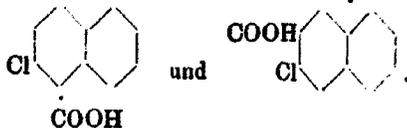


mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester geben werde.

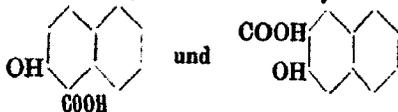
Diese Annahme ist durch Hrn. Stud. J. Nerking wirklich bestätigt worden.

Nothwendig war es dann, noch zu beweisen, dass eine isomere Chlornaphthoësäure mit Alkohol und Salzsäure glatt Ester gebe. Auch dies wurde durch den Versuch bestätigt.

Zur Prüfung dienten uns die beiden Chlornaphthoësäuren:



Die Gewinnung derselben wurde sehr erleichtert durch die Freundlichkeit des Hrn. Dr. C. Kolbe in Radebeul bei Dresden, welcher mir erhebliche Mengen der beiden Oxyssäuren:



zum Geschenk machte. Beide wurden mit Hilfe von Phosphorpentachlorid in die zugehörigen Chlorsäuren übergeführt. Die erstere<sup>1)</sup> gab im rohen Zustande Hrn. Nerking zunächst 2½ pCt. Ester, welcher sich aber nicht von der Chlorsäure, sondern von etwas beigemengter Oxyssäure ableitete. Nach einmaliger Esterification wurde die Säure vollkommen rein erhalten. Sie gab nun bei der Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure keine Spur eines Esters.

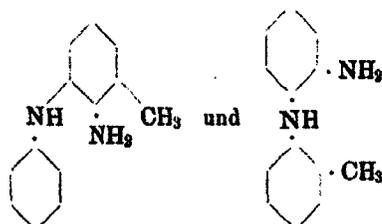
<sup>1)</sup> Rabe, diese Berichte 22, 392.

Die isomere Säure, ebenfalls aus der Oxysäure mit Chlorphosphor erhalten<sup>1)</sup> und sorgfältig gereinigt, giebt dagegen glatt 90 pCt. Ester.

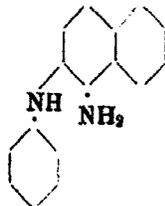
Dieser Versuch ist für die Stereochemie des Naphtalins und der mehrkernigen Ringsysteme um so wichtiger, als man nach Erfahrungen, welche auf einem anderen Gebiet gesammelt sind, vielleicht hätte annehmen können, dass das Kohlenstoffatom des zweiten Benzolkerns im Naphtalin eine andere Rolle spiele, als ein Orthosubstituent im einfachen Benzolmolekül.

Zu dieser Schlussfolgerung schien nämlich eine Erfahrung zu führen, auf welche mich Hr. Prof. Jacobson freundlichst aufmerksam machte und die ich hier kurz anführe:

Nach den Versuchen, welche Jacobson mit seinen Schülern über die Reduction von Homologen des Benzol-azo-phenetols anstellte<sup>2)</sup>, liefern diejenigen Homologen, welche in der Orthostellung zur Azo-Gruppe eine Methylgruppe enthalten, keine Ortho-Semidine, sondern nur Para-Semidine. Diese höchst auffallende Erscheinung hat Jacobson bereits zu der Annahme geführt, dass gegen die Bildung der Complexe



wegen der Anhäufung von Substituenten in der Orthostellung ein Widerstand bestehe. Man konnte demnach erwarten, einen solchen Widerstand auch gegen die Bildung des Complexes



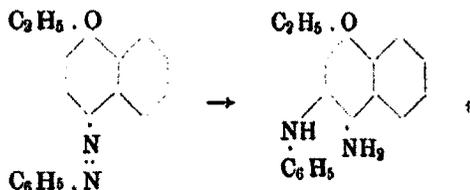
auftreten zu sehen. Dem widerspricht aber das Resultat der Versuche von O. N. Witt und Chr. Schmidt<sup>3)</sup>, welche aus dem Aethyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 668; 26, 2897; 26, 3065.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 701.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 1013; 27, 2351.

äther des Benzolazo- $\alpha$ -naptols reichlich ein Orthosemidin erhalten:



dagegen ein Parasemidin nicht unter den Reductionsproducten auffanden.

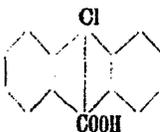
Das Ergebnis des oben beschriebenen Versuches zeigt, dass die gleichen Factoren bei zwei verschiedenen Reactionen — einerseits Esterbildung, andererseits Semidinumlagerung — einen sehr verschiedenen Einfluss ausüben.

#### Anthracencarbonsäuren.

Nach dem Mitgetheilten liess sich mit grösster Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass die Anthracencarbonsäure



mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester geben werde, da ihr Carboxyl zwischen 2 in Orthostellung befindlichen, 2 Benzolresten angehörigen Kohlenstoffatomen steht. Mit dieser Säure selbst war der Versuch noch nicht angestellt, wohl aber mit deren Chlorsubstitutionsproduct



über welches Hr. Behla vor Jahren in diesen Berichten (20, 703) angab, er habe aus der Säure mit Methylalkohol und Salzsäure den Ester nicht erhalten können.

Ich habe nun auch die chlorfreie Säure untersuchen lassen.

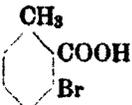
Hr. Nerking hat dieselbe nach der Vorschrift von Gräbe und Liebermann<sup>1)</sup> aus Phosgen und Anthracen dargestellt und mit Methylalkohol und Salzsäure behandelt. Sie gab beim Sättigen der holzgeistigen Lösung mit Salzsäure und 12stündigem Stehen der Lösung keinen Ester. — Die isomere Säure  $C_6H_4 \cdot C_2H_2 \cdot C_6H_4 - CO_2H$  dagegen giebt nach Börnstein<sup>2)</sup> bei analoger Behandlung — wie zu erwarten — glatt den Aethylester.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 2, 678.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 2610.

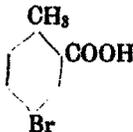
Brom-*o*-toluylsäure.

Racine<sup>1)</sup> erhielt aus der *o*-Toluylsäure beim Bromiren eine Säure vom Schmp. 167°, welcher er in Uebereinstimmung mit O. Jacobsen

und Wierss<sup>2)</sup> die Formel  zuschreibt. Racine theilt

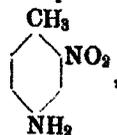
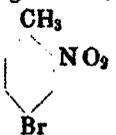
aber auch mit, dass dieselbe mit Alkohol und Salzsäure einen Ester giebt.

Es war mir hiernach keinen Augenblick zweifelhaft, dass diese Formel unrichtig sein müsse, und ich veranlasste daher Hrn. Geiringer, die Structur der Säure festzustellen. Dies geschah auf dem Wege der Synthese. Von vornherein erscheint die angenommene Structur höchst unwahrscheinlich, da die orientirende Wirkung, welche erfahrungsmässig Carboxyl und Methyl ausüben, es wahrscheinlich machen, dass die *o*-Toluylsäure beim Bromiren ein Product

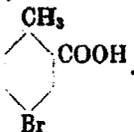
der Formel  liefern würde. Hr. Geiringer versuchte

daher, eine so constituirte Säure synthetisch herzustellen und zwar auf folgendem Wege:

*p*-Toluidin, in schwefelsaurer Lösung nitriert, liefert die Base

, welche durch Diazotiren etc. in  übergeführt wird.

Wird in diesem Körper die NO<sub>2</sub>-Gruppe reducirt und dann nach Sandmeyer durch COOH ersetzt, so resultirt eine Säure der

Formel .

Diese Säure hat Hr. Geiringer in der angegebenen Art dargestellt und mit der oben erwähnten gebromten *o*-Toluylsäure identisch gefunden. Beide Säuren schmelzen gleichzeitig bei 167°; die Methylester, aus den Säuren mit Alkohol und Salzsäure erhalten, schmelzen gleichzeitig bei 47—48° C.

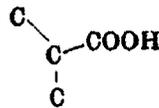
Weitere Untersuchungen von allgemeinerem Interesse, welche an die Ermittlungen über Esterbildung anknüpfen, sind in Angriff genommen. Aus diesen möchte ich heute Einiges kurz mittheilen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 239, 75.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 1959.

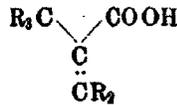
Zunächst habe ich die Untersuchung auf die aliphatische Reihe ausgedehnt. In allgemeiner Form lautet das Estergesetz — wie es sich aus der Untersuchung der aromatischen Säuren hat ableiten

lassen — dass Säuren, welche die Gruppierung



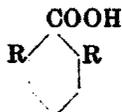
enthalten, dann mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester bilden, wenn sich an den beiden äusseren Kohlenstoffatomen kein Wasserstoffatom befindet. Der einfachere Re-

präsentant derselben wäre die Verbindung:



eine solche Säure [deren Darstellung nicht ohne Schwierigkeiten ist] in der That keinen Ester bilden, so würde damit ein Mittel gefunden sein, um zu prüfen, ob aliphatische Verbindungen mit offenen Ketten in Bezug auf die räumliche Stellung ihrer Atome den cyclischen Verbindungen vergleichbar sind. Ein solcher Vergleich war bisher — abgesehen von besonderen Fällen<sup>1)</sup> — ohne Ringschluss nicht möglich; die Analogie z. B. von Bernstein- und Phtalsäure zeigt sich erst bei Bildung des Anhydrids oder Imids, also beim Uebergang zu cyclischen Formen.

Im Weiteren ist eine Untersuchung begonnen über die Geschwindigkeit der Esterbildung isomerer aromatischer Säuren. Es lässt sich voraussehen, dass die in Orthostellung mono-substituirten Benzoësäuren eine kleinere Geschwindigkeit zeigen werden, als ihre Isomeren; nach den Ergebnissen der begonnenen Untersuchung scheint dies in der That der Fall zu sein. Auch die Leichtigkeit der Verseifung bei den Estern der isomeren disubstituirten Benzoësäuren wird voraussichtlich bei den Säuren der Formel



eine ganz andere sein, als bei ihren Isomeren. —

Endlich möchte ich darauf hinweisen, dass das Verhalten der Salicylsäure und der aromatischen Oxycarbonsäuren überhaupt ein genaueres Studium erfordert. Einige dieser Säuren verhalten sich gegen Alkohol und Salzsäure ganz anders, wie die substituirten Benzoësäuren mit neutralen Gruppen, bei welchen allen in einem Tage die Esterbildung vollendet ist. Die Salicylsäure giebt, wenn man beim Einleiten von Salzsäure der spontanen Erwärmung nicht wehrt,

<sup>1)</sup> Vgl. A. v. Baeyer, Ann. d. Chem. 258, 180.

in dieser Zeit etwa 50 pCt. Methylester, hält man aber die Temperatur von Anfang an auf 0°, so erhält man in 8 Stunden kaum 10 pCt Ester. Analog verhalten sich auch andere *o*-Oxycarbonsäuren, während manche ihrer Isomeren sich den neutral-substituirten Benzoesäuren anschliessen. Hier spielt indessen nicht die Orthostellung allein die entscheidende Rolle, sondern es kommen noch andere Factoren in Betracht, wie sich in auffallender Weise bei den isomeren Oxynaphtoessäuren:



zeigt. Von diesen lässt sich die erstere leicht und in ganz ähnlicher Weise wie Benzoesäure in Ester überführen, während die zweite den äusserst langsamen Esterificationsgang der Salicylsäure zeigt, und doch sind beide Säuren *o*-Oxycarbonsäuren.

Systematische Versuche über die Geschwindigkeit der Esterbildung bei *o*-Oxycarbonsäuren und ihren Isomeren sind daher ebenfalls in Angriff genommen. — Ich theile heute aus einer grösseren Versuchsreihe, mit der Hr. Stud. Regensdorfer beschäftigt ist, Folgendes mit:

Salicylsäure giebt in 8 Stunden:

bei 0°: 9—10 pCt.,

bei 20°: 33—34 pCt.,

bei 40°: 81—82 pCt.,

beim Kochpunkte des Methylalkohols: 98 pCt. Ester.

Paraoxybenzoesäure wird dagegen ganz so leicht wie Benzoesäure esterificirt; die *m*-Säure reagirt etwas langsamer.

*o*-Oxynaphtoessäure (COOH bei  $\alpha$ , OH bei  $\beta$ ) giebt in 8 Stunden:

bei 0°: 0 pCt.,

bei 20°: 3 pCt.,

bei 40°: 26 pCt.,

beim Kochpunkte des Methylalkohols: 63.5 pCt. Ester.

Die isomere *o*-Säure ( $\beta\beta$ ) giebt, wie oben erwähnt, schon bei Zimmertemperatur 90 pCt. Ester.

Demnach verhält sich von 2 isomeren Ortho-Oxysäuren die eine wie eine Benzoesäure, die zweite wie eine Salicylsäure. — Auffallend ist ferner, dass sich der Ester der  $\alpha\beta$ -Säure farblos, derjenige der  $\beta\beta$ -Säure intensiv gelb in Alkalien löst. Durch die Güte des Hrn. Dr. C. Kolbe steht mir eine grosse Zahl von Oxysäuren zur Verfügung, und ich hoffe daher, diese eigenthümlichen Verhältnisse möglichst vielseitig beleuchten zu können.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

**47. C. Loring Jackson und F. B. Gallivan: Ueber einige Derivate des unsymmetrischen Tribrombenzols.**

(Eingegangen am 29. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Täufer.)

In einer Anzahl von Abhandlungen aus dem hiesigen Laboratorium ist der Ersatz der Bromatome und Nitrogruppen in substituirten Benzolabkömmlingen durch verschiedene Radicale beschrieben worden. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit haben wir die Erforschung des Verhaltens gewisser Abkömmlinge des unsymmetrischen Tribrombenzols vom Schmp.  $44^{\circ}$  unternommen und besonders das Tribromdinitrobenzol vom Schmp.  $135^{\circ}$  untersucht. Obgleich die Arbeit noch nicht abgeschlossen ist, so ist doch eine genügende Anzahl von Beobachtungen gemacht worden, um diese Mittheilung an die Gesellschaft zu rechtfertigen.

**Constitution des Tribromdinitrobenzols vom Schmp.  $135^{\circ}$ .**

Dieser Substanz ertheilt man gewöhnlich die der Reihenfolge Br, NO<sub>2</sub>, Br, Br, H, NO<sub>2</sub> entsprechende Constitution, weil das unsymmetrische Tribrombenzol bei einer minder energischen Einwirkung der Salpetersäure die Mononitroverbindung von der Constitution Br, H, Br, Br, H, NO<sub>2</sub> vom Schmp.  $93.5^{\circ}$  und eine sehr geringe Menge der Isomeren: Br, NO<sub>2</sub>, Br, Br, H, H liefert; ein strenger experimenteller Beweis für diese Constitution ist aber nicht geführt worden. Da wir einen solchen Beweis für nothwendig hielten, bevor wir uns zum Studium des Verhaltens dieses Körpers wandten, so unterwarfen wir ihn der Reduction mit Zinn und Salzsäure und erhielten ein Monobromphenylendiamin, welches bei  $95^{\circ}$  schmolz und beim Behandeln mit Brom in ein Tetrabromphenylendiamin vom Schmp.  $214^{\circ}$  überging. Diese beiden Substanzen wurden auch im hiesigen Laboratorium aus dem Dinitrotetrabrombenzol, Br, Br, NO<sub>2</sub>, Br, NO<sub>2</sub>, Br vom Schmp.  $228^{\circ}$  erhalten, und es folgt daraus, dass die zwei Nitrogruppen im Tribromdinitrobenzol vom Schmp.  $135^{\circ}$  sich in Metastellung zu einander befinden und dass die Verbindung also die ihr gewöhnlich zugeschriebene Constitution Br, NO<sub>2</sub>, Br, Br, H, NO<sub>2</sub> besitzt.

**Verhalten des Tribromdinitrobenzols vom Schmp.  $135^{\circ}$ .**

Mit Natriumäthylat bildet der Körper ein Tribromdiäthoxybenzol, welches bei  $158^{\circ}$  schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: Br 59.55.

Gef. » » 59.67.

Daneben bilden sich offenbar zwei oder noch mehr andere Substanzen, welche noch nicht in eine zur Analyse geeignete Form gebracht sind. Dieser Ersatz der zwei Nitrogruppen durch Aethoxyl-

radicale erinnert an das Verhalten des symmetrischen Tribromtrinitrobenzols, welches unter denselben Bedingungen Tribromnitroresorcin-diäthyläther lieferte. In diesen beiden Substanzen werden die drei Metastellungen durch negative Radicale eingenommen, in der einen durch drei Nitrogruppen, in der andern durch zwei Nitrogruppen und ein Bromatom. Es ist immerhin merkwürdig, dass im zweiten Fall das Bromatom nicht ersetzt wird, da man doch hätte erwarten sollen, dass dasselbe leichter in Reaction treten würde als die Nitrogruppen.

Beim Tribromtrinitrobenzol verlaufen zwei Reactionen gleichzeitig, die eine ist die schon erwähnte, welche zum Tribromdinitroresorcin-diäthyläther führt, bei der andern bildet sich durch Ersatz der drei Bromatome Trinitrophenol-triäthyläther. Es ist wahrscheinlich, dass die andern aus diesem Tribromdinitrobenzol entstehenden, aber noch nicht hinreichend isolirten Producte ihre Entstehung einem ähnlichen secundären Process verdanken, da sich dabei Bromnatrium bildete; zur Feststellung dieser Thatsache ist jedoch noch weitere Arbeit erforderlich.

Dieses Tribromdinitrobenzol reagirt auf Anilin unter Bildung von Bromdinitrodianilidobenzol vom Schmp. 191—192°.

Analyse: Ber. Procente: Br 18.64.

Gef. » » 18.80.

Mit Natriummalonsäureester findet gleichfalls eine Reaction statt, aber in so beschränktem Umfange, dass wir bis jetzt nichts über das Product aussagen können.

Constitution des Tetrabrombenzols vom Schmp. 175°.

Diese Substanz wird allgemein als das symmetrische Tetrabrombenzol angesehen, jedoch ohne strengen experimentellen Beweis. Um diesen Beweis zu führen, reducirten wir Tribromnitrobenzol vom Schmp. 93.5°, welches die Constitution besitzt: Br, Br, H, Br, NO<sub>2</sub>, H, mit Zinn und Salzsäure und erhielten auf diese Weise ein neues Tribromanilin vom Schmp. 80°.

Analyse: Ber. Procente: Br 72.73.

Gef. » » 72.79.

Diese Verbindung wurde durch die Diazoreaction in Tetrabrombenzol vom Schmp. 174—175° umgewandelt und damit bewiesen, dass seine Constitution thatsächlich die symmetrische ist: Br, Br, H, Br, Br, H.

Diese ganze Untersuchung wird im hiesigen Laboratorium fortgeführt und wir sind auch mit Versuchen zur Darstellung des dritten bis jetzt unbekanntem Tetrabrombenzols beschäftigt.

Chemisches Laboratorium der Harvard University.

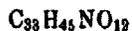
Cambridge, U. S. A., 16. Januar 1895.

48. Martin Freund: Zur Geschichte des Aconitins;  
Erwiderung an Hrn. W. R. Dunstan.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Im vorigen Jahre habe ich in Gemeinschaft mit P. Beck eine Untersuchung über das Aconitin veröffentlicht, und zwar erschien zuerst eine vorläufige Mittheilung<sup>1)</sup>, welche die Resultate unserer Arbeit enthielt, während eine ausführliche Abhandlung<sup>2)</sup> mit den experimentellen Belegen bald folgte. Das Heft der Berichte, in welchem diese letztere abgedruckt ist, enthält auch eine Notiz des Hrn. Dunstan<sup>3)</sup>, welche ich bisher unbeantwortet gelassen habe, weil darin für später eine Discussion der von uns aufgestellten Formeln angekündigt wird und ich im Anschluss daran Gelegenheit zu finden hoffte, den in jener Notiz enthaltenen falschen Behauptungen entgegenzutreten. Da seitdem fast ein Jahr verstrichen ist, ohne dass Hr. D. seine Absicht ausgeführt hätte, möchte ich es nicht länger aufschieben, den Thatbestand richtig zu stellen.

In der erwähnten vorläufigen Mittheilung haben Beck und ich behauptet, dass die von Wright aufgestellte, von Dunstan modificirte Aconitinformel



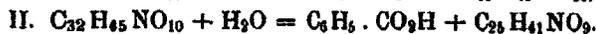
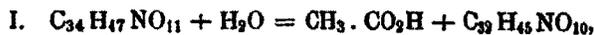
falsch und durch die Formel



zu ersetzen ist. Während die hydrolytische Spaltung des Aconitins von Wright und später auch von Dunstan durch die Gleichung



zum Ausdruck gebracht worden ist, zeigten wir, dass dieselbe in zwei Phasen verläuft:



Wir haben ferner den Beweis erbracht, dass die gemäss Gleichung I resultirende Verbindung



identisch ist mit dem »Isaconitin« von Dunstan, welchem dieser als einem Isomeren des Aconitins bisher die Formel



zugeschrieben hatte. Von dem nach Gleichung II entstehenden Product



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

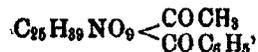
<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 720.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 664.

Bewiesen wir, dass es identisch ist mit Aconin, für welches Dunstan die Wright'sche Formel



bestätigt hat. — Wir zogen endlich aus unseren Beobachtungen den Schluss, dass das Aconitin als Acetylbenzoylaconin,



aufzufassen sei.

Während in der erwähnten Notiz des Hrn. Dunstan die Discussion unserer, von den seinigen so abweichenden Formeln auf »später« verschoben wird, besitt sich derselbe, für die von uns mitgetheilten Resultate Prioritätsansprüche geltend zu machen.

Ich halte das Ergebniss unserer Untersuchung für nicht so wichtig, als dass es sich lohnte, einen Prioritätsstreit zu führen. Die Behauptungen des Hrn. Dunstan sind aber den Thatsachen so widersprechend, dass ich erstere nicht unwiderlegt hingehen lassen kann.

Hr. Dunstan behauptet also, die Beobachtung, dass Aconitin sich zunächst in Essigsäure und Isaconitin spalte, sei bereits am 27. Januar von ihm in den »Proceedings of the Chem. Society«<sup>1)</sup> veröffentlicht worden. Demgegenüber constatire ich, dass in eben diesen »Proceedings« — welche, soweit mir bekannt, die von den Autoren verfassten Referate der vorgetragenen Abhandlungen enthalten — das Isaconitin nach wie vor als Isomeres des Aconitins, aber nicht als Spaltungsproduct desselben betrachtet wird.

Hr. Dunstan hat nun in eben derselben Nummer der »Proceedings« die Beobachtung veröffentlicht<sup>2)</sup>, dass Aconitin, trocken auf 190° erhitzt, ein Molekül Essigsäure verliert. In der in unseren Berichten publicirten Notiz sagt er: »Die naheliegende Schlussfolgerung, dass das Aconitin ein Acetylbenzoylaconin und unser Isaconitin Benzoylaconin sein müsse, ist, obgleich in den erwähnten Auszügen nicht viel Worte gemacht sind, in den Originalabhandlungen ausgesprochen, welche in dem jetzt zur Veröffentlichung gelangenden »Journal of the Chem. Society« erscheinen«.

Zunächst möchte ich erwähnen, dass das Auftreten von Essigsäure bei der Hydrolyse des Aconitins schon im Jahre 1892 von Ehrenberg und Purfürst<sup>3)</sup> festgestellt worden ist. Ferner muss ich constatiren, dass jene »naheliegende Schlussfolgerung« in den »Proceedings« mit keinem einzigen Worte als erwiesen hingestellt wird. Es wird nur an einer Stelle gesagt, dass die Verfasser (Dunstan und Carr) damit beschäftigt seien, festzustellen, ob das Aconitin nicht

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. 1894, 6.    <sup>2)</sup> a. a. O., S. 7.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 45, 604.

etwa ein Acetylderivat ist, welches bei der Hydrolyse seine Acetylgruppe verliert. »Wenn diese letztere Ansicht — so heisst es in den »Proceedings« weiter — sich als richtig erweisen sollte, so würde die Nomenclatur und die Formeln der Aconitinderivate völlige Revision erfordern.«

Ich komme nun zum Inhalt der »Originalarbeiten«, welche im Märzheft des »Journ. of the chem. Soc.«<sup>1)</sup> abgedruckt sind, während die erwähnte Nummer der »Proceedings« am 27. Januar ausgegeben wurde und unsere Abhandlung (eingereicht am 8. Febr.) am 19. Februar in den »Berichten« zur Publication gelangte.

In dieser »Originalabhandlung« ist das, was im Referat als noch zu beweisen hingestellt worden ist, auf einmal zur bewiesenen Thatsache geworden. Die Nomenclatur und die Formeln der Aconitinderivate sind umgeändert, das Aconitin wird als Acetylbenzoylaconin, das Isaconitin als Benzoylaconin bezeichnet. Dabei hat Hr. Dunstan anscheinend übersehen, dass in der ersten jener drei, in demselben Heft befindlichen, Abhandlungen das Isaconitin noch ausdrücklich als Isomeres des Aconitins bezeichnet und dieserhalb der Name »Picroaconitin« zu streichen beantragt wird. Zu Gunsten seiner so plötzlich gewonnenen, neuen Anschauungen muss Dunstan seine seit Jahren gebrauchten Formeln über Bord werfen. Da die alte Isaconitinformel  $C_{33}H_{45}NO_{12}$  fast dieselben Werthe erfordert wie die neu angenommene  $C_{31}H_{43}NO_{11}$ , so entschliesst sich Hr. D. zu dieser Aenderung auf Grund einer einzigen neuen Goldbestimmung:

ber. für die alte Formel: Proc. 21.46,
» » » neue » » 22.50,
gefunden » » 22.18,

obgleich dieser eine ganze Anzahl von Analysen des Goldsalzes entgegenstehen, welche gut auf die alte Formel stimmen. Für das Aconitin wird überhaupt gar kein neues Analysenmaterial beigebracht, sondern die alte Formel  $C_{26}H_{39}NO_{11}$  ohne Weiteres in  $C_{24}H_{33}NO_{10}$  umgewandelt.

Auf eine derartige Publication basirt Hr. Dunstan seine Prioritätsansprüche und Formeln! Zwischen letzteren und den von uns vorgeschlagenen Formeln bestehen derartige Differenzen im Kohlenstoffgehalt, dass die Entscheidung überaus leicht ist. Wenn nichtsdestoweniger Hr. D. in die in Aussicht gestellte Discussion nicht eingetreten ist, so wird man sein Stillschweigen als Anerkennung der Richtigkeit unserer Formeln zu deuten haben.

<sup>1)</sup> 1894, S. 174—176: Dunstan und Harrison, VIII. Ueber Picroaconitin; S. 176—182: Dunstan und Carr, IX. Einwirkung von Hitze auf Aconitin etc.; S. 290—292: Dunstan und Carr, Weitere Beobachtungen etc.

Uebrigens werde ich, nachdem ich ein Jahr lang auf die Erwiderung von Seiten des Hrn. Dunstan gewartet habe, nunmehr nicht länger zögern, durch weiteren Abbau des Aconitins und seiner Derivate nach neuen Stützpunkten für unsere Formeln zu suchen.

49. Konstantin Thaddéeff: Ueber gewisse aus dem Gewichte der Tropfen geschmolzener Metalle sich ergebende Gesetzmässigkeiten.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Februar.)

Als ich neuerdings zum Titriren des Eisens Zink granulirte und die von einer und derselben Stange herrührenden Tropfen wog, fiel mir die Constanz ihres Gewichtes auf, welches in einigen Fällen eine Differenz von nur 0.0002 g erreichte. Dies erweckte bei mir den Gedanken, ähnliche Versuche im Rohen auch mit andern Metallen anzustellen, um zu erfahren, welche Beziehungen zwischen den Molecularkräften, denen die Grösse der Tropfen zuzuschreiben ist, und andern physikalischen Eigenschaften dieser Metalle bestehen.

Für die ersten Versuche dienten Zink, Zinn und Blei. Die Metalle wurden in einer und derselben roh gearbeiteten eisernen Röhre geformt. Das obere Ende der Stange wurde darauf eingeklemmt und das freie untere Ende vorsichtig geschmolzen, was bei Blei und Zinn mit Hilfe des Bunsen'schen Brenners, bei Zink mittels der Gebläseflamme geschah. Die Tropfen wurden in einer weiten mit Wasser gefüllten Porcellanschale aufgefangen. Bei Zink und z. Th. bei Zinn verlief der Versuch vollkommen glatt, da die Tropfen beim Hineinfallen ins Wasser nicht zersprangen; bei Blei massen hingegen ganze Tropfen ausgelesen werden. Wenn das Gewicht der einzelnen Tropfen auch schwankte, so ergaben die Mittelwerthe dennoch bemerkenswerthe Zahlen. Es wogen:

26 Tropfen Zink	36.6202 g	also ein Tropfen	1.4085 g,
50 » Zinn	36.4627 » » » »		0.7292 »,
167 » Blei	75.7630 » » » »		0.4537 ».

Das Product aus dem Gewichte eines Tropfens und dem Atomgewichte der betreffenden Metalle lieferte annähernd eine und dieselbe Zahl:

Zink	. . .	$1.4085 \times 65.4 = 92.11,$
Zinn	. . .	$0.7292 \times 118 = 86.04,$
Blei	. . .	$0.4537 \times 207 = 93.91.$

Bei derselben Versuchsreihe wurde in dieselbe Form auch Schnellloth gegossen und ergab als Gewicht von

17 Tropfen 1.1264 g also eines Tropfens 0.6626 g,

ein Gewicht, welches dem Mittel aus denen für Zinn und für Blei nahekommt:

$$(0.7292 + 0.4537) : 2 = 0.5914$$

mit einer Abweichung nach dem Zinn zu. Eine von Hrn. stud. Appelrath ausgeführte Bestimmung des Zinns in diesem Schnellloth ergab 56 pCt.

Um ähnliche Versuche auch auf andere Metalle auszudehnen, liess ich Stangen von Zink, Zinn Blei, Wismuth, Cadmium und Antimon anfertigen. Sie fielen aber leider von nicht vollkommen gleichem Durchmesser aus, sodass sie nachträglich abgedreht werden mussten, wobei eine erste Reihe etwa 6.8 mm und eine zweite nahezu 6.9 mm Durchmesser erhielt.

Bevor mit allen diesen Metallen Versuche angestellt wurden, war es mir von Interesse, zu entscheiden, ob es nicht einfacher werden würde, bei dem Versuche zwar die Tropfenzahl zu zählen, dabei aber nicht ihr Gewicht, sondern dasjenige der Stange vor und nach dem Versuch zu bestimmen. Hierfür wurden Stangen von Blei und Zinn (von 6.8 mm Durchmesser) verwendet und der Controle wegen sowohl die Tropfen als auch die Stange gewogen. Einmal wurde das Gewicht der Tropfen also »direct«, das andere Mal »aus der Differenz« bestimmt.

#### Versuche mit einer Bleistange:

		a. d. Diff.	direct
1.	20 Tropfen	6.3319	6.3097,
2.	22 »	7.9363	7.9310,
3.	20 »	7.1050	7.0989,
4.	20 »	7.1909	7.1892,
5.	20 »	6.7262	6.7250,
6.	20 »	6.7101	6.7017.

Zur Beurtheilung des Einflusses der Schwankung im Gewichte der Tropfen auf das Product aus demselben und dem Atomgewicht mögen nachstehende Zahlen dienen:

	a. d. Diff.	direct
1.	$0.3165 \times 207 = 65.41$	$0.3154 \times 207 = 65.29,$
2.	$0.3612 \times 207 = 74.76$	$0.3605 \times 207 = 74.62,$
3.	$0.3553 \times 207 = 73.52$	$0.3549 \times 207 = 73.46,$
4.	$0.3595 \times 207 = 74.41$	$0.3594 \times 207 = 74.39,$
5.	$0.3363 \times 207 = 69.61$	$0.3362 \times 207 = 69.59,$
6.	$0.3355 \times 207 = 69.45$	$0.3351 \times 207 = 69.36,$
Mittel:	$0.3440 \times 207 = 71.20$	$0.3436 \times 207 = 71.12.$

## Versuche mit einer Zinnstange:

	a. d. Diff.	direct
1. 20 Tropfen	11.1797	11.1757,
2. 20 >	11.4397	11.4149,
3. 10 >	6.2524	6.2502.

Die Producte, wie oben, sind:

	a. d. Diff.	direct
1. $0.5589 \times 118 = 65.95$		$0.5588 \times 118 = 65.94,$
2. $0.5719 \times 118 = 67.49$		$0.5707 \times 118 = 67.34,$
3. $0.6252 \times 118 = 73.78$		$0.6250 \times 118 = 73.75,$
Mittel: $0.5853 \times 118 = 69.06$		$0.5848 \times 118 = 69.00.$

Mit Hilfe des vereinfachten Verfahrens wurden darauf auch Versuche mit Stangen (6.8 mm Durchmesser) von Wismuth, Cadmium und Antimon ausgeführt. Sie ergaben nachstehende Werthe, welchen die oben für Blei und Zinn gewonnenen des Vergleiches halber beigefügt sind:

Blei . . . .	$0.3440 \times 207 = 71.20,$
Zinn . . . .	$0.5853 \times 118 = 69.06,$
Wismuth . .	$0.3050 \times 210 = 64.05,$
Cadmium . .	$0.6888 \times 112 = 77.14,$
Antimon . .	$0.3900 \times 120 = 46.80.$

Die Stangen der zweiten Serie von 6.9 mm Durchmesser lieferten:

Blei . . . .	$0.4133 \times 207 = 85.55,$
Zinn . . . .	$0.6699 \times 118 = 79.05,$
Wismuth . .	$0.3999 \times 210 = 83.98,$
Cadmium . .	$0.7508 \times 112 = 84.09,$
Antimon . .	$0.4183 \times 120 = 50.19,$
Zink . . . .	$2.2499 \times 65 = 146.24,$

Beide Versuchsreihen wurden mit dem Bunsen'schen Brenner ausgeführt. Wie aus den Tabellen ersichtlich, haben Blei, Zinn, Wismuth und Cadmium mehr oder weniger übereinstimmende Werthe ergeben, während die für Antimon und Zink erhaltenen Zahlen sich beiläufig wie 1:3 verhalten und zugleich von den anderen stark abweichen. Die Ursache dieses Verhaltens wurde indessen schon bei der Ausführung der Versuche klar. Achtet man nämlich auf die Bildung der Tropfen und ihre Ablösung von den Stangen, so kann man leicht wahrnehmen, dass bei den Stangen der ersten vier Metalle, wenn sie eine gewisse, nicht unbeträchtliche Dicke haben, sich am unteren Ende Abschmelzkegel bilden, die in allen vier Fällen nahezu gleiche Grösse und Gestalt besitzen, sodass die folgenden Tropfen sich nicht mehr von dem ursprünglichen Querschnitte, sondern von einem viel kleineren ablösen; bei Zink war hingegen der be-

treffende Kegel sehr klein und auf die Mitte des Stangenquerschnitts beschränkt, sodass die Tropfen vom Gesamtquerschnitt herrührten. Bei Antimon verlief der Versuch noch glatter; eine Kegelbildung fand nach Ablösung eines Tropfens kaum statt und das Ende der Stange zeigte sich nur schwach gewölbt. Die bisherige Versuchsweise musste infolge dessen dahin abgeändert werden, dass das Ende der Stangen nicht nur oberflächlich, sondern auch im Innern rasch erwärmt werden konnte und der Tropfen dem Stangenquerschnitte entsprach. Zu diesem Zwecke verwendete ich die sogen. Stichflamme einer Gebläselampe, und zwar in der Weise, dass die Spitze der Flamme lediglich das Ende der Stange berührte. Zu der neuen Versuchsreihe wurden Stangen von 7 mm Durchmesser gegossen und in je drei Theile zerschnitten. Die unteren Enden wurden dazu verwendet, um die beste Versuchsweise auszuprobieren, wobei sich die Benutzung der Stichflamme als sehr brauchbar erwies, zumal wenn man nach jedem hinabgefallenen Tropfen die Stange erkalten liess, den entstandenen Kegel durch Schmelzen sorgfältig ausbeutete, darauf die Stange wieder erkalten liess und erst dann zur Erzeugung eines weiteren Tropfens erhitze.

Im Nachstehenden sind die Ergebnisse der Versuche an den mittleren und oberen Theilen der zerschnittenen Stangen angeführt. Bei der ersten Reihe wurde die Stange nach Ablösung jedes einzelnen Tropfens, bei der zweiten erst am Schlusse des Versuches, unter Zählung der hinabgefallenen Tropfen gewogen.

	Mitte der Stange		Oberes Ende der Stange			
	Tropfen- zahl	Gew. 1 Tropfens	Pro- duct	Tropfen- zahl	Gew. 1 Tropfens	Pro- duct
Zink . . .	5	2.2071	143.4	5	2.1065	136.9,
Blei . . .	20	0.7664	158.6	23	0.8029	166.2,
Zinn . . .	9	1.3172	155.4	10	1.1954	141.0,
Wismuth . .	17	0.7266	152.6	30	0.5402	113.4?
Cadmium . .	10	1.2378	138.6	9	1.2702	142.2,
Antimon . .	12	0.5112	61.3	20	0.4954	59.4.

Somit behalten Zink und Antimon, wie ich es auch erwartet hatte, die Grösse ihrer Tropfen bei, während bei den anderen Metallen die Tropfengrösse zugenommen hat und zwar so gleichmässig, dass das Product aus der Grösse des Tropfens und dem Atomgewicht wiederum nahezu den gleichen Werth ergiebt. Am schwierigsten gestaltet sich bei dieser Versuchsanordnung die Beobachtung bei Blei und Wismuth, da wegen ihrer Leichtschmelzbarkeit ihrer Tropfen ausserordentlich starken Schwankungen unterworfen sind. Es fielen manchmal zwei Tropfen so rasch nach einander, dass es nicht möglich war mit Sicherheit anzugeben, ob sie in der That zwei oder nur einem Tropfen entsprachen; gelang es aber, einen einzigen Tropfen

zu erhalten durch Regulirung (Verminderung) der Hitze der Flamme, so folgte auf diesen dennoch unmittelbar ein zweiter, kleinerer, der sich von der Spitze des Kegels ablöste. Am gleichmässigsten, es sei dies hier nochmals betont, geht das Tropfen bei Antimon vor sich. Zieht man nun in Betracht, dass bei allen übrigen Metallen in Folge der an dem Stangenende zurückgehaltenen Substanz durchweg zu niedrige Werthe für das Gewicht des Tropfens erhalten werden müssen, so darf angenommen werden, dass das Product aus dem Gewichte des Tropfens und dem Atomgewichte für Antimon und die übrigen Metalle eher dem Verhältniss 1:3 als 1:2 entspricht. Dies könnte vielleicht aus Versuchen hervorgehen, bei welchen die Tropfen sich von einer geschmolzenen Metallmasse ablösten, wobei sich die Erscheinung mit einer solchen bei tropfbar flüssigen Körpern vergleichen liess. Ich gedenke weitere Versuche in dieser Weise anzustellen.

Nicht nur aus diesen meinen vorläufigen Versuchen ergibt sich übrigens eine Beziehung zwischen den Tropfen und dem Atomgewichte, sondern auch aus denjenigen von Quincke<sup>1)</sup>. Es ist begreiflich, dass zwischen den Angaben dieses Forschers, der auf die Capillaritätsconstante hinausging und mit dünnen Drähten von höchstens 1 mm Durchmesser arbeitete, und den meinigen eine vollkommene Uebereinstimmung zu finden nicht erwartet werden darf, allein seine mittleren Werthe für  $\alpha$  (d. h. das Gewicht eines Tropfens dividirt durch  $2\pi r$ ) ergeben für einige Metalle bei der Multiplication mit den entsprechenden Atomgewichten ebenfalls constante Werthe. So hat er für

$$\text{Wismuth} . . . 0.0389 \times 210 = 8.17,$$

$$\text{Cadmium} . . . 0.0706 \times 112 = 7.91.$$

Andere Metalle gaben ihm Abweichungen bald nach der einen, bald nach der anderen Richtung. Antimon nimmt auch bei ihm anderen Metallen gegenüber nahezu dieselbe Stelle ein (1:3), wie es auf Grund meiner Versuche besitzt; Platin und Gold lieferten zwar ausserordentlich hohe Werthe, sie waren indessen verhältnissmässig einfache Multipla gegenüber den von mir verwendeten Metallen.

Wir haben in diesen Erscheinungen wohl eher mit Moleculargewichten, als mit Atomgewichten zu thun. Einfache Verhältnisse in den Gewichten der Tropfen kommen nur in den Fällen zum Vorschein, wenn die Zahl der Atome in der Molekel die gleiche ist. Demnach sind die Gewichte der Tropfen den Atomgewichten nur bei solchen Metallen umgekehrt proportional, die dieser Bedingung genügen. Dieser letztere Gedanke wird durch Quincke's Versuche mit Verbindungen angeregt: Verbindungen von gleicher Constitution geben

<sup>1)</sup> Poggendorff's Ann. 1868, 134, 356; 135, 621 und 1869, 138, 141.

fast gleiche Producte aus dem Gewichte des Tropfens und dem Moleculargewicht:

Kaliumcarbonat, ( $K_2CO_3$ ) . . .	$0.0163 \times 138 = 2.25,$
Natriumcarbonat, ( $Na_2CO_3$ ) . . .	$0.0209 \times 106 = 2.21.$
Kaliumchlorid, ( $KCl$ ) . . .	$0.0095 \times 74 = 0.70,$
Natriumchlorid, ( $NaCl$ ) . . .	$0.0116 \times 58 = 0.67.$

Auch mit Hilfe eines anderen Verfahrens (Messung der beim Ausgiessen eines geschmolzenen Metalles oder einer chemischen Verbindung auf eine Platin- oder eine Porzellanplatte sich bildenden und erstarrten Tropfen) hat Quincke das  $\alpha$  bei einer Reihe von Verbindungen beobachtet:

Natriumsulfat, ( $Na_2SO_4$ ) . . .	$0.0185 \times 142 = 2.63,$
Kaliumsulfat, ( $K_2SO_4$ ) . . .	$0.0167 \times 174 = 2.90.$
Natriumnitrat, ( $NaNO_3$ ) . . .	$0.0080 \times 85 = 0.68,$
Kaliumnitrat, ( $KNO_3$ ) . . .	$0.0071 \times 101 = 0.72.$
Natriumbromid, ( $NaBr$ ) . . .	$0.0050 \times 103 = 0.51,$
Kaliumbromid, ( $KBr$ ) . . .	$0.0049 \times 119 = 0.58,$
Kaliumchlorid, ( $KCl$ ) . . .	$0.0071 \times 74 = 0.52,$
Natriumchlorid, ( $NaCl$ ) . . .	$0.0068 \times 58 = 0.39.$

Bekanntlich ist Quincke selbst zu folgenden Schlüssen gelangt:

»1. Ein Zusammenhang der Capillaritätsconstante mit anderen physikalischen oder chemischen Eigenschaften, welchen man (Dupré) wohl vermuthet hat, wie z. B. dem Aequivalent, ist aus diesen Beobachtungen nicht zu entnehmen.« (Pogg. Ann. 185, 644).

»2. Die Werthe der Constante  $a^2 \left( = \frac{2\alpha}{s} \right)$  für die Metalle und z. Th. auch für die übrigen Substanzen ordnen sich in Gruppen von nahezu gleicher Grösse, die durch ganze Vielfache der Zahl 4,3 bestimmt sind.« (Pogg. Ann. 185, 642).

Bei dem zweiten Punkt möchte ich nicht unterlassen hervorzuheben, dass die Zahl 4,3 nichts anderes sein dürfte als  $\frac{4}{2}$  für Wasser, d. h.  $\frac{8.79}{2} = 4.39$ . Und da das Wasser als Einheit der Dichte angenommen wird, so lässt sich die Constante des zweiten Satzes ungezwungen auf die des Wassers zurückführen.

Aus seinem zweiten Satze hat Quincke selbst gefolgert:

»Tropfen verschiedene Substanzen in geschmolzenem Zustande bei einer Temperatur, die wenig höher als ihr Schmelzpunkt liegt, aus Röhren von demselben Durchmesser, so verhalten sich die Volumina der Tropfen wie die Zahlen 1, 2, 3 u. s. w.« Auch meine Beobachtungen bestätigen diese Erscheinung und zeigen, dass je ge-

nauer die Gewichte der Tropfen der von mir beobachteten Gesetzmässigkeit entsprachen, umso deutlicher sie für die Volume entsprechende Zahlen ergaben. Unter Zugrundelegung der Gewichte der Tropfen aus meinen Beobachtungen mit den Stangen von 6.9 mm Durchmesser (G) und der specifischen Gewichte der Metalle im flüssigem Zustande<sup>1)</sup>:

(a), erhält man die Volume (V) aus  $V = \frac{G}{s}$ .

	G	s	V
Blei . . .	0.4128	10.5	0.0393,
Wismuth .	0.4026	10.0	0.0403.
Zinn . . .	0.6537	7.0	0.0934,
Cadmium .	0.7499	8.0	0.0937.

Eine ebensolche Gleichheit der Volume von Blei und Wismuth einerseits und Zinn und Cadmium andererseits fand auch Quincke (Pogg. Ann. 185, 643).

Dupré, dessen Arbeiten<sup>2)</sup> mit denen von Quincke fast gleichzeitig ausgeführt wurden, findet im Gegentheil eine Beziehung zwischen den capillaren Kräften und den Aequivalenten. Stellt man seine Schlussfolgerungen zusammen:

»1. Les forces de réunion des corps simples ramenées à l'unité de poids spécifique sont inversement proportionnelles aux équivalents chimiques« (Ann. de chim. et de phys. 337),

$$\frac{F}{\mathcal{A}^2} = f; \quad \frac{f}{f_1} = \frac{P^1}{P},$$

wobei F = la force de réunion;  $\mathcal{A}$  = poids spécifique; f = F ramené à l'unité de poids spécifique; P = équivalent.

»2. La force de réunion d'un liquide, multipliée par la racine cubique de la cinquième puissance de la densité et par la racine cubique du carré de l'inverse du poids d'une goutte donne un produit constant.« (Ann. de chim. et de phys. 347).

$$f \sqrt[3]{\frac{\mathcal{A}^5}{Q^2}} = f_1 \sqrt[3]{\frac{\mathcal{A}_1^5}{Q_1^2}} = N. \quad (Q = \text{Gewicht des Tropfens});$$

woraus:

$$\frac{f}{f_1} = \sqrt[3]{\frac{\mathcal{A}_1^5 \cdot Q^2}{\mathcal{A}^5 \cdot Q_1^2}} = \frac{P^1}{P},$$

so ergibt sich, dass auch bei ihm die Gewichte der Tropfen den Atomgewichten umgekehrt proportional sind, obwohl dieses Verhalten aus meinen Versuchen in einer einfacheren Gestalt hervortritt. Bei Umrechnung der von mir und von Quincke herrührenden Werthe mit Hilfe der zweiten Formel von Dupré erhielt ich so auffallende

<sup>1)</sup> Landolt und Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 2. Aufl. 1894, S. 117 ff.

<sup>2)</sup> Ann. de chim. et de phys. [4], 9, 328, 1866.

und so sehr ausserhalb der Fehlergrenzen meiner Beobachtungen liegende Abweichungen von irgend einer Constante, dass angenommen werden muss, die zweite Dupré'sche Formel sei für geschmolzene Metalle nicht anwendbar.

Von weiteren Versuchen erhoffe ich eine genauere Beantwortung der angeregten Frage.

Aachen, Mineralogisches Institut, 29. Januar 1895.

#### 50. Victor Meyer: Ueber Natriumnitroäthan.

(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

J. U. Nef<sup>1)</sup> hat vor einiger Zeit die Behauptung aufgestellt, dass die Natriumderivate der Nitroparaffine nicht wirkliche Salze dieser Körper seien, sondern einen ganz anders constituirten Rest enthalten. Er schliesst dies aus der von ihm gemachten Beobachtung, dass dieselben mit verdünnter Schwefelsäure nicht oder nur unvollkommen die Nitroparaffine regeneriren, sondern in Stickoxydul und Aldehyde bzw. Ketone zerfallen.

Ich habe schon in einer gelegentlichen Beantwortung<sup>2)</sup> darauf hingewiesen, dass die Schlussfolgerung Nef's nicht zutreffend ist, da er selbst angiebt, unter Umständen aus den Natriumsalzen nicht unerhebliche Mengen Nitroparaffins beim Ansäuern zurückgewonnen zu haben. Hätte sich der organische Rest der Nitroparaffine beim Umwandeln in ihre Natriumverbindung wirklich zu einem ganz anders constituirten umgelagert, welcher beim Ansäuern zerfällt, so hätte überhaupt gar kein Nitroparaffin zurückgebildet werden können.

Ich weise ferner darauf hin, dass die Anschauung Nef's sehr wenig harmonirt mit der Thatsache, dass eine ganze Reihe von Nitrofettkörpern — alle nicht flüchtigen nämlich — nur dadurch rein erhalten worden sind, dass man sie in ihre Natriumsalze umwandelte und die letzteren durch Ansäuern wieder zersetzte. So allein war es möglich, den Nitroäthylalkohol<sup>3)</sup>, das 1.3-Dinitropropan<sup>4)</sup>, das Nitropropylen<sup>5)</sup> rein zu gewinnen<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 280, 263.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3156.

<sup>3)</sup> Demuth und V. Meyer, Ann. d. Chem. 256, 28.

<sup>4)</sup> Keppler und V. Meyer, diese Berichte 25, 2638.

<sup>5)</sup> Askenasy und V. Meyer, diese Berichte 25, 1701.

<sup>6)</sup> Mit der Niederschrift dieser Notiz beschäftigt, erhalte ich die Untersuchung von Hollemann (Rec. d. tr. ch. pays bas XIII, 403), welcher das Phenylnitromethan nur isoliren konnte, indem er seine Natriumverbindung rein darstellte und es aus dieser mit der berechneten Menge Eisessig in Freiheit setzte.

Neuerdings habe ich mich mit der Frage experimentell beschäftigt und Folgendes constatirt: Wird eine Lösung von Natriumnitroäthan in überschüssige, abgekühlte, verdünnte Schwefelsäure eingetragen, so tritt allerdings eine stürmische Entwicklung von Stickoxydul ein. Ganz anders aber verhält sich das Salz, wenn man die Behandlung mit Schwefelsäure vorsichtig vornimmt, wie es bei einem so leicht zersetzbaren Körper angebracht ist, sobald man nicht die Zersetzung desselben durch Säuren studiren, sondern erfahren will, was denn eigentlich beim Abscheiden des Nitroparaffins aus seinem Salze durch Säuren erfolgt. — Ich löste 1 g trocknes Natriumnitroäthan in wenig eiskaltem Wasser auf und fügte genau ein Aequivalent eiskalter verdünnter Schwefelsäure (10 Aequivalente Schwefelsäure auf 1 L) hinzu. Es fand nur eine ganz geringe Gasentwicklung statt und kein merklicher Geruch nach Acetaldehyd trat auf. Dagegen schied sich eine Schicht öligen Nitroäthans ab. Die Menge desselben betrug 0.4 g. Durch Ausschütteln mit wenig Aether, Trocknen mit Chlorcalcium und rasches Verdunsten des Aethers wurden noch weitere 0.06 g gewonnen — abzüglich von 0.02 g Aethylnitrosäure, welche gleichfalls entstanden war — also im Ganzen 0.44 g = 57 pCt. der theoretischen Menge. Bedenkt man, dass das Nitromethan leicht flüchtig ist (auch mit Aetherdämpfen) und dass es auch in Wasser erheblich löslich ist, so dass eine Bestimmung desselben ohne Verlust nicht ausgeführt werden kann, so wird man dies als eine recht erhebliche Ausbeute bezeichnen müssen. Um Genaueres über den Verlauf zu erfahren, wurden 4.4 g des trocknen Natriumsalzes in wenig eiskalten Wassers gelöst und in einem mit Kohlensäure gefüllten Kölbchen, das mit Scheidetrichter und einem Schiff'schen, mit starker Kalilauge gefüllten Stickstoffmessapparat verbunden war, durch die theoretische Menge eiskalter verdünnter Schwefelsäure zersetzt, welche aus dem Scheidetrichter langsam zutropfte. Nach Beendigung der Reaction, bei welcher sich wiederum eine Oelschicht von Nitroäthan abgeschieden hatte, wurde das gesammte Gas mittels Kohlensäure verdrängt und in den Schiff'schen Apparat übergeführt. So wurden 38.8 ccm Stickoxydul von 20° C. erhalten. Dies ist nicht mehr als 7.2 pCt. des nach der Nef'schen Reaction berechneten Quantum. Die Menge des abgeschiedenen Nitroäthans aber, welches mit Wasserdampf rasch übergetrieben wurde, betrug 1.9 g oder 55.8 pCt. der möglichen Menge. Durch Ausschütteln mit Aether wurden noch weitere 0.17 g Nitroäthan wiedergewonnen, wodurch sich die Ausbeute auf 60.8 pCt. erhöht. In Wahrheit ist sie grösser, da — wie ich festgestellt habe — bei Destillation kleiner Mengen Nitroäthan mit Wasserdampf das Product nicht ohne Verlust von mehreren Procenten gewonnen werden kann.

Aber auch die Bildung der kleinen Menge Stickoxydul, welche in dem beschriebenen Versuche erhalten worden war, kann vermieden werden, wenn man das Ansäuern nicht mit Schwefelsäure, sondern mit Essigsäure vornimmt, indem man das Natriumsalz in eiskaltem Wasser löst und die berechnete Menge Essigsäure hinzutropfen lässt. Einen Ueberschuss von Essigsäure vermied ich, weil Nitroäthan in wässriger Essigsäure leicht löslich ist und daher nicht ohne grossen Verlust hätte gewonnen werden können. So erhielt ich aus 2.46 g Natriumnitroäthan 1.15 g Nitroäthan — entsprechend 60.8 pCt. der theoretisch möglichen Menge — ohne nachweisbare Mengen von Stickoxydul.

Auch ein grosser Ueberschuss von Essigsäure giebt mit Natriumnitroäthan kein Stickoxydul.

Als ich Natriumnitroäthan (0.7 g), gelöst in 2 ccm Wasser, zu dem Dreifachen der berechneten Menge Essigsäure (Eisessig, mit dem anderthalbfachen Volumen Wasser verdünnt) im kohlensäuregefüllten Kölbchen zufließen liess, trat im vorgelegten Schiff'schen Apparat beim Verdrängen mit Kohlensäure kein in Kali unlösliches Gas auf.

Aus diesen Versuchen folgt, dass beim vorsichtigen Behandeln von Natriumnitroäthan mit der erforderlichen Menge Säure im Wesentlichen Nitroäthan zurückgebildet wird. Dass die Ausbeute stets weit hinter der theoretischen zurückbleibt, kann Niemanden, der mit diesen sehr zersetzbaren Salzen vertraut ist, überraschen. Schon beim Behandeln von Nitroäthan mit Alkalien wird stets etwas salpetrige Säure abgespalten (wodurch beim Ansäuern Nitrosäure entsteht, wie ich vor mehr als 20 Jahren gezeigt habe.) Auch andere Nebenreactionen und Verluste sind nicht zu vermeiden. — Die Beobachtung Nef's lehrt eine neue interessante Zersetzung des Natriumnitroäthans durch energische Behandlung mit überschüssigen starken Säuren kennen, sagt aber über das Verhalten des Salzes beim vorsichtigen Ansäuern nichts aus. Nur diese letztere Reaction aber kann benutzt werden, um die Frage zu beantworten, ob die Natriumnitroparaffine noch Derivate der Nitroparaffine selbst sind oder nicht.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

### 51. Hugo Weill: Die Constitution der Farbbasen der Triphenylmethanreihe. I.

[Mittheilung aus dem Lab. d. Akad. der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 31. Januar; mitgetheilt von Hrn. E. Täuber.)

Seit den klassischen Untersuchungen von E. und O. Fischer: »Ueber Triphenylmethan und Rosanilin«<sup>1)</sup> ist man dazu gekommen, die Rosanilin- und analoge Farbbasen als Carbinole zu betrachten. Die Beweisführung für diese Annahme ist nicht unanfechtbar, denn wenn es auch gelungen ist, Trinitrotriphenylcarbinol in Fuchsin und Rosanilin<sup>2)</sup> und letzteres rückläufig in Triphenylcarbinol<sup>3)</sup> überzuführen, so führen doch beide Wege über die Salze des Rosanilins, also über Körper, welche die sauerstoffhaltige Gruppe, deren Stellung bewiesen werden soll, überhaupt nicht mehr enthalten.

Es sei ferner noch bemerkt, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, Kalium-Natriumlegirung<sup>4)</sup> auf Rosanilin in siedender Toluollösung zur Einwirkung zu bringen<sup>5)</sup>, während Triphenylcarbinol dabei angegriffen wird.

Nun hat die Betrachtung der Rosanilinbasen als Carbinole bis jetzt die Reactionen derselben ausreichend erklärt; es lässt sich indessen nicht verkennen, dass die Carbinolformel einer Eigenschaft dieser Substanzen keine Rechnung trägt, einer Eigenschaft, die so auffällig ist, um nicht Zweifel an der Richtigkeit der Carbinolformel aufkommen zu lassen und neue Speculationen über die Constitution dieser Verbindungen anzuregen. Es ist dies die stark basische Natur der sogen. Carbinole im Vergleich zu den entsprechenden Leukobasen. Treiben ja nicht nur die Rosaniline, sondern auch die alkylierten Farbbasen der Triphenylmethanreihe (z. B. Malachitgrünbase und Violetbase) das Ammoniak aus der wässrigen Lösung seiner Salze in der Hitze aus und alle diese Basen bilden mit 1 Mol. Mineralsäure beständige Salze, die durch Wasser nicht oder höchstens spurweise dissociirt werden<sup>6)</sup>, während die alkylierten Leukobasen, z. B. das Leukomalachitgrün, sich erst in ca. 2 $\frac{1}{2}$ —3 Mol. Mineralsäure klar auflöst und selbst hierbei tritt bei starker Verdünnung noch eine bemerkliche Trübung ein.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 194, 242.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 194, 274.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2225.    <sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 826.

<sup>5)</sup> Kocht man Rosanilin mit wenig Toluol aus und filtrirt, so bemerkt man im Filtrat beim längeren Erhitzen mit Kalium-Natrium die spurweise Ausscheidung bräunlicher Flocken, die weiteren Auszüge zeigen dies Verhalten nicht mehr; vielleicht ist dem Rosanilin eine geringe Menge wahren Carbinols beigemischt.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 26, 1788.

Es würde unseren durch zahlreiche Erfahrungen begründeten Anschauungen über die elektronegative Natur der Carbinolgruppe widersprechen, wenn man annehmen würde, dass der Ersatz des an ein Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffs durch Hydroxyl in diesem einzigen Falle eine Erhöhung des basischen Charakters hervorbringen sollte.

Diese Thatsachen würden eher eine Erklärung finden, wenn man den Farbbasen eine ähnliche Constitution zuweist, wie den gefärbten Salzen derselben, nämlich die einer Ammoniumbase, z. B.



Eine derartige Farbbase liegt z. B. in der Methylenblaubase <sup>1)</sup> (ähnliche in den Saffraninen) vor und einige meiner neueren Versuche, deren ausführliche Mittheilung bald erfolgen wird, deuten darauf hin, dass dieselben auch in der Rosanilinreihe z. Th. existenzfähig sind, allein trotzdem betrachte ich diese Formel für die gewöhnlichen Farbbasen als ausgeschlossen, ganz besonders wegen ihrer grossen Beständigkeit gegen kochende wässrige und alkalische Flüssigkeiten <sup>2)</sup>.

Durch diese Formulirung würde ferner der so frappante Unterschied zwischen den farblosen Basen und der hervorragenden Farbstoffnatur der Salze (der ja beim Methylenblau und den Saffraninen thatsächlich nicht vorhanden ist) keinen Ausdruck finden.

Durch die Ammoniumhydroxydformel würde ferner die Thatsache <sup>3)</sup> unerklärt bleiben, dass eine grosse Zahl von Rosanilinbasen sich in kalten verdünnten Säuren zunächst farblos lösen und erst beim Erwärmen u. s. w. in Farbbase übergehen. Geht man von der Annahme aus, dass der auffallend stark basische Charakter der sogen. Carbinole durch die Ammoniumhydroxydgruppe bedingt wird, so würde daraus folgen, dass bei Einwirkung von Säuren in erster Linie die stark basische Gruppe gesättigt wird; dabei könnte aber nur eine Art von Salzen, das sind die Farbstoffe, entstehen



Die Annahme, dass trotz der Gegenwart der Ammoniumhydroxydgruppe durch die Säure zuerst eine Sprengung der Chinonbindung unter Anlagerung von Salzsäure stattfindet, würde in hohem Grade gezwungen erscheinen.

Gegen die Ammoniumhydroxydformel sprechen ferner die in Nachfolgendem unter 2. und 3. angeführten Reactionen.

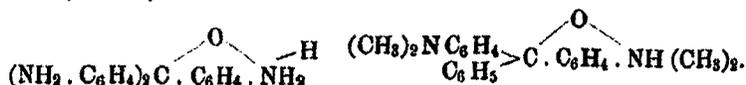
Weit besser werden alle diese Thatsachen durch eine andere Formulirung interpretirt, welche gewissermaassen eine Vereinigung der Carbinol- mit der Ammoniumhydroxydformel darstellt, indem

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 230, 144.

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

<sup>3)</sup> Diese Berichte 12, 2348.

der Sauerstoff eine Brücke zwischen Kohlenstoff und Stickstoff bildet, z. B. <sup>1)</sup>)



Ich habe versucht, Beweise für diese Formel beizubringen und erlaube mir deshalb einige neue Beobachtungen anzuführen, welche für die Richtigkeit dieser Ansicht sprechen werden.

Es ist klar, dass hier nur solche Reactionen in Betracht gezogen werden können, welche mit den Basen selbst und nicht etwa mit deren Salzen auszuführen sind, da die Constitution der letzteren nach wie vor, übereinstimmend mit den herrschenden Ansichten, als verschieden von der der Farbbasen angenommen wird.

Die Untersuchung ist bis jetzt in drei verschiedenen Richtungen erfolgt; es hat sich gezeigt:

1. Dass in den Rosanilinen eine Amidogruppe sich anders verhält, als die beiden anderen.

2. Dass der Sauerstoff ein mit der aufgestellten Formel in Uebereinstimmung stehendes Verhalten zeigt, das von dem eines Carbinolsauerstoffs und Ammoniumhydroxydsauerstoffs abweicht und

3. dass in den methyirten Basen eine Methylgruppe sich analog verhält wie im Tetramethylammoniumhydroxyd, mit der durch die Kohlenstoffbindung des Sauerstoffs bedingten Abweichung, dass daher ein ammoniumhydroxydartig gebundenes fünfwerthiges Stickstoffatom vorhanden sein muss.

## I.

### a) Einwirkung von *p*-Nitrobenzaldehyd auf Rosanilin.

Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Rosanilin mit gewöhnlichem Benzaldehyd, so tritt sofort eine intensive Rothfärbung ein, die indessen, wie sich gezeigt hat, nicht durch den Aldehyd, sondern durch beigemengte Benzoesäure veranlasst wird. Wurde der Aldehyd vorher von Säure befreit, so wird die Rosanilinlösung zunächst nicht gefärbt, die rothe Farbe tritt jedoch beim Kochen der Lösung auf dem Wasserbade, in Folge der Oxydation des Aldehyds wieder auf, so dass es, will man die Einwirkung des Benzaldehyds auf reines

<sup>1)</sup> Da hier der Sauerstoff in ähnlicher Weise gebunden ist, wie z. B. in dem, sich wie eine Base verhaltenden Aethylenoxyd, so können die stark basischen Eigenschaften der »Carbinole« nicht nur durch die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs, sondern auch durch die Art der Sauerstoffbindung bedingt sein. Die Bildung farbloser Salze mit kalten verdünnten Säuren würde völlig analog der Addition von Salzsäure an das Aethylenoxyd zu Glycolchlorhydrin aufzufassen sein.

Rosanilin und nicht auf dessen Benzoat studiren, angezeigt wäre, in einer indifferenten Atmosphäre zu arbeiten. Weit bequemer und sicherer erscheint es aber, für die beabsichtigte Bildung einer Benzylidenverbindung einen Aldehyd zu verwenden, der an der Luft sich nicht so leicht oxydirt. Dazu erscheinen vor allem die nitrirten Benzaldehyde geeignet und insbesondere der *p*-Nitrobenzaldehyd, da dessen Benzylidenverbindungen die grösste Krystallisationsfähigkeit zeigen.

2 g Rosanilin wurden 30 ccm Alkohol suspendirt, 3.5 g *p*-Nitrobenzaldehyd zugegeben und 5--6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten haben sich die Wände des Kolbens mit einer braunrothen Kruste überzogen, welche durch Lösen in Chloroform oder Benzol und fractionirtes Fällen mit Alkohol (unter Verwerfung der zuerst ausfallenden schmierigen Antheile zuletzt in rein gelben Kryställchen erhalten wurde.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{31}H_{37}O_5N_5$  (Dinitrodibenzylidenrosanilin).

Procente: C 69.7, H 4.6.

Ber. für  $C_{41}H_{30}O_7N_6$  (Trinitrotribenzylidenrosanilin).

Procente: C 68.5, H 4.2.

Gef. » » 69.3, 69.7, » 4.7, 5.0.

Es zeigt sich somit, dass nur zwei Nitrobenzaldehydreste sich mit den Amidgruppen vereinigt hatten.

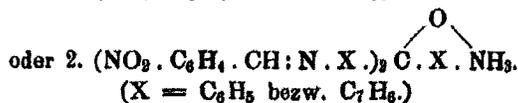
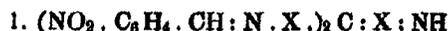
Sollte nach dem Kochen des Rosanilins mit dem Aldehyd keine genügende Ausscheidung erfolgen, so kann man in Wasser eingiessen und nach einiger Zeit die wässrige Flüssigkeit von der am Boden sitzenden Schmiere abgiessen. Man kocht diese mehrmals mit etwas essigsäurehaltigem Wasser aus, wobei sie krystallinisch wird, und behandelt dann wie vorhin angegeben.

Die neue Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Benzol, woraus sie beim Erkalten in gelben Kryställchen anschiesst; die Löslichkeit in Alkohol ist sehr gering. Der Schmelzpunkt liegt bei  $235^{\circ}$ , jedoch findet schon bei  $225^{\circ}$  geringes Sintern statt. Durch überschüssige verdünnte Mineralsäuren wird die Substanz schon in der Kälte in die Componenten gespalten, ebenso aber etwas langsamer durch Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure scheint sie sich unzersetzt zu lösen, weil die tief orangegefärbte Lösung sich sehr merklich von der des reinen Rosanilins unterscheidet.

#### b) Einwirkung von *p*-Nitrobenzaldehyd auf essigsaures Rosanilin.

Oggleich das Studium der oben bezeichneten Reaction nicht direct in den Rahmen dieser Arbeit gehört, so war es doch von Interesse, einen Vergleich der so entstehenden Producte mit dem vorher be-

schriebenen zu gewinnen. Da ein essigsäures Salz des letzteren nicht beständig erschien, so konnte entweder die gleiche Substanz oder eine solche minus 1 Mol. Wasser erwartet werden, also entweder



In Wirklichkeit war die hierbei entstehende Verbindung von der vorigen kaum zu unterscheiden, nur der Schmelzpunkt war um 5° nach oben verschoben (240°), was aber daher kommen kann, dass die Substanz von Anfang an viel reiner ist und daher wahrscheinlich im Zustand grösserer Reinheit vorlag. Es hat sich also im Wesentlichen ein Product der Formel 2 gebildet, doch lässt der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt darauf schliessen, dass vielleicht ein Körper der Formel 1 beigemischt war.

Analyse: Ber. für C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub> (1).

Procente: C 72.0, H 4.4.

Ber. für C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub> (2).

Procente: C 69.7, H 4.6.

Gef. » » 70.1, » 5.0.

Auffallend ist die sehr rasche und quantitative Bildung der Substanz bei diesem Process im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen.

Kocht man eine Lösung von 2 g Rosanilin mit 0.5 g Eisessig in 40 ccm Alkohol mit 3.5 g *p*-Nitrobenzaldehyd ganz kurze Zeit, so erfolgt schon eine so bedeutende krystallinische Ausscheidung, dass man wegen des heftigen Stossens den Process unterbrechen muss. Die so erhaltene schmutzig-gelbe Abscheidung wog lufttrocken 4 g, nach mehrstündigem Kochen des Filtrates hatten sich noch 0.6 g rein gelber Substanz ausgeschieden.

#### c) Einwirkung von *p*-Nitrobenzaldehyd auf Hydrocyanrosanilin.

Wenn beim Rosanilin unter den angegebenen Bedingungen die Bildung einer Tribenzylidenverbindung durch die constitutionelle Verschiedenheit einer Amidogruppe bedingt wird, so müsste dieser Unterschied beim Hydrocyanrosanilin verschwinden, da hier die Cyanogruppe, wie nachgewiesen, an den Kohlenstoff gebunden ist<sup>1)</sup>. Der Versuch zeigt, dass dies im überwiegenden Maasse der Fall ist. 3 g Hydrocyanrosanilin wurden in alkoholischer Lösung mit 5 g *p*-Nitrobenzaldehyd mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2222.

sich die Benzylidenverbindung schon in der Wärme als Schmiere ausscheidet, die beim Uebergiessen mit reinem Alkohol sofort fest wird; sie wurde zur Entfernung allenfallsiger Verunreinigungen zuerst mit etwas Alkohol ausgekocht, dann in Chloroform gelöst, mit Alkohol gefällt und diese Procedur wiederholt; die sich anfangs immer ölig ausscheidende Substanz wird dann sehr rasch fest und zerfällt oft von selbst zu einem gelben krystallinischen Pulver. Schmp. 144—145°.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{25}N_6O_4$  (Dinitrodibenzylidenverbindung).

Procente: C 70.7, H 4.4.

Ber. für  $C_{19}H_{19}N_7O_6$  (Trinitrobenzylidenverbindung).

Procente: C 69.3, H 4.0.

Gef. » » 69.7, » 4.4.

Wenn es nun auch wahrscheinlich ist, dass die Entstehung einer Dibenzylidenverbindung beim Rosanilin und die einer Tribenzylidenverbindung beim Hydrocyanrosanilin von einer verschiedenen Constitution des Rosanilins und des Hydrocyanrosanilins herrührt, so kann dieses Verhalten doch für sich allein schon wegen der verhältnissmässig nicht sehr differirenden procentischen Zusammensetzung nicht als ein vollgültiger Beweis angesehen werden.

Ich betrachte es übrigens keineswegs als ausgeschlossen, Tribenzylidenverbindungen des Rosanilins darzustellen, lässt sich doch auch in den Rosanilinsalzen die dritte chinonartig gebundene Amidogruppe gleich den beiden anderen diazotiren.

## II.

Mit grosser Leichtigkeit lässt es sich zeigen, dass der Sauerstoff der Farbbasen sich nicht wie ein Hydroxylsauerstoff verhält, sondern in einer Weise reagirt, die völlig der Eingangs angeführten Formel entspricht. Ein derartiges brückenförmig gebundenes Sauerstoffatom muss ja auch in manchen anderen Verbindungen, wie z. B. im Aethylenoxyd und im Epichlorhydrin angenommen werden; in dieser Bindungsform zeigt der Sauerstoff einen sehr labilen Charakter und die Substanzen reagiren infolgedessen ähnlich den Aldehyden mit Bisulfit, Blausäure und Ammoniak.

Es lässt sich nicht verkennen, dass z. B. das Verhalten des Rosanilins zur Blausäure sowie die bekannte Bildung eines Aethers beim Erhitzen der Malachitgrünbase mit Aethylalkohol<sup>1)</sup> sich ohne Weiteres in diese Gruppe von Reactionen einreihen lässt, die durch weitere Beispiele<sup>2)</sup> vervollständigt werden kann.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 206, 132.

<sup>2)</sup> Triphenylcarbinol zeigt die in Folgendem erwähnten Reactionen nicht; dadurch ist der allenfallsige Einwand widerlegt, dass durch die Anhäufung der Phenylgruppen das Hydroxyl in der zu beschreibenden Weise reactionsfähig geworden sei.

Zur Ausführung dieser Versuche erschien mir die Malachitgrünbase am meisten geeignet, weil sie leicht als eine einheitliche Verbindung erhalten werden kann und eine Reactionsfähigkeit der Amidogruppen durch die vollständige Alkylierung derselben ausgeschlossen ist.

a) Einwirkung von Hydroxylamin auf Malachitgrünbase.

3 g Grünbase wurden in Alkohol gelöst und mit einer durch doppelkohlensaures Natron alkalisch gemachten conc. wässrigen Lösung von 1.0 g salzsaurem Hydroxylamin vereinigt. Nach kurzem Kochen scheidet sich ein farbloses, sandiges Krystallpulver ab, welches ein Oxim der Malachitgrünbase von der Zusammensetzung



darstellt. Der Körper lässt sich durch Lösen in Chloroform und Zusatz von Alkohol leicht in reinem krystallisirtem Zustande erhalten und giebt dann bei der Analyse folgende Zahl:

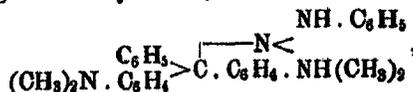
Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$ (Oxim)	für $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}$ (Malachitgrünbase)	Gefunden
N 11.6	8.1	11.4

In reinem Alkohol löst sich die Substanz im Gegensatz zur Grünbase nur sehr schwer auf; durch verdünnte Essigsäure wird sie allmählich unter Grünfärbung und Abspaltung von Hydroxylamin in Lösung gebracht. Verdünnte Mineralsäuren bewirken diese Spaltung sehr rasch. Das Oxim schmilzt bei  $168^\circ$  unter heftiger Zersetzung nachdem es kurz vorher schon etwas zusammensintert.

b) Einwirkung von Phenylhydrazin auf Malachitgrünbase.

In ganz gleicher Weise wie beim Hydroxylamin vollzieht sich auch die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Grünbase, wenn man eine alkoholische Lösung von 3 g der letzteren mit 1.5 g Phenylhydrazin kurze Zeit kocht.

Es erfolgt die Ausscheidung eines sehr hübsch krystallirten, schwach gelb gefärbten Hydrazons,



das wie das Oxim gereinigt wurde und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie dieses zeigt; es scheint jedoch gegen verdünnte Essigsäure selbst beim Erwärmen recht beständig zu sein, wird aber von verdünnten Mineralsäuren schon in der Kälte unter Abspaltung von Hydrazin zerlegt. Schmp.  $167^\circ$  unter heftiger Zersetzung.

Die Bestimmung des Stickstoffs ergab:

	Ber. für $C_{29}H_{33}N_4$ (Hydrazon)	für $C_{23}H_{28}N_3O$ (Malachitgrünbase)	Gefunden
N	12.8	8.1	12.9

c) Verhalten des Phenylhydrazins gegen andere Farbbasen der Triphenylmethanreihe.

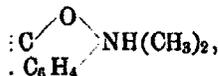
Das Verhalten des Phenylhydrazins gegen einige andere Farbbasen wurde bisher nur qualitativ untersucht und behalte ich mir eine ausführlichere Beschreibung der entstehenden Derivate für eine spätere Publication vor.

In allen nachfolgend angeführten Fällen wurden die Hydrazone durch Kochen der alkoholischen Lösung der Componenten erhalten.

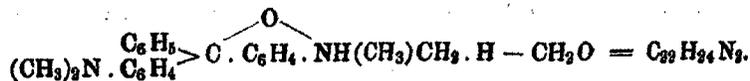
Das Hydrazon des Violets besitzt ähnliche Eigenschaften wie das des Malachitgrüns und scheidet sich in krystallisirter Form ab. Sehr leicht löslich in Alkohol ist das Hydrazon des Rosanilins; es wird durch Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser krystallinisch gefällt und durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Aether gereinigt. Es löst sich in verdünnter Essigsäure mit schwach rothbrauner Farbe und ist auch in der Hitze beständig gegen diese Säure, da hierbei nicht die Farbe des Fuchsins auftritt. Verdünnte Mineralsäuren bewirken auch hier schon in der Kälte die bekannte Spaltung.

### III.

Die nachstehend beschriebene Spaltung der Malachitgrünbase betrachte ich als eine wichtige und beweiskräftige Stütze für die von mir aufgestellte Formel der Farbbasen. Diese Reaction wurde auf Grund der folgenden Ueberlegung ausgeführt: Das Tetramethylammoniumhydroxyd erfährt in der Hitze eine Zerlegung in Methylalkohol und Trimethylamin; nach den Eingangs erwähnten Anschauungen liegt nun z. B. in der Malachitgrünbase ebenfalls eine Art methylirten quaternären Ammoniumhydroxyds vor,



mit dem Hauptunterschiede, dass hier kein freies Hydroxyl mehr vorhanden ist. Die Abspaltung eines Methyls mit dem Sauerstoff der Ammoniumgruppe wäre ein der Spaltung des Tetramethylammoniumhydroxyd völlig analoger Vorgang, nur könnte hier infolge der fehlenden Hydroxylgruppe kein Methylalkohol abgespalten werden, sondern es müsste Formaldehyd entstehen; die zurückbleibende Substanz müsste dann die Zusammensetzung einer trimethylirten Leukobase besitzen oder mit dieser identisch sein.



Der Versuch hat diesen Erwartungen fast völlig entsprochen; ich gebrauche nur deshalb die Einschränkung fast völlig, weil es mir bis jetzt nicht möglich war, für die zurückbleibende Leukobase genau stimmende Zahlen zu erhalten, was in Anbetracht der schwierigen Reinigung dieser Substanz zu verstehen ist und weiteren Versuchen vorbehalten bleiben soll. Die Zahlen sind indessen genügend angenähert und die entstehende Base für die augenblicklich zu beweisenden Verhältnisse genügend charakterisirt.

Erhitzt man Malachitgrünbase (ebenso Violetbase), die durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt worden war, auf 200°, so tritt eine Gasentwicklung auf und die Masse riecht betäubend nach Formaldehyd. Erhitzt man lange genug auf 200° oder besser noch auf 250°, so hinterbleibt ein Rückstand, der sich in Eisessig völlig farblos löst und nach dem Verdünnen mit Alkohol durch Chloranil nach Art der Leukobasen rasch und intensiv gefärbt wird.

Ausserordentlich einfach gestaltet sich nun der Nachweis des Formaldehyds; man braucht nur bei der Zersetzung etwas Wasser vorzulegen und dann mit diesem das Gefäss, in dem die Zersetzung vorgenommen wurde, nach dem Erkalten einige Zeit kräftig durchzuschütteln. Man erhält so eine verdünnte Formaldehydlösung, die sich beim Versetzen mit wässriger Anilinlösung sofort trübt. Sollte die Ausscheidung nicht von selbst erstarren, so geschieht dies nach vorsichtigem Zusatz von etwas Essigsäure. Schliesslich wurde der Niederschlag mit etwas Alkohol verrieben und so ein farbloses Pulver erhalten, welches mit einem in gleicher Weise aus Formaldehyd und Anilin hergestellten Präparat verglichen wurde. Beide Proben schmolzen gleichzeitig in der für das Formylenanilin charakteristischen Weise zum Theil<sup>1)</sup> bei 135—136° und wurden gegen 200° vollkommen flüssig.

Grössere Schwierigkeiten bot die Reindarstellung der zurückbleibenden Base; erhitzt man nämlich so lange und so hoch, bis sich eine Probe der Schmelze in Eisessig völlig farblos löst, so leidet dadurch die Reinheit der entstehenden Substanz beträchtlich; es ist daher zweckmässiger, nur einige Zeit (1/2 Stunde) auf 200° zu erhitzen, so dass die Eisessiglösung noch grün gefärbt erscheint.

So leicht es nun auch ist, dieses zweite Hauptproduct der Reaction im Zustande angenäherter Reinheit in beliebiger Menge zu erhalten, so schwierig gelingt es, dasselbe im krystallisirten Zustande herzustellen. Nach zahllosen Versuchen führte folgendes Verfahren zum

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 3309.

Ziel: Die in reinem Alkohol sehr schwer lösliche Schmelze löst sich darin leicht nach Zusatz von etwas alkoholischer Salzsäure; aus dieser Lösung fällt alkoholisches Ammoniak die Base als farblosen Niederschlag. Derselbe wird in Benzol gelöst und nun mit hochsiedendem Ligroin so lange fractionirt gefällt als sich noch grüne Flöckchen ausscheiden; die Flüssigkeit darf dann nicht mehr grünlich, sondern nur schwach bräunlich gefärbt erscheinen. Fällt man nun weiter mit niedrig siedendem Ligroin, so entsteht ein Niederschlag, der sich beim Reiben der Gefäßwände an den berührten Stellen sofort krystallinisch und im Uebrigen als schwach bräunliches Pulver ansetzt. Dasselbe wurde dann noch mit warmem Alkohol angerieben.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{26}ON_2$  (Malachitgrünbase).

Procente: C 79.8, H 7.5.

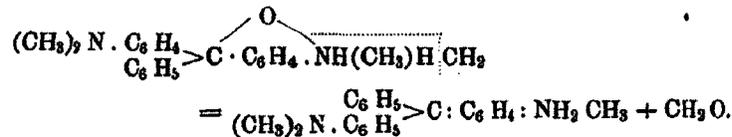
Ber. für  $C_{23}H_{24}N_2$  (Trimethylenleukobase).

Procente: C 83.5, H 7.6.

Gef. » » 82.7, » 7.4.

Trotzdem die Substanz anscheinend die Zusammensetzung der trimethylirten Leukobase hat, zweifle ich doch, ob sie mit dieser identisch ist<sup>1)</sup>. Es ist mir nämlich bis jetzt nicht gelungen den Körper so zu erhalten, dass er sich in Eisessig ganz farblos löst, sondern die Lösung ist immer deutlich grün gefärbt; verdünnt man dann mit Alkohol oder Wasser, so wird die Farbe recht dünn, um dann in der alkoholischen Lösung beim Erwärmen mit Chloranil und noch mehr beim vorsichtigen Behandeln der wässrigen essigsäuren Lösung mit Bleisuperoxyd kräftig und intensiv hervorzutreten.

Es ist ja nicht ausgeschlossen, dass bei der Spaltung der Grünbase eine Substanz von folgender Constitution entsteht:



Eine solche mit der Leukobase isomere Substanz könnte in Folge der chinoiden Bindung des Stickstoffs und der Anwesenheit einer zweiten basischen Gruppe noch schwache Farbstoffeigenschaften besitzen, würde jedoch durch Oxydationsmittel in den eigentlichen Farbstoff übergehen. Ich werde diese Frage später zu entscheiden versuchen, so viel steht aber heute schon fest, dass die Abspaltung eines Methyls mit dem Sauerstoff des Moleküls als Formaledehyd unter Hinterlassung einer sich wie Leukobase verhaltenden Substanz durch keine andere der noch in

<sup>1)</sup> Bezüglich des Trimethylenkomalachitgrüns vergl. Noetting, Chem.-Ztg. 1892, 1377. Nähere Angaben waren nicht aufzufinden.

die Discussion gezogenen Formeln in gleich einfacher Weise erklärt wird.

Ich füge noch an, dass die so erhaltene Base sich leicht in Chloroform, Benzol, Essigäther und Anilin, schwer in Alkohol und Ligroin löst. Sie schmilzt bei 155—156°.

Zum Schluss sei es mir noch gestattet, darauf hinzuweisen, dass die neuen Formeln manche eigenthümliche Beobachtungen zu erklären im Stande sind bzw. solche voraussagen lassen und ich möchte z. B. darauf aufmerksam machen, dass nach den neuen Formeln die Existenz isomerer Rosanilinbasen u. s. w. möglich erscheint.



Es ist dies eine Voraussetzung, die mit den Erfahrungen, welche man meines Wissens bei der Darstellung synthetischer Rosaniline gemacht hat, in völliger Uebereinstimmung steht<sup>1)</sup>.

Es ist mir wohl bewusst, dass die vorliegende Arbeit noch manche Lücke aufweist und ich werde mich bemühen, dieselben mit der Zeit auszufüllen. Aus diesem Grunde möchte ich die HH. Fachgenossen ersuchen, mir die Bearbeitung dieser Frage für einige Zeit zu überlassen.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. sage ich für die freundliche Ueberlassung von Material meinen besten Dank.

## 52. Eduard Buchner: Ueber Quecksilberdiazooessigester.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

Durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Gelatine und nachfolgende Diazotirung haben Th. Curtius und ich<sup>2)</sup> eine Diazoverbindung der Fettreihe erhalten, welche auf Grund ihres Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes als Diazooxyacrylester betrachtet wurde. Die weitere Untersuchung des fraglichen Körpers fiel mir zu und ergab, dass derselbe nicht einheitlicher Natur war, sondern höchst wahrscheinlich aus einem durch Fractioniren untrennbaren Gemenge von Diazoessigester und Chlorpropionsäureester bestand. Neben anderen Versuchen hatte zu diesem Ergebniss das Verhalten der Substanz gegen Quecksilberoxyd geführt. Auf einen Diazooxyacrylsäureester hätte das Oxydationsmittel, wenn überhaupt,

<sup>1)</sup> Vergl. Nietzki, Chemie der organ. Farbst. 1894, S. 128.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 850.

so nur unter grösserer Zersetzung einwirken können; es löste sich aber in dem Ester ohne jede Gasentwicklung und unter Bildung eines wohl krystallisirten Körpers vom Schmp.  $104^{\circ}$  auf. Controlversuche ergaben sofort, dass dieselbe Verbindung ebenso leicht auch aus Diazoessigester zu erhalten ist<sup>1)</sup>. Dieser Quecksilberdiazoessigester soll im Folgenden beschrieben werden.

In eine Reihe kleiner Kölbchen werden je 2g Diazoessigäthylester (1 Mol.) abgewogen, durch Eiswasser gekühlt und sehr allmählich mit der berechneten Menge gelbem Quecksilberoxyd ( $\frac{1}{2}$  Mol.) versetzt. Die ersten kleinen Mengen des Oxyds gehen nach etwa einer halben Stunde unter geringer Wärmeentwicklung vollständig in Lösung, ohne jede Gasentbindung. Der Kölbcheninhalt wird zusehends dickflüssiger und stark lichtbrechend. Sobald die neue Verbindung auszukrystallisiren beginnt, wird etwas Aether zugegeben. Gegen Ende der Reaction tritt nicht selten geringe Stickstoffentwicklung ein. Schliesslich nimmt man in warmem Aether auf und filtrirt von nicht in Reaction getretenem Quecksilberoxyd und unbedeutlichen Zersetzungsproducten (Quecksilber) ab. Beim raschen Concentriren der Aetherlösung im Becherglas auf heissem Wasserbad und Reiben der Glaswände scheidet sich die neue Verbindung als hell gelbgrünes Krystallmehl aus. Der Rest der Mutterlauge wird abgossen; er enthält ausser unangegriffenem Diazoessigester das bei der Reaction gebildete Wasser und fällt baldiger Zersetzung anheim. Trocknen der Aetherlösung durch Chlorcalcium, Potasche oder entwässertes Natriumsulfat ist nicht zu empfehlen. Die beste Ausbeute an Quecksilberdiazoessigäthylester, nur einmal erreicht, betrug 110 pCt. vom Gewichte des Diazoessigesters.

Wird umgekehrt in überschüssiges gelbes Quecksilberoxyd Diazoessigester eingetragen, so tritt immer nach kurzer Zeit lebhaftes Verpuffen unter Bildung einer gewaltigen, stinkenden Rauchwolke ein.

Quecksilberdiazoessigäthylester krystallisirt aus Aether in derben, klaren Krystallen von schwefelgelber Farbe, die jedoch stets Mutterlauge einschliessen. Zur Reinigung empfiehlt sich deshalb gestörte Krystallisation aus warmem Aether. Das so erhaltene noch feuchte Krystallpulver ist äusserst empfindlich gegen directes Sonnenlicht, welches innerhalb weniger Secunden der Farbe einen Stich ins Graue verleiht, in Folge Ausscheidung von Quecksilber. Vor Licht geschützt hält sich das Krystallmehl im Exsiccator oder im zugeschmolzenen Rohre vollkommen; grosse, klare Krystalle dagegen sind immer nach einigen Wochen der Zersetzung anheimgefallen. Auch in Alkohol ist die Verbindung leicht löslich und kann daraus

<sup>1)</sup> Vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2], 38, 411.

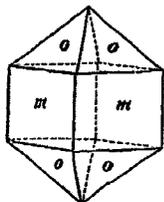
durch Wasser als bald erstarrendes Oel ausgespritzt werden, wobei indess leicht Gasentwicklung eintritt.

Quecksilberdiazooessigäthylester schmilzt bei  $104^{\circ}$  unter mässigem Aufschäumen. Verpufft auf dem Ambos bei kräftigem Hammerschlag. Ist mit Wasserdämpfen flüchtig, zerfällt aber dabei grösstentheils. Zur Stickstoffbestimmung kam die »Methode auf nassem Wege« zur Anwendung, welche Curtius<sup>1)</sup> für Diazooessigester ausgearbeitet hat: Kochen mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler und Auffangen des Gases über Wasser. In der zurückbleibenden Lösung wurde dann das Quecksilber durch phosphorige Säure als Calomel abgetrennt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_4O_4Hg$ .

Procente: C 22.53, H 2.39, N 13.14, Hg 46.94.

Gef. » » 22.73, » 2.47, » 12.74, 12.99, » 46.41.



Hr. Privatdocent Dr. W. Muthmann zu München hatte die Güte, aus Aether erhaltene Krystalle des Quecksilberdiazooessigäthylesters einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen:

Krystallsystem: rhombisch.

$a:b:c = 0.4546:1:0.72527$ .

Beobachtete Formen:  $0 = P = (111)$ ,  $m = \infty P = (110)$ . Die Pyramide herrscht vor. Das Prisma fehlt zuweilen ganz; doch zeigen die meisten Krystalle den Habitus der Figur.

	gemessen	berechnet
$(111):(1\bar{1}1)$	$\ast 42^{\circ} 8'$	—
$(111):(\bar{1}\bar{1}1)$	$\ast 120^{\circ} 37'$	—
$(110):(1\bar{1}0)$	$48^{\circ} 54'$	$48^{\circ} 53'$
$(111):(\bar{1}11)$	$104^{\circ} 31'$	$104^{\circ} 32'$

Farbe: rein schwefelgelb. Schön durchsichtig. Die optischen Eigenschaften entsprechen der Symmetrie des rhombischen Systems; eine nach dem Makropinakoid geschliffene Platte zeigt diagonale Auslöschung; die beiden optischen Axen treten genau am Rand des Gesichtsfeldes aus; ihr Winkel wurde mittels des Schneider'schen Apparates, also in Glas bestimmt und für Natriumlicht  $= 94^{\circ} 20'$  gefunden. Die optische Axenebene ist dem Brachypinakoid parallel. Sehr starke Doppelbrechung.

Die Härte der Krystalle ist ziemlich bedeutend; eine Spaltbarkeit konnte nicht constatirt werden.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 38, 418. Die Methode ergibt stets etwas zu wenig Stickstoff.

Quecksilberdiazooessigmethylester wird aus Diazooessigmethylester ganz nach den für die Aethylverbindung beschriebenen Methoden dargestellt; doch macht sich dabei die Schwerlöslichkeit der Verbindung in Aether unliebsam bemerkbar. 1 g benöthigen in Lösung selbst von kochendem Aether etwa 200 ccm. Es gelang in Folge dessen auch nicht, grössere Krystalle zu erzielen. Schmp. 123° unter geringer Zersetzung. Von den Stickstoffbestimmungen ist die erste durch Verbrennen mit Kupferoxyd im Kohlensäurestrom und Auffangen des Gases über Kalilauge ausgeführt, die zweite aber durch Zersetzung mittels verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler und Auffangen des Gases über Quecksilber (dabei durfte natürlich nicht erwärmt werden und blieb daher etwas Stickstoff in der verdünnten Säure gelöst).

Analys: Ber. für  $C_6H_6N_4O_4Hg$ .

Procente: N 14.07.

Gef. » » 14.08, 12.56.

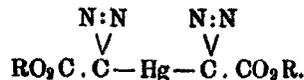
Aus der Zusammensetzung der beiden Quecksilberdiazooessigester ergibt sich für dieselben die Bildungs-gleichung ( $R = CH_3$  oder  $= C_2H_5$ ):



Diazooessigester.

Quecksilberdiazooessigester.

Das durch Metall ersetzbare Wasserstoffatom des Diazooessigesters ist nach den Untersuchungen von Curtius an Kohlenstoff gebunden. Diazooessigester wie seine Quecksilberverbindung spalten schon mit verdünnten Mineralsäuren glatt den gesammten Stickstoff als Gas ab. Es sind daher für beide gleiche Bindungsverhältnisse der Stickstoffatome anzunehmen. Im Quecksilberdiazooessigester wird also das Metall am Kohlenstoff befestigt sein und nicht am Stickstoff, worauf auch die Erfahrung hindeutet, dass eine Eliminirung des Quecksilbers ohne jede Stickstoffentwicklung möglich ist. Als Constitutionsformel der Metallverbindung kommt demnach zunächst diese in Betracht:



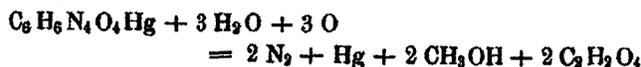
Die Ester der Diazooessigsäure erscheinen somit als schwache Säuren, indem ein Wasserstoff durch Metall ersetzbar wird, in Folge Anwesenheit der Diazogruppe an demselben Kohlenstoffatome. Versuche, an Stelle von Quecksilber Kupfer oder Silber einzuführen, haben bis jetzt kein Resultat gehabt.

Das Verhalten des Quecksilberdiazooessigesters ist vorläufig nur sehr ungenügend untersucht. Schwefelwasserstoff fällt aus der Aetherlösung schwarzes Schwefelquecksilber; das Filtrat, durch mehrmaliges Eindampfen mit Aether von den Schwefelverbindungen möglichst befreit, hinterlässt ein hellgelbes, leichtflüssiges,

Diazoessigester ähnliches Oel, welches bei der Stickstoffbestimmung auf nassem Wege, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, allerdings nur 11.8 pCt. Stickstoff lieferte (Diazoessigäthylester verlangt 24.6 pCt.). Sechstündiges Erhitzen im Einschmelzrohr auf 125° in Kohlensäureatmosphäre führte zu vollständiger Zersetzung des Quecksilberdiazoessigesters unter Kohleabscheidung und Geruch nach Kohlenwasserstoffen, jedoch nicht nach dem erwarteten Acetylendicarbonsäureester. Unter dem Einfluss des Sonnenlichts zersetzt sich die in trockenem Aether im Einschmelzrohr suspendirte Quecksilberverbindung unter Gasentwicklung und Abscheidung von Metall; die Aetherlösung hinterlässt beim Eindampfen ein gelbes, dickflüssiges Oel, welches nur mehr wenig unzersetzte Quecksilberverbindung enthält, aber mit Mineralsäuren behandelt, lebhaft Diazostickstoff abgibt; neben Quecksilberdiazoessigester scheint also noch eine andere Diazo-~~verbindung in dem Oele enthalten zu sein.~~ Durch verdünnte Salzsäure wird die Metallverbindung des Diazoessigester schon in der Kälte vollständig zersetzt, der Stickstoff entweicht als Gas (s. o.), das Quecksilber findet sich fast ausschliesslich als Chlorid in Lösung; nur Spuren von Calomel werden abgeschieden; aus dem Reactionproduct ist durch Aether kein Säureester zu entziehen. Von Interesse verspricht die Einwirkung von Jod zu werden; in Aetherlösung werden zwei Atome desselben unter vollständiger Entfärbung aufgenommen; dabei ist, im Gegensatz zur Jodwirkung auf Diazoessigester, keine Gasentwicklung zu bemerken; dagegen tritt bei geringem Erwärmen Ausscheidung von gelbem Quecksilberjodid ein, das durch Reiben mit dem Glasstab spontan in die rothe Modification übergeht; das Hauptproduct konnte nicht untersucht werden, denn beim Abdestilliren des Aethers auf dem Wasserbade erfolgte lebhaftes Verpuffung unter Zertrümmerung des Gefässes. Jodmethyl, bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, scheint auch bei 120° so träge zu reagiren, dass schon vorher Zersetzung des Quecksilberdiazoessigesters erfolgt. Chlorkohlensäureester dagegen wirkt schon in der Kälte ein, merkwürdiger Weise unter Abscheidung von Calomel; beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt ein dickes Oel, welches mit Salzsäure lediglich Spuren von Diazostickstoff entwickelt.

Nur die Einwirkung von Wasser auf Quecksilberdiazoessigester ist schon genau untersucht. Uebergiesst man die Metallverbindung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, so wird die Masse bald schmierig; gleichzeitig beginnt eine Abscheidung von grauem Quecksilber und lebhaftes Schäumen. Das Gas besteht aus reinem Stickstoff und enthält weder Kohlensäure, noch Kohlenoxyd, noch auf ammoniakalische Silberlösung wirkende Bestandtheile. Nach einem Tage schon ist die Einwirkung fast, nach zwei Wochen völlig beendet. Am Boden des Gefässes liegt pulverförmiges Quecksilber,

darüber steht eine klare Lösung; von öligen Producten ist nichts mehr zu bemerken. Die wässrige Flüssigkeit, vom Quecksilber durch Filtriren befreit, enthält kein Hydrazin und reagirt stark sauer. Beim Wasserdampfleinleiten ergiebt sich die Abwesenheit von flüchtigen Estern und Säuren, also auch von Glyoxalsäure (deren Fehlen noch ausserdem durch die Phenylhydrazinprobe festgestellt wurde). Dagegen ist leicht Alkohol nachzuweisen, daher also bei dem Zersetzungsprocesse Verseifung eingetreten. Die Lösung wird nun direct stark eingedampft und lässt schliesslich beim Erkalten farblose Prismen auskrystallisiren, die sich in conc. Schwefelsäure ohne Verfärbung auflösen und bei 186° unter starker Gasentwicklung schmelzen (reine Oxalsäure schmilzt bei 189.5°). Oxalsäure konnte aber nicht das ausschliessliche Product beim Zerfall des Quecksilberdiazooessigesters neben Alkohol, Stickstoff und Quecksilber sein, denn nach der Gleichung:



wäre dazu die Zufuhr von Sauerstoff nothwendig. Um der vermutheten, weniger oxydirten Säure habhaft zu werden, wurden 3.57 g reine Metallverbindung mit Wasser übergossen, nach vierzehn Tagen die wässrige Flüssigkeit vom Quecksilber abfiltrirt, mit  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge neutralisirt, concentrirt, durch Essigsäure angesäuert und in der Siedehitze mit einer Lösung von 0.6 g essigsaurem Kalk versetzt. Der feinpulvrige Niederschlag, bei 100° getrocknet, besass den für Calciumoxalat charakteristischen Krystallwasser- und Metallgehalt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} + 1\text{ aq.}$

Procente: aq 12.33.

Gef. (bei 205°) » » 12.69.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca.}$

Procente: Ca 31.25.

Gef. » » 31.10, 31.16.

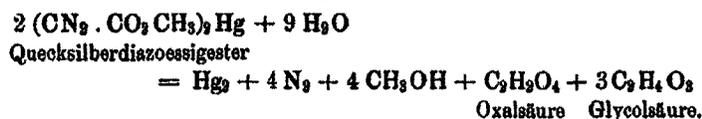
Das Filtrat vom oxalsauren Calcium gab mit Bleiessig einen starken Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die Säure erstarrte im Vacuum zu faserigen Krystallmassen, welche unscharf bei 74—76° schmolzen (reine Glycolsäure schmilzt bei 78°). Da eine weitere Reinigung durch Umkrystallisiren aus Aether scheiterte, denn die Substanz blieb nunmehr syrupös, wurde das charakteristische, schwer lösliche, himmelblaue Kupfersalz, sowie das in Bündeln von feinen Nadeln krystallisirende Kalksalz dargestellt. Das letztere enthielt auch, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, die dem glycolsauren Salz entsprechende Menge Calcium:

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ca} + 3\text{ aq.}$

Procente: Ca 22.95.

Gef. » » 23.33.

Der Zerfall des Quecksilberdiazooessigmethylesters durch Wasser verläuft also nach der Gleichung:



Nach dieser Gleichung muss aus 3.57 g Metallverbindung eine 224.4 cem  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge äquivalente Menge Säure entstehen; beim Versuch waren zum Neutralisiren 180 cem nöthig, also etwas über 80 pCt. der Theorie. Der Minderverbrauch wird durch Bildung von etwas Quecksilbersalz der organischen Säuren, das nachweislich vorhanden war, und vielleicht durch nicht ganz vollständige Verseifung der Ester zu erklären sein, wengleich Glycolsäureester und Oxalester — Oxalester selbst kann nicht entstehen — sehr leicht hydrolysiert werden. Die obige Gleichung verlangt ferner eine Ausbeute von 0.65 g [ $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} + 1 \text{aq}$ ], während 0.5 g erhalten wurden.

Den Vorgang der Bildung von Glycol- und Oxalsäure kann man sich vielleicht in zwei Phasen verlaufend denken, in deren erster der Quecksilberdiazooessigester in Stickstoff, Glycolsäure, Quecksilberoxyd und Alkohol zerfällt, in deren zweiter ein Theil der Glycolsäure durch Quecksilberoxyd in statu nascendi in Oxalsäure übergeht, wobei das Oxyd zu Metall reducirt wird.

Die Zersetzung des Quecksilberdiazooessigesters durch Wasser bei  $125^\circ$  verläuft ebenso; das Metall scheidet sich in flüssiger Form aus.

### 53. E. Buchner und A. Papendieck: Einwirkung von Diazooessigester auf ungesättigte Säureester.

[VIII. Benzalacetessigester und Diazooessigester <sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

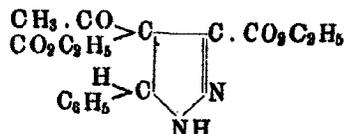
Die Untersuchung des Additionsproductes aus diesen beiden Componenten und seiner nächsten Derivate ist zwar noch keineswegs beendet, soll aber vorläufig nicht weiter verfolgt werden, was die Veröffentlichung rechtfertigen mag.

Fein gepulverter Benzalacetessigäthylester wird mit der molecularen Menge Diazooessigäthylester drei bis vier Tage am Rückflusskühler bei von  $50-75^\circ$  steigender Temperatur digerirt. Gasentwicklung ist dabei fast keine zu bemerken; das Ganze erstarrt schliesslich beim Erkalten zu einer festen Krystallmasse, welche auf porösem Thon rein weiss wird. Die Ausbeute an Rohproduct ist nahezu

<sup>1)</sup> Vergl. A. Papendieck, Inaug.-Dissert. München 1892, S. 45.

quantitativ (aus 28.5 g Benzalacetessigester und 15 g Diazoverbindung z. B. 41 g). Entsprechend den sonst beobachteten Reactionen zwischen Diazoessigester und Körpern mit Aethylenbindung<sup>1)</sup> entsteht auch hier ein Pyrazolinderivat, das sich bei der Untersuchung auswies als der erwartete

Phenylacetylpyrazolindicarbonsäureäthylester,



(Die Stellung der Substituenten ist nicht sicher ermittelt.)

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$ .

Procente: C 61.46      H 6.02,      N 8.44.

Gef.      »      » 61.39; 61.27,      » 6.49; 6.15,      » 8.38.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser, und krystallisirt aus heissem Ligroin in farblosen, oft mehrere Centimeter langen flachen Nadeln. Schmelzpunkt  $76^\circ$ . Entfärbt in Sodalösung suspendirt Permanganat augenblicklich; giebt mit Silbernitrat erst auf Ammoniakzusatz einen gelben, sehr unbeständigen Niederschlag. Das

Phenylhydrazon scheidet sich beim Vermischen der Lösung des Esters in 50procentigem Weingeist mit Phenylhydrazin als Oel ab, welches allmählich erstarrt. Der Körper wurde in zwei verschiedenen Modificationen erhalten. Aus Alkohol krystallisiren feine, weisse, verfilzte Nadeln vom Schmp.  $135-136^\circ$  (A); aus Aetherlösung werden dagegen durch Ligroin glänzende, weisse Blättchen gefällt, die bei  $110-111^\circ$  schmelzen (B). Beide Modificationen besitzen gleiche Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$ .

Ber. Procente: C 65.41,      H 6.16,      N 13.27.

Gef. für A      »      » 65.17,      » 6.35,      » 13.51.

»      » B      »      » 65.28,      » 6.78,      » —

Die beiden Formen lassen sich ferner in einander überführen, indem man einfach das für die andere Modification charakteristische Lösungsmittel zum Umkrystallisiren verwendet. A wie B zeigen gegen eine Reihe von Reagentien gleiches Verhalten, so gegen conc. Schwefelsäure, conc. Salpetersäure, Kupferacetat (auf beide ohne Wirkung), Essigsäureanhydrid (löst beide). Wir glauben daher, beiden Körpern gleiche Constitution zutheilen zu müssen und betrachten das Hydrazon lediglich als dimorph, je nach dem Lösungsmittel. Stereoisomerie scheint uns wegen des ausserordentlich leichten Ueberganges beider Formen in die andere Modification wenig wahrscheinlich.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 278, 222; diese Berichte 27, 868.

Die Verseifung des Phenylacetylpyrazolindicarbonylsäureesters mit wässriger Natronlauge führt unter Abspaltung der Acetylgruppe zu einer Phenylpyrazolindicarbonylsäure. In der That konnte aus der angesäuerten Flüssigkeit mit Wasserdampf Essigsäure übergetrieben werden (bestimmt als Silbersalz, gef. 64.21 pCt. Ag, statt ber. 64.67) und die resultierende Säure gab in Spritlösung mit Phenylhydrazin kein Hydrazon, sondern trat mit zwei Molekülen der Base unter Bildung eines gewöhnlichen Salzes zusammen, das Fehling'sche Lösung schon in der Kälte sofort reducirte.

Analyse des Phenylhydrazinsalzes. Ber. für  $(C_{11}H_{10}N_2O_4 \cdot 2 C_6H_5N_2)$ .

Procente: C 61.88, H 5.78, N 18.66.

Gef. » » 61.00, » 6.07, » 18.68.

Die so erhaltene Phenylpyrazolindicarbonylsäure, leicht löslich in heissem Wasser, aber nur unter deutlicher Gelbfärbung und Zersetzung, wird durch Versetzen der Aetherlösung mit Ligroin in kleinen blassgelben Wärschen erhalten, die bei längerem Liegen im Vacuum 2 Mol. Krystallwasser verlieren. Schmp.  $159^\circ$  unter völliger Zersetzung; die Säure verfärbt sich aber schon bei längerem Erhitzen auf  $95^\circ$ . Alkalische Permanganatlösung wird schon in der Kälte augenblicklich reducirt. Genau stimmende Analysenresultate konnten bisher nicht erzielt werden.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}N_2O_4 + 2 aq$ .

Procente: aq 13.33.

Gef. » » 13.24, 13.31, 13.14.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}N_2O_4$ .

Procente: C 56.41, H 4.28, N 11.97.

Gef. » » 55.79, » 4.76, » 12.02.

Das Kalksalz, aus der neutralen Ammonsalzlösung erhalten, krystallisirt aus heissem Wasser mit 5 Mol. Krystallwasser, die jedoch nicht direct bestimmt werden konnten; vor Entweichen des Krystallwassers, schon bei  $120^\circ$ , tritt Bräunung der Substanz ein.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_8N_2O_4 Ca + 5 aq$ .

Procente: Ca 11.05.

Gef. » » 11.04, 11.25.

Das neutrale Silbersalz wird aus dem Ammonsalz durch Silbernitrat weiss gefällt, bräunt sich beim Erwärmen und löst sich in Ammoniak.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_8N_2O_4 Ag_2$ .

Procente: Ag 48.21.

Gef. » » 48.05, 48.19.

Beim Erhitzen dieses Silbersalzes im Kohlensäurestrom destillirt ein Phenylpyrazol über, welches aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp.  $228^\circ$  krystallisirt.

Stickstoffbestimmung. Ber. für  $C_9H_8N_2$ .

Procente: N 19.45.

Gef. » » 19.54.

Dieses Phenylpyrazol ist also identisch mit der Base, welche der eine von uns gemeinschaftlich mit H. Dessauer<sup>1)</sup> aus dem Additionsproduct von Diazoessigester und Zimmtester erhalten hat. Auch in letzterem Falle resultirt die Base aus einer Phenylpyrazolindicarbonsäure, welche sich indess von der oben beschriebenen schon durch den Zersetzungspunkt 178° unterscheidet. Die beiden Dicarbonsäuren sind daher wahrscheinlich cis-trans-isomer.

Wie alle nicht am Stickstoff phenylirten Pyrazolinderivate spaltet auch der beschriebene Phenylacetylpyrazolindicarbonester bei höheren Temperaturen den gesammten Stickstoff ab; von 230—242° (25 mm Quecksilberdruck destillirt ein hellgelbes, bald erstarrendes Oel über, das aus Aether in farblosen, stark glänzenden Tafeln vom Schmp. 101° krystallisirt. Der Körper war stickstofffrei; die Analyse ergab jedoch einen grösseren Kohlenstoff- und einen geringeren Wasserstoffgehalt, als dem erwarteten Phenylacetyltrimethylenedicarbonsäureester zukommt. Ueber die Constitution dieser Substanz soll einstweilen keine Vermuthung geäußert werden.

Bemerket sei noch, dass die vorstehend beschriebene Reaction des Benzalacetessigesters weniger mit der Anhydridformel von Claisen<sup>2)</sup>, sondern vielmehr wegen der völligen Analogie zu den ungesättigten Säureestern bestens mit der Constitution eines  $\alpha$ -Acetylzimmtsäureesters übereinstimmt.

#### 54. Ossian Aschan: Berichtigung.

(Eingegangen am 5. Februar.)

Durch eine unliebsame Verwechslung wurde neulich<sup>3)</sup> angegeben, dass das Baryumsalz der von mir dargestellten *i*-Camphoronsäure in Wasser leicht löslich wäre. Dies ist nicht der Fall; dieses Salz bildet nämlich, wie die Baryumsalze der activen Camphoronsäuren, eine in heissem Wasser schwierig lösliche, pulverförmige Fällung. Die a. a. O. angegebenen Eigenschaften kommen nicht dem Baryumsalze, sondern dem Calciumsalze der *i*-Camphoronsäure zu, welches im Gegensatz zu den nämlichen Salzen der activen Componenten sowohl in kaltem wie heissem Wasser leicht löslich ist.

Aus dem Mitgetheilten geht zugleich ohne Weiteres hervor, dass die *i*-Camphoronsäure mit der Isocamphoronsäure von Thiel<sup>4)</sup>, welche ein lösliches Baryumsalz bildet, nicht identisch sein kann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 260; 27, 3247.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 652 Anm.; 25, 1777.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 19.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 326.

## 55. Eug. Bamberger: Ueber Diazoester.

[XVI. Mittheilung über Diazokörper.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

In der Erwartung, durch das Studium der bisher noch unbekanntem Diazoester  $\text{Alph. N:N.OAlk}$  weitere Aufschlüsse über die Natur der Diazoverbindungen zu erhalten, habe ich die Darstellung dieser Körperklasse schon vor längerer Zeit in Angriff genommen<sup>1)</sup>. In Folge mehrfacher Unterbrechungen konnte die Untersuchung indess erst jetzt zum Abschluss gebracht werden; sie hat durch die inzwischen veröffentlichten Speculationen Hantzsch's an Interesse gewonnen, da sie als Prüfstein für die Richtigkeit derselben gelten kann<sup>2)</sup>.

Nach Hantzsch sollten Diazoester befähigt sein, in Form von zwei, den »Syn«- und »Anti«diazohydraten sterisch entsprechenden Raumisomeren aufzutreten — gerade so, wie zwei geometrisch isomere Oximester aus den Syn- resp. Antioximen erhalten werden können:



Meine bisherigen Untersuchungen zeigen nun, dass die Thatsachen den Forderungen der sterischen Hypothese keineswegs entsprechen; der in der Abhandlung »über die Stereochemie der Diazoverbindungen« von Hantzsch mit so liebevoller Ausführlichkeit geschilderte »Parallelismus« zwischen Oximen und Diazoverbindungen hat sich in Wirklichkeit nicht zu erkennen gegeben. Die verschiedenen Diazoester, welche ich unter Händen gehabt habe, verhielten sich alle übereinstimmend und zwar alle wie normale (»Syn«)-Diazoverbindungen: für die Existenz isomerer (»Anti«)-Ester liessen sich in keinem Falle Andeutungen auffinden. Diese normal sich verhaltenden Diazoester entstanden — gleichviel ob man die gewöhnlichen oder die Isodiazosilbersalze der Alkylierung unterwarf.

Bei Zugrundelegung meiner Ansichten über die Natur der Isodiazoverbindungen war ein solches Resultat vorauszusehen.

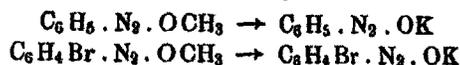
Alle bisher dargestellten Diazoester sind mehr oder minder explosiv; alle zersetzen sich spontan — die einen schneller, die andern

<sup>1)</sup> Im Sommer 1893 gemeinschaftlich mit Hrn. Köttschet. Inzwischen ist der *p*-Nitrodiazobenzolester als erster, rein dargestellter Diazoester durch v. Pechmann beschrieben worden (diese Berichte 27, 672). Etwa gleichzeitig theilte ich in einer kurzen Notiz mit, dass aus Isodiazobenzolsilber und Jodmethyl eine Substanz entsteht, welche ihren Reactionen nach Diazobenzolmethylester ist (diese Berichte 27, 917).

<sup>2)</sup> In dem Sinne, dass die letztere zwar nicht ausgeschlossen, aber doch sehr unwahrscheinlich gemacht wird.

langsamer — schon bei gewöhnlicher Temperatur; alle erzeugen mit aromatischen Basen und Phenolen auch bei Gegenwart überschüssigen Alkalis momentan Azofarbstoffe, welche identisch sind mit den aus den entsprechenden, normalen (*o*-Syn $\leftarrow$ )-Diazosalzen entstehenden; alle werden ausserordentlich leicht verseift — z. B. durch wässrige resp. wässrig-alkoholische Alkalien in kurzer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur. Man kann sich durch Farbreactionen überzeugen, dass sogar einige Minuten andauerndes Schütteln mit Wasser genügt, um eine merkbare Menge des Diazoesters zu entalkylieren.

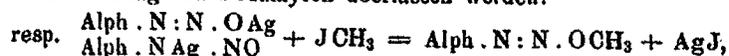
Die Producte alkalischer Verseifung sind normale Diazosalze, z. B.:



wofern nicht die Natur der letzteren zur Folge hat, dass sie im Moment des Entstehens eine Umlagerung erfahren. Das ist bei denjenigen Diazoäthern der Fall, welche stark saure Alphyle enthalten; daher werden aus *o*- und *p*-Nitrodiazobenzolestern und ebenso aus *p*-Nitro-*o*-Methyldiazobenzolester die betreffenden Isodiazoverbindungen erhalten.

Durch heisse Mineralsäuren werden alle nach Art der Diazosalze zerlegt.

Die Diazoester entstehen, wenn normale oder Isodiazosilbersalze der Einwirkung von Jodalkylen überlassen werden:



indessen ist der thatsächlich stattfindende Umsatz complicirter, als diese Gleichung zum Ausdruck bringt. Dies gilt namentlich für die normalen Silbersalze<sup>1)</sup>; hier wurden in der Regel neben den Diazoestern — und bisweilen diesen der Menge nach sogar weit überlegen — jodhaltige Substanzen erhalten: neben Diazobenzolmethylester Monojodbenzol, neben *p*-Bromdiazobenzolester *p*-Bromjodbenzol, neben  $\beta$ -Diazonaphthalinmethylester  $\beta$ -Jodnaphthalin. Wenn der betreffende Diazoester die Reinigungsversuche nicht durch sein Krystallisationsvermögen erleichtert, dürfte es unter solchen Umständen kaum möglich sein, denselben in chemisch reinem Zustand zu isoliren; man muss dann auf die Analyse verzichten und die Natur des Productes durch geeignete Umsatzreactionen feststellen. Ich kann für diese Fälle

<sup>1)</sup> Ich glaube, dass die gerade bei diesen Salzen bemerkbare Complication zum Theil darauf zurückzuführen ist, dass sie nicht völlig rein darstellbar sind. Uebrigens ist es mir trotz öfter wiederholter Versuche auch nicht gelungen, nach Schraube's und Schmidt's Angaben ganz reines, d. h. vom Isosalz freies Diazobenzolkalium herzustellen. Es wäre sehr dankenswerth, wenn diese Forscher ihre diesbezüglichen Angaben noch etwas genauer präcisiren würden.

selbstredend die Möglichkeit nicht bestreiten, dass neben den normalen auch isomere Ester gebildet worden sind, obwohl ich Andeutungen dafür — ich wiederhole es — nicht habe auffinden können. Mit um so grösserer Sorgfalt studirte ich die Wechselwirkung zwischen Jodmethyl einerseits und normalem resp. Iso-*p*-Nitrodiazobenzolsilber andererseits, denn hier hat man es mit gut krystallisirenden und leicht rein zu erhaltenden Substanzen zu thun; allein auch bei gründlicher systematischer Aufarbeitung der Reaktionsmasse, welche ein Uebersehen von Nebenproducten — wie ich glaube — ausschloss, konnte in beiden Fällen einzig und allein der nach Art einer normalen Diazoverbindung reagirende Ester v. Pechmann's  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OCH}_3$  beobachtet werden.

*Diazobenzolmethylester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OCH}_3$ ,*

entsteht aus Isodiazobenzolsilber und Jodmethyl, stets begleitet von mehr oder minder grossen Mengen Jodbenzol. Je reiner das Silbersalz, um so mehr treten die Nebenreactionen zurück, ohne dass sich dieselben indess gänzlich ausschliessen lassen. Derselbe Ester entsteht auch aus normalem Diazobenzolsilber.

Es ist durchaus nöthig, das zur Darstellung dienende Isodiazobenzolkalium recht sorgfältig durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Zusatz von Aether zu reinigen; die so erhaltenen perlmutterglänzenden Blättchen geben eine fast schneeweisse Silberverbindung:

20 g Isodiazobenzolkalium werden in 150 g Wasser gelöst und mit 19 g Silbernitrat in 50 g Wasser versetzt; die sofort ausfallenden voluminösen Flocken werden bis zum Verschwinden der Isodiazoreaction mit Wasser, dann mit Alkohol und zum Schluss mit Aether gewaschen. Getrocknet bilden sie ein weisses, bei Lichtabschluss beliebig lange haltbares Pulver, welches beim Erhitzen — wenn auch weniger heftig wie das Normalsalz — explodirt. Dass es von letzterem verschieden und thatsächlich ein Isodiazokörper ist, geht auch daraus hervor, dass es in verdünnt ammoniakalischer Lösung auf Zusatz von alkalischem R-Salz farblos bleibt, nach dem Ansäuern aber und Wiederalkalisiren tiefroth wird. Das normale Diazobenzolsilber (s. unten) kuppelt unter diesen Umständen augenblicklich direct.

10 g dieses Salzes wurden mit 10 g Jodmethyl und 30 g Aether<sup>1)</sup> 4—6 Stunden bei sehr niedriger Temperatur (—5° bis —10°) unter Lichtabschluss digerirt; nur wenn man von sorgfältig gereinigtem Isokaliumsalz ausging, war die Farbe des entstandenen Jodsilbers rein gelb. Das ätherische Filtrat hinterlässt — im Vacuum in der Kälte verdunstet — den Diazoester als bräunlichgelbes (wenn rein, jede-

<sup>1)</sup> Darunter ist hier und im Folgenden stets natriumtrockner verstanden.

falls farbloses) sehr schnell dunkelndes Oel, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur erheblich flüchtig ist, sich in den üblichen Solventien (ausser Wasser) leicht löst und einen so eigenartigen, penetranten und zugleich betäubenden Geruch besitzt, dass — wer denselben einmal wahrgenommen hat — ihn nicht leicht wieder vergisst; geringe Mengen genügen, um den Arbeitsraum für einige Zeit zu parfümiren.

Eingeathmet erzeugt der Ester ein schmerzhaft brennendes Gefühl im Kopf.

Beim Erhitzen im Röhrchen explodirt er heftig, ebenso bei Zimmertemperatur, wenn man ihn im geschlossenen Gefäss aufbewahrt; 1—1½ ccm detonirten, nachdem sie sich 1 Stunde lang in einem zugschmolzenen Kügelchen befunden hatten, plötzlich unter pistolen-schussartigem Knall. Offenbar beschleunigen die am Entweichen ver-hinderten Zersetzungsproducte den Zerfall.

In lose verschlossenem Gefäss zersetzt sich der Ester im Verlauf von 1—2 Tagen so vollständig, dass die ihm eigenen, intensiven Diazo-reactionen nach dieser Zeit nicht mehr erhalten werden.

Der unter keinen Umständen zu vermeidende, übrigens geringe Gehalt an Jodbenzol (das sich nicht ohne Zerstörung des Haupt-products entfernen lässt) nöthigte, von der Analyse Abstand zu nehmen. Dass die in der Ueberschrift benutzte Formel gleichwohl berechtigt ist, zeigt folgendes Verhalten des Esters:

1. Er wird durch siedende, verdünnte Schwefelsäure (1:5) in Stickstoff, Methylalkohol<sup>1)</sup> und Phenol zerlegt. Letzteres, durch Dampfdestillation gereinigt, wurde ausser durch die bekannten Reac-tionen in Form von Tribromphenol (F. P. 95°) identificirt.

2. Er vereinigt sich mit *p*-Toluidin zu Diazoamidobenzol-*p*-toluol  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ : 4 g Isodiazobenzolsilber, 4 g Jodmethyl und 20 g Aether standen 4 Stunden bei -5 bis -10°. Das Jodsilber-filtrat wurde darauf sofort mit sodahaltigem Eiswasser durchgeschüttelt, durch ein trockenes Filter gegossen und mit 3 g *p*-Toluidin versetzt. Nach etwa sechsstündiger Digestion bei -10° war der betäubende Geruch des Diazoesters verschwunden. Der Rückstand der ätherischen Lösung zeigte — auf Thon gestrichen und 2 bis 3 Mal aus kochendem Petroläther unter Benutzung von Thierkohle umkrystallisirt — den constanten Schmelzpunkt 88.5°<sup>2)</sup> und auch im Uebrigen alle Eigen-schaften des Diazoamidobenzoltoluols.

3. Er erzeugt mit  $\alpha$ -Naphtylamin das bekannte Phenylazo- $\alpha$ -Naph-tylamin. 2.3 g Ester und 2.5 g der Base wirkten 16 Stunden in

<sup>1)</sup> Der Methylalkohol wurde nicht nachgewiesen.

<sup>2)</sup> Noelting, diese Berichte 20, 3005, giebt den Schmelzpunkt zu 85° an. Ich fand auch bei einem nach Noelting dargestellten Präparat — wie bei dem obigen — 88.5°.

ätherischer Lösung bei 0° auf einander. Der Verdunstungsrückstand war nach zweimaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol rein: diamantglänzende, rubinrothe Blättchen vom Schmelzpunkt 123—124°, identisch mit einem aus Diazobenzolnitrat hergestellten Vergleichspräparat.

4. Er kuppelt mit den verschiedensten aromatischen Basen und Phenolen auch bei Gegenwart überschüssigen Alkalis augenblicklich und äusserst intensiv, zeigt also das typische Verhalten einer normalen Diazoverbindung. Zusatz von Alkohol ist dabei nicht einmal erforderlich, obwohl der Ester sich in Wasser nur wenig löst.

5. Durch Alkalien wird er zu normalem Diazobenzolkalium verseift. In Anbetracht der Bedeutung dieses Versuchs für die Natur des Esters wurde das Verseifungsproduct in Form des  $\beta$ -Naphtholfarbstoffs isolirt:

1 g des frisch bereiteten Präparats blieb unter häufigem Schütteln mit 50 g fünfprocentiger, eiskalter Natronlauge bei 0° in Berührung; nach dieser Zeit war das Oel gelöst und der penetrante Estergeruch nahezu völlig verschwunden. Die alkalische Flüssigkeit — wiederholt mit Aether extrahirt, bis dieser keinen kuppelnden Rückstand mehr hinterliess — wurde durch einen Luftstrom von gelöstem Aether befreit und schied nun auf Zusatz von  $\beta$ -Naphthol sofort den Farbstoff ab, welcher aus Alkohol in den bekannten orangerothern Nadeln vom Schmelzpunkt 133° krystallisirte.

Dass der in dem Diazobenzolmethylester stets nachweisbare Jodgehalt auf eine Beimengung von Monojodbenzol zurückzuführen ist, zeigt sich, wenn man den Ester mit heisser verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Sendet man durch die alkalisch gemachte Zersetzungsflüssigkeit einen Dampfstrom, so bleibt das Hauptproduct — Phenol — zurück, während das Jodbenzol sich verflüchtigt. Dasselbe wurde durch Eintragen in eiskalte, concentrirteste Salpetersäure<sup>1)</sup> in *p*-Jodnitrobenzol übergeführt, welches aus erkaltendem Alkohol in gelblich weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 171° krystallisirte — in jeder Beziehung übereinstimmend mit einem aus käuflichem Jodbenzol vergleichshalber hergestelltem Präparat.

Die Methylierung von normalem Diazobenzolsilber verläuft im Wesentlichen übereinstimmend mit der des Isosilbersalzes, nur dass der durch die Gleichung:



ausgedrückte Process in diesem Fall zur Nebenreaction herabsinkt, während die Bildung von Monojodbenzol und anderer, unten zu erwähnender Producte weitaus in den Vordergrund tritt.

<sup>1)</sup> Wie sie neuerdings durch Valentiner und Schwarz in den Handel gebracht wird.

20 g Anilin werden mit 16 g Natriumnitrit und 52 g ( $2\frac{1}{2}$  Mol.) 65procentiger Salpetersäure diazotirt. Die mit Eisstückchen versehene Lösung wurde darauf mit so viel Natronlauge von titrimetrisch bestimmtem Gehalt versetzt, dass die Menge derselben den  $2\frac{1}{2}$  Molekülen Salpetersäure entsprach, von einigen Flocken abfiltrirt und mit 36.5 g Silbernitrat, gelöst in 100 g Wasser, gefällt. Der sofort ausfallende, aufzugs fleischfarbige, bald bellgrau werdende Niederschlag von Diazobenzolsilber wurde sofort abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen, ohne dass es gelungen wäre, ein Filtrat zu erhalten, welches mit R-Salz keine Diazoreaction mehr gab; dieselbe war vielmehr nach Verbrauch mehrerer Liter Eiswasser gerade so intensiv wie am Anfang. Die Löslichkeit des Silbersalzes in Wasser (?) dürfte kaum an dieser Erscheinung Schuld sein, denn der Silbergehalt des Waschwassers war — wenn auch deutlich nachweisbar — ziemlich schwach gegenüber der Intensität der Diazoreaction <sup>1)</sup>. Nach dem Auswaschen mit Alkohol (wobei schwache Gasentwicklung bemerkbar ist) und mit Aether wurde das Silbersalz 18 Stunden lang bei 0° mit 200 g Aether und 30 g Jodmethyl im Dunkeln in Berührung gelassen und zwar in einem mit Chlorkalciumverschluss versehenen, offenen Kolben, da die Reaction unter Gasentwicklung verläuft. Die Farbe der Silberverbindung ist am Schluss nicht gelb, sondern grauschwarz. Das ätherische Filtrat enthält als Hauptproduct Monojodbenzol, daneben Diazobenzolmethylester — aber in nur geringer Menge —, ferner ein sehr leicht flüchtiges Oel, dessen Natur unaufgeklärt blieb und Spuren von basischen Substanzen. Das erwähnte Oel konnte durch wiederholte Destillation mit Aetherdampf abgetrennt werden. Das Filtrat vom Silberniederschlag wurde auf dem Wasserbad vom Lösungsmittel befreit, welches einen grossen Theil jenes Liquidums mit sich führt; das ätherische Condensat — abermaliger Destillation, diesmal unter Benutzung einer langen Glasperlencolonne unterworfen — hinterlässt das leichtflüchtige Oel, während der übergehende Aether — auf den ursprünglichen Rückstand gegossen und von diesem wiederum abdestillirt — neue Quantitäten des erwähnten Reactionsproducts dampfförmig fortführt. Diese Operationen wurden so oft wiederholt, bis der Aether bei der Colonnendestillation keinen Rückstand mehr hinterliess.

Auf solche Weise gelang es, durch Verarbeitung von 100 g Anilin etwa 8 g eines farblosen, leicht beweglichen, etwas stechend und zu-

<sup>1)</sup> Trocknes Diazobenzolsilber, das mehrere Wochen aufbewahrt worden war, gab an Wasser keine Substanz mehr ab, welche mit alkalischem R-Salz kuppelte. Es scheint, als enthielte das frisch gefällte Silbersalz eine Beimengung, welche durch das Waschwasser unter Abspaltung von Diazobenzol zerlegt wird und welche sich bei längerem Aufbewahren in trockenem Zustand allmählich von selbst zersetzt.

gleich erfrischend riechenden Oeles zu isoliren. Dasselbe ist in Alkohol, Aether etc. sehr leicht, in Wasser kaum löslich, specifisch leichter wie dieses, giebt mit eisessigsauerm  $\alpha$ -Naphtylamin keine Färbung, wird durch heisse Mineralsäuren nicht erkennbar verändert und erzeugt, mit Alkalien erwärmt, eine gelbe Färbung und einen eigenartig betäubenden Geruch, ähnlich dem, welchen unter gleichen Bedingungen Acetaldehyd hervorruft. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung<sup>1)</sup>.

Weder mit Phenylhydrazin noch mit Bisulfidlösung reagirt es in bemerkbarer Weise.

Es wurde durch Destillation in drei Fractionen zerlegt:

1. 70—77°      2. 77—95°      3. 95—120°,

von welchen die mittlere 3—4 g, Vor- und Nachlauf zusammen etwa ebensoviel betragen. Hr. Kötchet analysirte die zweite Fraction mit folgendem Resultat:

C = 60.72 — 61.07    H = 9.34 — 8.66    N = 12.12 — 11.27.

Diese Zahlen haben lediglich die Bedeutung ungefährender Orientirung, da nicht die geringste Garantie für die Reinheit des analysirten Präparats gegeben war. Dieselben sind gleichwohl angeführt, weil sie künftigen Experimentatoren von Nutzen sein können<sup>2)</sup>.

Das Hauptproduct der Einwirkung von Jodmethyl auf Diazobenzolsilber — Monojodbenzol — findet sich im ätherischen Rückstand des Silber- resp. Jodsilberfiltrats. Der ursprünglich ausserdem noch darin vorhandene und an seinen Farbreactionen leicht erkennbare Diazobenzolmethylester ist durch die oben geschilderte, des öfteren wiederholte Aetherdestillation zerstört worden. Das Jodbenzol ist in so reichlicher Menge vorhanden, dass es unschwer auf dem Wege fractionirter Destillation in reinem Zustand abgeschieden werden kann. Es sott constant bei 184° (717 mm) und lieferte Hrn. Kötchet bei der Analyse folgende Zahl:

Analyse: Ber. für  $C_6H_5J$ .

Ber. Procente: J 62.25.

Gef.    »    » 62.34.

In eiskalte, sehr concentrirte Salpetersäure eingetragen, erstarrte es augenblicklich zu einem Brei von *p*-Nitrojodbenzol, welches nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol bei 171° constant

<sup>1)</sup> Vielleicht kommt diese Eigenschaft einer Beimengung zu.

<sup>2)</sup> Die Wechselwirkung zwischen Diazobenzolsilber und Jodmethyl verläuft thatsächlich noch viel complicirter als es aus dem Text ersichtlich ist. Ich habe aber von der Beschreibung der Einzelheiten abgesehen, weil es nicht möglich war, über die Natur der verschiedenen (in geringer Menge entstehenden) Substanzen in's Klare zu kommen. Näheres in der Dissertation von H. Kötchet.

schmolz. Dieselbe Verbindung konnte in reichlicher Menge aus dem neben Jodbenzol aufgefangenen Vor- und Nachlauf dargestellt werden, so dass auch diese Fractionen zum grössten Theil aus Monojodbenzol bestehen dürften.

Da sich der Methylester des Diazobenzols unter den Producten der Einwirkung von Jodmethyl auf Diazobenzolsilber nur in sehr geringer Menge vorfand, wurde der Versuch in der Weise wiederholt, dass 10 g des Salzes mit 40 g Aether und 10 g Jodmethyl nur 4—5 Stunden bei 0° in Berührung blieben; die Ausbeute schien nun in der That reichlicher, aber noch immer stark zurücktretend gegenüber derjenigen an Monojodbenzol. Die Gegenwart von normalem Diazobenzolester in dem gelbbrannen öligen Residuam erkannte man an dem oben erwähnten, äusserst charakteristischen und intensiven Geruch, an den typischen Farbreactionen, welche sämmtlich genau so und unter gleichen Umständen auftreten wie bei dem aus Isodiazobenzolsilber dargestellten Präparat, endlich an der Wirkung heisser, verdünnter Schwefelsäure, welche unter Stickstoffentwicklung Phenol erzeugte. In Folge allzureichlicher Verdünnung mit Jodbenzol waren die explosiven Eigenschaften des Diazobenzolmethylesters verdeckt.

Letzteres war übrigens auch bei dem aus Isosilbersalz hergestellten Product der Fall, wenn das als Ausgangsmaterial benutzte Isodiazobenzolkalium nicht aufs Sorgfältigste durch wiederholte Behandlung mit Alkohol und Aether gereinigt worden war; in solchen Fällen waren ausser beträchtlichen Mengen von Jodbenzol auch der bereits erwähnte flüchtige Körper und geringe Mengen basischer Producte — wahrscheinlich Anilin und Monomethylanilin — nachweisbar. Das Anilin konnte in wenigstens annähernd reinem Zustand als Benzolsulfanilid (Schmelzpunkt 105—107° statt 110°) isolirt werden.

In beiden Fällen — sowohl wenn man normales als Isodiazobenzolsilber methylirt — scheint sich auch Methylphenylnitrosamin,  $C_6H_5 \cdot NCH_3 \cdot NO$ , zu bilden, allein so wenig, dass seine Gegenwart nicht mit Sicherheit behauptet werden kann.

Unter allen Umständen macht sich die Complication des Reactionsverlaufs beim Diazobenzolsilber in viel höherem Maasse geltend als beim isomeren (vergl. die Einleitung).

*p*-Bromdiazobenzolmethylester,  $Br \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot OCH_3$ .

*p*-Bromisodiazobenzolsilber,  $Br \cdot C_6H_4 \cdot NAg \cdot NO$  — aus dem Isokaliumsalz<sup>1)</sup> als weisser voluminöser Niederschlag zu erhalten — löst sich in verdünntem heissem Ammoniak auf, um beim Erkalten

<sup>1)</sup> Die Darstellung wird bei anderer Gelegenheit mitgetheilt werden. Das Silbersalz erwies sich — in verdünnt ammoniakalischer Lösung mit R-Salz, Naphtol etc. geprüft — als Glied der Isoreihe.

in weissen seidglänzenden Nadeln auszukristallisiren. Hr. Dr. Böcking analysirte die im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz mit folgendem Resultat:

Analyse: Ber. für  $C_6H_4BrN_2OAg$ .

Procente: C 23.37, H 1.30, Ag 35.04.

Gef. » » 23.32, » 1.43, » 34.02.

12 g wurden etwa einen Tag im Dunkeln der Einwirkung von 7 g Jodmethyl und 60 ccm Aether bei 0° überlassen. Das im Vacuum verdunstende Aetherfiltrat hinterliess ein bräunliches Oel — ein Gemenge des in der Ueberschrift bezeichneten Esters mit geringen Quantitäten *p*-Bromjodbenzol. Letzteres lässt sich nach Zerstörung des Diazoesters (z. B. durch kochende verdünnte Schwefelsäure) in reinem Zustande isoliren (s. unten).

Parabromdiazobenzolester ist dem nichtbromirten Analogon äusserst ähnlich: ebenfalls ein in Wasser kaum, in den organischen Solventien leicht lösliches Oel, von demselben penetranten und betäubenden, aber in Folge geringerer Flüchtigkeit nicht so intensiven Geruch, ebenfalls beim Erhitzen — wenn auch weniger heftig — explodirend, mit den verschiedensten Basen und Phenolen auch bei Gegenwart überschüssigen Alkalis nach Art einer normalen Diazo-Verbindung sofort Azofarbstoffe liefernd etc. etc.

Da die Beimengung von *p*-Bromjodbenzol auf keine Weise ohne Gefährdung des Diazoesters entfernt werden kann, so wurde auf eine Analyse verzichtet und die Natur der Substanz aus ihrem Verhalten erschlossen:

1. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, verwandelt sie sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung in *p*-Bromphenol, welches erst durch Dampfdestillation, dann durch Krystallisation aus Petroläther gereinigt wurde und sich identisch zeigte mit einem aus käuflichem *p*-Bromanilin durch Diazotirung hergestellten Präparat.

2. Die ätherische Lösung — zur Entfernung etwa anwesender salpetriger Säure mit sodahaltigem Eiswasser durchgeschüttelt — scheidet auf Zusatz von  $\alpha$ -Naphthol bei einigem Stehen in der Kälte das bekannte *p*-Bromphenylazo- $\alpha$ -naphthol,  $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ , ab, welches nach zweimaliger Krystallisation aus kochendem Benzol constant bei 195° schmolz.

3. In Benzollösung bei Zimmertemperatur der Einwirkung von *p*-Bromanilin überlassen, wird der Ester in das bekannte Diazoamid-*p*-Brombenzol  $Br \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$  übergeführt, welches nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Benzol-Ligroin den constanten Schmelzpunkt 145° zeigte. Ein aus 2 Molekülen *p*-Bromanilin und 1 Molekül Amylnitrit in ätherischer Lösung hergestelltes Controlpräparat war mit dem aus dem Ester erhaltenen identisch.

4. Alkalien verseifen zu normalem *p*-Bromdiazobenzolsalz. Einige Tropfen des Diazoesters wurden mit abgekühlter halbprocentiger Natronlauge unter Zusatz von Eisstückchen 4—5 Minuten durchgeschüttelt, durch ein genässtes Filter gegossen und durch wiederholtes Ausäthern von etwa unverändertem Oel befreit; die alkalische Lösung zeigte alsdann die charakteristischen Farbreactionen des *p*-bromirten Diazobenzolsalzes; gleichzeitige Anwesenheit von Isosalz war nicht zu constatiren <sup>1)</sup>.

Derselbe Erfolg wird durch (etwa 10 Minuten andauerndes) Schütteln des Esters mit Eiswasser, dem einige Eisstückchen zugefügt sind, erzielt; bei gleicher Anarbeitung wie oben sind auch hier lediglich normale Diazoactionen zu beobachten.

Um die Gegenwart von *p*-Bromjodbenzol im *p*-Bromdiazobenzolmethylester nachzuweisen, kocht man denselben einige Zeit unter Rückflusskühlung mit verdünnter Schwefelsäure und sendet dann nach vorangegangener Alkalisierung (welche den Zweck hat, das gebildete *p*-Bromphenol zurückzuhalten) einen Dampfstrom durch die Flüssigkeit; *p*-Bromjodbenzol sondert sich in dem milchigen Destillat in glänzenden, breiten, etwas süßlich riechenden Täfelchen auf der Oberfläche ab und kann durch Krystallisation aus heissem Ligroin gereinigt werden; es erwies sich mit einem aus *p*-Bromanilin hergestellten Controlpräparat identisch.

Auch hier gilt, was bereits in Bezug auf die Alkylierung von Isodiazobenzolsilber bemerkt wurde: je reiner das der Methylierung unterworfenen Salz ist, desto weniger ist der Diazoester von Nebenproducten begleitet. Als anfänglich ein nicht durch Krystallisation aus Ammoniak gereinigtes Präparat der Umsetzung mit Jodmethyl unterworfen wurde, fand sich neben dem normalen Reactionsproduct so viel *p*-Bromjodbenzol vor, dass dasselbe aus dem ätherischen Rückstande freiwillig anskrySTALLISIRTE.

Die Einwirkung von Methyljodid auf normales *p*-Bromdiazobenzolsilber führt ebenfalls zur Bildung von *p*-Bromdiazobenzolmethylester, oder vorsichtiger ausgedrückt (denn es handelt sich um ölige Substanzen) zur Bildung eines Körpers, welcher keine Unterschiede gegenüber dem eben erwähnten zeigte (die entsprechende Bemerkung gilt auch für den Diazoester aus normalem Diazobenzolsilber). Gleichzeitig entsteht *p*-Bromjodbenzol, welches unter allen Umständen weitaus überwiegend ist. Man ging von reinem krystallisirten *p*-Brom-

<sup>1)</sup> D. h. die Kupplungsfarbe war nach dem Ansäuern und Wiederalkalilisiren nicht merkbar intensiver als vorher. Derartige Versuche werden natürlich stets so angestellt, dass die Lösung halbirt wird und der auf Isosalz zu prüfende Theil mit dem andern, entsprechend unter Zusatz von etwas Alkali verdünnten, verglichen wird.

diazobenzolnitrat aus, das zweckmässig folgendermaassen bereitet wird:

5 g Bromanilin werden mit 12 g Salpetersäure von 62 pCt. gut verrieben und unter äusserer Eiskühlung mit einer Lösung von 4 g Amylnitrit in 10 g absol. Alkohol langsam diazotirt. Nach 20 Min. fügt man noch etwa 5 ccm Alkohol hinzu und bringt das Diazosalz mittels Aether in Form weisser glänzender Nadeln zur Abscheidung.

5 g derselben wurden in Wasser gelöst, mit 3.45 g Silbernitrat und darauf mit der berechneten Menge (405 ccm)  $\frac{1}{10}$  normaler Sodaauslösung vorsichtig unter Rühren und Eiskühlung versetzt; das als schwach gelb gefärbter Niederschlag ausfallende Silbersalz erwies sich — unter gleichen Umständen wie das Isomere mittels R-Salz geprüft — als normales. Es wurde in oben beschriebener Weise 10 Stunden lang der Einwirkung von Jodmethyl überlassen.

Der *p*-Bromdiazobenzolmethylester trat stets — der Versuch wurde des öfteren wiederholt — so sehr gegen das *p*-Bromjodbenzol zurück, dass man sich damit begnügen musste, den sehr charakteristischen Geruch (s. oben), die beim Erwärmen mit Säuren auftretende Stickstoffentwicklung und die intensiven Farbreactionen zu constatiren, welche die verschiedensten aromatischen Basen und Phenole auch bei Gegenwart von überschüssigem Alkali augenblicklich hervorrufen.

*β*-Diazonaphthalinmethylester <sup>1)</sup>,  $C_{10}H_7.N_2.OCH_3$

entsteht, wenn (5 g) *β*-Isodiazonaphthalinsilber <sup>2)</sup> mit der äquivalenten Menge Jodmethyl und (20 g) Aether etwa 12 Std. unter Eiskühlung behandelt werden; er hinterbleibt als äusserst zersetzliches, beim Erhitzen verpuffendes Oel, welches sich schon bei gewöhnlicher Temperatur im Verlauf weniger Stunden vollständig unter Gasentwicklung und unter Hinterlassung poröser, blasig aufgeblähter Kohle zersetzt. Diese Erscheinung beobachtete man bisweilen schon im Verlauf einer halben Stunde.

Der Ester zeigt in jeder Beziehung den Charakter normaler Diazoverbindungen: er zersetzt sich, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, unter Bildung von Stickstoff und *β*-Naphthol und kuppelt mit aromatischen Basen und Phenolen auch bei Anwesenheit überschüssigen Alkalis momentan und sehr intensiv. Bei der Zerlegung mit Säuren beobachtet man, dass auch dieser Diazoester mit jodhaltigen Nebenproducten verunreinigt ist: sendet man durch die alkalisch gemachte Zersetzungsflüssigkeit einen Dampfstrom, so hinterbleibt das *β*-Naphthol neben viel Harz im Rückstand, während sich *β*-Jodnaphthalin verflüchtigt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von Hrn. Dr. Böcking.

<sup>2)</sup> Näheres über *β*-Isodiazonaphthalin wird später mitgetheilt werden.

bildete letzteres glänzende weisse Blättchen vom constanten Schmelzpunkt 54.5°, welche sich in jeder Beziehung identisch zeigten mit einem von Hrn. Prof. Jacobson freundlichst zur Verfügung gestellten Vergleichspräparat.

Das rückständige  $\beta$ -Naphthol wurde nach dem Ansäuern durch Dampfdestillation etc. gereinigt und durch den Schmelzpunkt (122°), Chloroformreaction u. s. w. identificirt.

*o*-Nitrodiazobenzolmethylester,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OCH}_3$ .

3 g fein gepulvertes *o*-Nitroanilin werden mit etwas Wasser angerieben und mit 7 g conc. Salzsäure (3 Mol.) und der nöthigen Nitritmenge diazotirt. Nach 20 Min. wird die (eventuell filtrirte) Lösung in 25 g 60procentiger Natronlauge unter Kühlung eingetragen, wodurch sich das *o*-Nitroisodiazobenzolnatrium sehr schnell in goldgelben, jodbleifähnlichen, glänzenden Blättchen abscheidet; durch Zusatz von pulverisirtem Aetznatron lässt sich die Menge noch vermehren. Aus verdünnter Lösung krystallisirt es erst nach einigem Stehen in igelförmig aussehenden Aggregaten. Es ist in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich und nicht unempfindlich gegen längere Belichtung. Seine Reactionen entsprechen durchaus denjenigen des Nitrosaminroths; das freie, leicht zersetzliche Isodiazohydrat fällt aus der concentrirten Lösung auf Zusatz von Säuren aus. Das Bleisalz bildet eine hellgelbe voluminöse Fällung.

Zur Darstellung des Silbersalzes wird der auf einem Hartfilter möglichst scharf abgesaugte Niederschlag des Natriumsalzes in Alkohol gelöst und mit Aether wieder ausgefällt; die so in Form hell strohgelber, seideglänzender Nadeln abgeschiedene Natriumverbindung liefert ein reines, in gelblich-weissen Flocken sich ausscheidendes Silbersalz, welches von Hrn. Dietrich mit folgendem Ergebniss analysirt wurde:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{AgO}_3$ .

Procente: Ag 39.42.

Gef. » » 39.17.

2 g blieben im Dunkeln mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Jodmethyl unter Verdünnung mit etwa 12 g Aether 24 Stunden unter Eiskühlung in Berührung. Das Jodsilberfiltrat hinterlässt den *o*-Nitrodiazobenzolmethylester als Rückstand der Vacuumverdunstung; er wird durch Lösen in leichtflüchtigem Ligroin, welches ein wenig dunkles Harz ungelöst hinterlässt, gereinigt und bleibt als gelbes, schnell sich bräunendes Oel zurück, das sich als jodfrei erwies und Hrn. Dietrich folgende Zahlen lieferte:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$ .

Procente: N 23.20.

Gef. » » 23.20.

Der Ester explodirt beim Erhitzen mit lautem Knall und — wenn er in geschlossenen Gefässen aufbewahrt wird — unter Umständen auch schon bei gewöhnlicher Temperatur <sup>1)</sup>; er zersetzt sich im offenen Gefäss allmählich von selbst unter Verharzung, so dass ein 5—6 Tage altes Präparat keine Diazoreaction mehr giebt.

Mit aromatischen Basen und (auch alkalischen) Phenollösungen färbt er sich momentan und äusserst intensiv — durchaus wie ein normaler Diazokörper; verreibt man ihn mit alkalischer  $\beta$ -Naphthol-lösung, so scheidet sich der betreffende Azofarbstoff als bald in reichlicher Menge ab.

Anilin verwandelt den Ester unter reichlicher Harzbildung in das (noch unbekannt) *o*-Nitrodiazoamidobenzol  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ ; 2 g, in 20 g Aether gelöst, wurden der Einwirkung von 1 g Anilin 12 Stunden bei Zimmertemperatur überlassen; da das im Vacuum verdunstende Aetherfiltrat einen mit alkalischem R-Salz noch stark kuppelnden Rückstand hinterliess, setzte man die Digestion nach Hinzufügung neuer Mengen Anilin noch 6 Stunden fort. Die ätherische Lösung, die auch jetzt noch deutliche Diazoreaction zeigte, wurde zur Beseitigung überschüssigen Anilins schnell mit eiskalter, sehr verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt und im luftleeren Raum verdunstet; sie hinterliess die Diazoamidoverbindung als braune, schmierige, mit sehr viel Harz durchsetzte Masse. Durch Aufnehmen in Benzol und Abscheidung des Harzes mit Ligroin und oftmalige Wiederholung dieser Prozedur, welcher schliesslich ein zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle folgte, konnte das reichlich vorhandene Harz beseitigt werden.

*o*-Nitrodiazoamidobenzol krystallisirt in glänzenden, derben, orangegelben Nadeln mit metallischem Oberflächenschimmer vom Schmelzpunkt  $104.5^\circ$  bis  $105^\circ$ , welche sich in Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig leicht, schwieriger in kaltem Alkohol lösen und mit eisessigsäurem  $\alpha$ -Naptylamin sofort (in der Kälte) eine carmoisinrothe Kuppelungsfarbe liefern.

Die nämliche Verbindung entsteht augenblicklich, wenn man eine *o*-Nitrodiazobenzollösung (aus 2 g Nitranilin) mit Anilin (1.3 g) und Natriumacetat (10 g) vermischt <sup>2)</sup>; die Reinigung bietet in diesem Falle keine Schwierigkeiten.

<sup>1)</sup> Einige ccm, zum Zweck der Analyse in einem zugeschmolzenen Glas-kügelchen 24 Stunden aufbewahrt, explodirten sehr heftig, als man das Röhrchen berührte.

<sup>2)</sup> Zur Darstellung reinen krystallisirten *o*-Nitrodiazobenzolnitrats empfehle ich folgende Vorschrift: 2 g Nitranilin werden mit 4 g 62 procentiger Salpetersäure (= 3 Mol.) und 2.5 g Amylnitrit, gelöst in 5 g absolutem Alkohol, bei  $0^\circ$  diazotirt. Die ev. filtrirte Lösung wird durch Aether gefällt, nachdem zuvor noch 20—30 ccm Alkohol hinzugefügt sind. Das Diazonitrat scheidet sich in

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

Procente: N 23.14.

Gef. » » 23.20. 23.23.

Da *o*-Nitrodiazobenzol — ähnlich wie die Paraverbindung<sup>1)</sup> — auch durch die schwächsten alkalischen Agentien äusserst schnell isomerisirt wird, so liefert der Diazoester bei der Verseifung, selbst wenn dieselbe durch viertelstündiges Schütteln mit 0.009 proc. Ammoniak bei 5° bewirkt wird, das Isodiazosalz; auch hier wurde (siehe oben) die wässrig-ammoniakalische Lösung durch wiederholtes Ausäthern zunächst von etwa gelöstem Ester befreit.

Wasser allein (welches sorgfältig von Kohlensäure befreit war) vermag unter gleichen Bedingungen wie oben den *o*-Nitrodiazoester ebenfalls zum Nitrosamin zu verseifen; in diesem Falle wird mit alkalischem R-Salz auch direct eine schwache, aber immerhin deutliche Rothfärbung<sup>2)</sup> erhalten. Der Aether, welcher zum Ausschütteln unangegriffenen Esters dient, färbt sich übrigens andauernd schwach gelb; auch ist die Verseifungsflüssigkeit selbst nach oft wiederholtem Ausäthern gelbbraun.

*p*-Nitrodiazobenzolmethylester,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot OCH_3$ .

Dieser zuerst von v. Pechmann aus *p*-Nitroisodiazobenzolsilber dargestellte Körper zeigt, wie ich bereits früher<sup>3)</sup> ausführlich erörtert habe, in jeder Beziehung das Verhalten einer normalen Diazoverbindung. Es handelt sich nur noch darum, festzustellen, ob ein mit ihm identisches Product entsteht, wenn normales *p*-Nitrodiazobenzolsilber der Alkylierung unterworfen wird. Die Frage nach der Identität der aus den isomeren Diazoreihen erhältlichen Ester ist an dem Beispiel des v. Pechmann'schen Körpers noch sicherer zu beantworten, als mittels der oben beschriebenen, weil dieser Ester leicht krystallisirt und unschwer in reinem Zustand erhältlich ist.

gelblich-weissen Nadeln oder Blättchen ab, welche beim Kratzen nicht, wohl aber beim Erhitzen verpuffen. Nachträglicher Zusatz: Trotzdem Vorsicht geboten, vergl. die spätere Fussnote.

Analyse: Ber. für  $C_8H_4(NO_2) \cdot N_2 \cdot NO_2$ .

Procente: N 26.41

Gef. » » 25.91 (von Hrn. Büsdorf).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3414.

<sup>2)</sup> Diese Erscheinung darf nicht als strenger Beweis gelten, dass als primäres Verseifungsproduct normales Diazosalz entsteht, denn auch  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO$  zeigt, einige Zeit mit der (Laboratoriums)luft in Berührung, schwache normale Diazoreaction. Die Luft ist aber bei derartigen Versuchen kaum ganz auszuschliessen.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 3412. Inzwischen sind meine (denen Hantzsch's entgegengesetzte) Resultate durch v. Pechmann und Frobenius (diese Berichte 28, 173) bestätigt worden.

Die Darstellung normalen *p*-Nitrodiazobenzolsilbers erheischt wegen der Gefahr theilweiser Isomerisation gewisse Vorsicht. Als Ausgangsmaterial diente reines *p*-Nitrodiazobenzolnitrat, leicht herstellbar, indem man *p*-Nitrilanilin (10 g) mit 60 proc. Salpetersäure (3 Mol.) anführt und unter Eiskühlung mit Amylnitrit (10 g), gelöst in absolutem Alkohol (15 g), diazotirt. Die nöthigenfalls filtrirte Lösung (etwa ausgeschiedene Krystalle sind durch wenig Wasser wieder in Lösung zu bringen) scheidet das Diazonitrat auf Zusatz von 50 ccm Alkohol und 100 ccm Aether in glänzend-weißen, breiten Nadeln (10 g) ab, welche beim Erhitzen (nicht beim Reiben auf dem Porzellanteller)<sup>1)</sup> verpuffen und sich in trockenem Zustand wochenlang völlig unzersezt aufbewahren lassen; die Angabe Goldschmidt's<sup>2)</sup>, dass es sich schon nach kurzer Zeit gelb färbt, dürfte wohl auf unvollkommene Reinheit seines Präparates zurückzuführen sein.

5 g dieses Salzes (1 Mol.) und 4 g Silbernitrat (1 Mol.) gelöst in 50 g Wasser, werden unter beständiger Eiskühlung tropfenweis und unter fleiszigem Rühren mit einer Lösung von 6,5 g Krystallsoda (1 Mol.) in 500 g Wasser versetzt; der sofort ausfallende eigelbe Niederschlag wird abgesaugt und bis zum Verschwinden der Diazoreaction mit Eiswasser, dann mit Alkohol und zum Schluss mit Aether gewaschen. Er wird möglichst schnell im Vacuum getrocknet und sofort zum Zweck der Methylierung mit Jodmethyl angesetzt; bei längerem Liegen färbt er sich braungelb. Es war unter keinen Umständen zu verhindern, dass sich dem Salze Silbercarbonat beimengte.

Dass hier wirklich ein normales Diazosalz vorliegt, beweist die Rothfärbung, welche mit R-Salz versetztes, 0,017 proc. Ammoniak momentan hervorruft und welche auf Zusatz von Natronlauge in das charakteristische tiefe Violetroth umschlägt; nachweisbare Mengen des Isodiazosilbersalzes sind nicht zugegen, denn der Farbenton erleidet durch Ansäuern und Wiederalkalisiren keine Aenderung. Die isomere Silberverbindung<sup>3)</sup> verhielt sich bei einem unter gleichen Bedingungen angestellten Kupplungsversuch negativ.

3,5 g Nitrodiazobenzolsilber standen mit 10 g Aether und 3,5 g Jodmethyl 3—4 Stunden in schmelzendem Eis; die schwach nach Formaldehyd riechende Lösung hinterliess in der Luftleere verdunstet einen gelben, am Rande dunkler gefärbten, jodfreien Krystallrückstand, welcher roh bei 75—76°, nach einmaliger Krystallisation aus heissem Ligroin (Sdp. 105—140°) constant bei 82° schmolz und sich in

<sup>1)</sup> Nachträglich: Ein furchtbarer Unglücksfall, welcher sich soeben zutrug und über welchen ich sehr bald warnend berichten werde, hat mich nach dreivierteljährlichem Vertrautsein mit diesem Körper eines Andern belehrt.

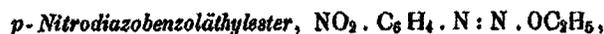
<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 2132.

<sup>3)</sup> Sie ist auch durch hellere, fast weisse Farbe von der normalen unterschieden.

jeder Beziehung mit dem v. Pechmann'schen, aus Isonitrodiazobenzolsilber dargestellten Diazoester identisch erwies. Auch bei systematischer Aufarbeitung der Mutterlauge konnte keine andere Substanz als diese aufgefunden werden. Zum Ueberfluss wurde dieselbe noch mittels Anilin in das Noelting'sche *p*-Nitrodiazoamidobenzol<sup>1)</sup> vom Schmp. 148° übergeführt.

Bei diesem Versuch kommt es sehr auf die Darstellungsmethode des Silbersalzes an; in anderer Weise bereitet, kann es sehr unrein sein und dann Veranlassung zu unwillkommenen Nebenreactionen geben, welche den normalen Veresterungsprocess vollständig überwuchern. Als Beweis diene folgender Versuch:

12 g *p*-Nitrodiazobenzolnitrat, gelöst in 50 g Wasser, wurden mit  $\frac{1}{5}$  Mol. frisch gefälltem Silberoxyd (aus 16 g Silbernitrat) bei Zimmertemperatur in einer Schüttelmaschine 3–4 Stunden durcheinander gearbeitet; das schliesslich sattgelbe Silbersalz abgesaugt und wie oben gewaschen zeigte normale und gar keine Isoraction. Als 10 g derselben mit 30 g Aether und 10 g Jodmethyl 6–7 Std. bei 0° digerirt wurden, war deutliche Gasentwicklung und äusserst intensiver Geruch nach Formaldehyd wahrnehmbar; der braungelbe Rückstand der ätherischen Lösung zeigte starken Jodgehalt. Er bestand zum grössten Theil aus *p*-Jodnitrobenzol, welchem nur geringe Mengen des v. Pechmann'schen Esters beigemischt waren; ersteres konnte durch alternirende Krystallisation aus kochendem Ligroin und Alkohol unschwer in reinem Zustande (Schmp. 171°) abgeschieden werden; der Ester — an seinen charakteristischen Reactionen erkennbar — war dagegen nicht ganz frei von Jodnitrobenzol und aus diesem Grunde nicht von scharfem Schmelzpunkt zu erhalten.



wird unter denselben Bedingungen wie das niedere Homologe mittels Jodäthyl aus dem Isosilbersalz erhalten und krystallisirt aus Aether oder Ligroin bei freiwilliger Verdunstung in silberweissen, perlmutterglänzenden Blättern vom Aussehen des Naphtalins, welche sich bei 24° verflüssigen, sehr zur Uberschmelzung neigen, in den üblichen organischen Solventien (ausser Ligroin) sehr leicht löslich sind und sich genau so verhalten wie der v. Pechmann'sche Methylester, also auch mit alkalischen Phenollösungen momentan Azofarbstoffe liefern. Die Analyse des Hrn. Dietrich ergab:

Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ .

Procente: N 21.54.

Gef. » » 21.45.

<sup>1)</sup> Rasch erhitzt schmilzt es bei 150°. Bei Ueberführung des v. Pechmann'schen Esters in Nitrodiazoamidobenzol entsteht ein rothes Nebenproduct, welches erst durch Krystallisation aus kochendem Benzol beseitigt werden muss.

*o*-Methyl-*p*-Nitrodiazobenzolmethylester<sup>1)</sup>,  $\text{CH}_3 \cdot \overset{(2)}{\text{NO}_2} \cdot \overset{(4)}{\text{C}_6\text{H}_3} \cdot \overset{(1)}{\text{N}:\text{N}} \cdot \text{OCH}_3$ ,

entsteht aus *o*-Methyl-*p*-Nitroisodiazobenzolsilber unter analogen Bedingungen wie der eben abgehandelte Ester. Er krystallisirt aus erkaltendem Ligroin in schwach strohgelben, gruppenweis angeordneten glänzenden Nadeln vom Schmp. 94°, welche sich schon in der Kälte in den üblichen organischen Solventien (ausser Ligroin) leicht auflösen und in jeder Beziehung — genau wie der *p*-Nitrodiazobenzol-ester — das Verhalten einer normalen Diazoverbindung erkennen lassen; die mit alkalischen Phenollösungen momentan zu erhaltenden Färbungen sind ähnlich denen der v. Pechmann'sehen Substanz. Hr. Seitz, welcher die Verbindung darstellte, fand bei ihrer Analyse:

Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ .

Procente: N 21.54.

Gef. » » 21.6.

Der entsprechende Aethylester ist ölig und zeigt gleiches chemisches Verhalten.

In ätherischer Lösung der Einwirkung von Anilin überlassen, verwandelt er sich in *o*-Methyl-*p*-Nitrodiazoamidobenzol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ , welches aus erkaltendem Ligroin oder Alkohol in glänzenden, goldgelben (aus Benzol) resp. orange gelben (aus Alkohol) Nadeln vom Schmp. 122° krystallisirt und mit eisessigsäurem  $\alpha$ -Naphthylamin eine tief orangerothe Farbe giebt, welche beim Erwärmen sofort sehr intensiv wird. Es wurde mit folgendem Ergebniss analysirt:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ .

Procente: N 21.87.

Gef. » » 22.1.

Da diese Diazoamidoverbindung noch nicht bekannt ist, so wurde auch das Einwirkungsproduct aus diazotirtem *p*-Nitro-*o*-toluidin (Schmp. 127°) und essigsäurem Anilin hergestellt und mit dem aus dem Diazoester bereiteten Präparat identisch befunden. Hr. Seitz wird gelegentlich ausführlicher über diesen Körper berichten.

Die Darstellung normalen *o*-Methyl-*p*-Nitrodiazobenzolsilbers ist nicht gelungen. Als eine Lösung von reinem, krystallisirtem Diazonitrat<sup>2)</sup> mit der berechneten Menge Silbersalpeter und darauf mit

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von Hrn. Seitz.

<sup>2)</sup> Vorschrift zur Darstellung: 5 g Nitrotoluidin (Schmp. 127°) werden mit 10 g Salpetersäure (62 pCt.) angerührt und mit 5.5 g Amylnitrit in 20 g absolutem Alkohol unter äusserer Eiskühlung diazotirt. Die klare Lösung, aus welcher sich bisweilen schon freiwillig etwas Diazonitrat ausscheidet, wird mit 30 ccm Alkohol und darauf mit Aether versetzt. Das Diazosalz krystallisirt in schwach strohgelben, breiten, glänzenden Nadeln aus, die bei 97° verpuffen. Stickstoffbestimmung von Hrn. Seitz: N 24.4 (ber. 24.7).

$\frac{1}{10}$  normaler Sodalösung tropfenweis unter Eiskühlung versetzt wurde, erwies sich das fleischfarbig ausfallende Silbersalz grösstentheils als Carbonat, dem nur geringe Mengen der normalen Diazoverbindung  $C_6H_5CH_3 \cdot NO_2 \cdot N:N \cdot OAg$  beigemischt waren. Als bei einer Wiederholung des Versuchs die Soda durch  $\frac{1}{10}$  normale Natronlauge ersetzt wurde, resultirte ein Gemisch von wenig normalem mit viel Isodiazosilbersalz.

Ebensowenig konnte die gesuchte Verbindung durch Schütteln des Diazonitrats mit Silberoxyd erhalten werden. Das (stets dunkelbraune) Reactionsproduct gab intensive Isodiazoreaction. —

Bezüglich der Constitution der normalen Diazokörper wiederhole ich meine kürzlich <sup>1)</sup> ausgesprochene Ansicht heute mit noch grösserer Bestimmtheit: dass nämlich in den Diazosalzen das mit dem negativen Ion verbundene Stickstoffatom fünfwerthig functionirt. Man kennt meines Wissens keine salzartige Stickstoffverbindung, in welcher dieses Element als dreiwerthiges mit einem negativen Complex (Cl,  $NO_3$  etc.) verbunden wäre; seine Fähigkeit zur Bildung metallähnlicher (Ammonium-) Radicale scheint also erst mit der Pentavalenz in Wirksamkeit zu treten. Die übliche Diazobenzolchloridformel  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot Cl$  steht daher mit der Erfahrung im Widerspruch. Für die (nicht ionisirbaren) Diazoester, Diazoamido- und Azokörper, ebenso für die Isodiazoverbindungen und das Fischer'sche Diazosulfonat liegt natürlich keine Veranlassung zur Annahme eines fünfwerthigen Stickstoffatoms vor.

Den oben gestellten Forderungen genügt übrigens nicht nur das neuerlich <sup>1)</sup> von mir zur Erwägung empfohlene Symbol  $(Alph. \overset{+}{N}:N) \bar{X}$ , sondern auch das ältere Blomstrand-Strecker-Erlenmeyer'sche  $Alph. N:N$ , welches mir viel ernstere Beachtung zu verdienen scheint,

X

als man ihm bisher schenkte. Die von V. Meyer-Jacobson dagegen vorgebrachten Bedenken <sup>2)</sup> kann ich nicht theilen.

Ob man dem „labilen Diazosulfonat“ die V. Meyer-Jacobson'sche Formel  $C_6H_5 \cdot N:N$  oder etwa die folgende:  $(C_6H_5 \cdot \overset{+}{N}:N \cdot SO_3) \bar{K}$   
 $SO_3K$   
 zuertheilt <sup>3)</sup>, — in beiden Fällen erscheint die Verbindung (was auch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3417.

<sup>2)</sup> Lehrbuch II, S. 301. Ich finde, die Diazochloridformel  $C_6H_5 \cdot N:N$   
 $Cl$

verträgt sich sehr wohl mit dem Farbstoffsymbol  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . Man braucht nur ein intermediäres Additionsproduct anzunehmen.

<sup>3)</sup> Ich betonte von Anfang an, dass es nicht meine, sondern des Entdeckers Hrn. Hantzsch's Aufgabe ist, eine geeignete Formel durch Versuche

den Thatsachen entspricht) als naher Verwandter der normalen Diazosalze; der wesentliche Unterschied, welchen ich lange vor Hrn. Hantzsch auf's Bestimmteste <sup>1)</sup> ausgesprochen habe, wäre nur der, dass das Radical ( $C_6H_5N_2$ ) im labilen Salz kein Ion ist. Von Stereochemie braucht nicht die Rede zu sein.

Die besonders leicht erfolgende Ablösung des Complexes ( $SO_3K$ ) vom fünfwerthigen Stickstoffatom (auf welcher die von mir festgestellten Sulfidreactions des Salzes beruhen) steht mit keiner Erfahrungsthatfache im Widerspruch.

Den Hrn. Dr. Meimberg und Dr. Böcking habe ich wiederum für ihre werthvolle Hülfe meinen wärmsten Dank auszusprechen <sup>2)</sup>.

Zürich, chemisch-analytisches Laboratorium des Polytechnicums.

#### Nachträgliche Schlussbemerkungen gegen Hrn. Hantzsch.

Ich bin in meinem schon seit einiger Zeit feststehenden Entschluss, etwa noch folgende kritische oder speculative Arbeiten des Hrn. Hantzsch unbeachtet zu lassen, durch die mir soeben zugehende Publication (diese Berichte 27, 3527) noch bestärkt worden. Auch in dieser hätte ich wiederum — wie früher — unrichtige und mangelhaft überlegte Behauptungen, den Thatsachen nicht entsprechende Darstellungsweise, logische Verstösse, experimentelle Fehler etc. nachzuweisen; ich verzichte aber diesmal und in Zukunft auf eine Kritik, weil ich mich dieser wenig angenehmen Aufgabe nachgerade oft genug unterzogen habe.

Indem ich die Discussion meinerseits schliesse <sup>3)</sup> (fernere Arbeiten des Hrn. Hantzsch werde ich ignoriren, ausser, wenn sie wesentlich

festzustellen. Ich hielt es nur für meine Pflicht, darauf hinzuweisen, dass irgend eine Structurformel ebenso zweckmässig oder noch zweckmässiger sei, als die Stereoformel des Hrn. Hantzsch, vergl. meine Bemerkungen in diesen Berichten 27, 2586, 2938, 3420.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2939 im Text und in der Anmerkung; vergl. ferner die Fussnote S. 2934.

<sup>2)</sup> In der letzten Mittheilung muss es S. 3415, Zeile 13 von unten statt »Na« heissen (OH), wie sich schon aus dem Zusammenhang ergibt.

<sup>3)</sup> Aus Gründen auch persönlicher Natur: wer meine Arbeiten beim Durchlesen der Hantzsch'schen vergleichend zu Rathe zieht, wird sich überzeugen, dass dieser Autor (indem er z. B. Wesentliches verschweigt oder mich falsch citirt oder mir Aeusserungen zuschreibt, die ich niemals gethan habe) die Thatsachen in einem Lichte darstellt, welches geeignet ist, die Leistungen Anderer verkleinert und die eigenen entsprechend vergrössert erscheinen zu lassen. Nachdem ich die Berechtigung seines Tadels erst kürzlich (diese Berichte 27, 3412, vergl. auch v. Pechmann und Frobenius, ebenda 28, 173) beleuchtet habe, werde ich denselben jetzt und zukünftig ruhig über mich ergehen lassen.

neue Thatsachen enthalten sollten), erlaube ich mir, den jetzigen Sachverhalt kurz zusammenzufassen:

Es fehlt nach wie vor an jeglichem Beweis für die Structuridentität der benzoldiazosulfonsauren Salze; alle bekannten Thatsachen finden z. B. in der schon nenlich von mir empfohlenen V. Meyer-Jacobson'schen Formel des »labilen« Salzes  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{smallmatrix} \text{N} \begin{smallmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{smallmatrix} \text{SO}_2\text{K}$  einen völlig befriedigenden Ausdruck.

Die Möglichkeit der Stereomerie — stets<sup>1)</sup> von mir zugegeben — ist auch jetzt unbestreitbar.

Sollte sie einmal bewiesen werden, so würde aus ihr — wie ich schon in meiner ersten Kritik bemerkte<sup>1)</sup> — keineswegs auch diejenige der Diazo- und Isodiazohydrate zu folgern sein, denn es liegt zur Zeit nicht die mindeste Veranlassung vor, das Isomerieverhältniss der letzteren für gleichartig mit demjenigen der Sulfonate zu erklären. Die Glieder des einen Isomeriepaars verhalten sich vielmehr wesentlich anders zu einander wie diejenigen des anderen. Es wäre daher möglich, dass die Hantzsch'schen Diazosulfonate raumisomer, meine Diazohydrate aber structurisomer sind.

Auch ein directer Beweis für die Raumisomerie der Diazohydrate existirt nicht; die schon in meiner ersten Kritik geäusserten Bedenken sind inzwischen eher vermehrt als vermindert; kein einziges ist durch Hrn. Hantzsch zerstört worden. Wenn derselbe z. B. die ausserordentlich grossen Basicitätsunterschiede darauf zurückführt, dass  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{smallmatrix} \text{N}$  »metallähnlich«,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{smallmatrix} \text{N}$  aber »metalloïdähnlich« ist, so

gibt er damit zu, dass er jene fundamental wichtige Thatsache vom sterischen Standpunkte eben nicht erklären kann. Die Möglichkeit der Raumisomerie der Diazohydrate — ebenfalls von Anfang an von mir eingeräumt — ist auch jetzt nicht zu widerlegen.

Die Existenz stereomerer Diazoverbindungen im Allgemeinen halte ich — ich wiederhole<sup>2)</sup> es — durchaus nicht für unwahrscheinlich. Ich werde selbst bemüht sein, solche aufzufinden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2588.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2939.

56. Eug. Bamberger: Ueber die Reduction aromatischer Nitroverbindungen.

[III. Mittheilung über alkylirte Hydroxylamine.]

(Vorgetr. in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Durch das chemische Centralblatt gelangt soeben eine Arbeit der Herren Lumière frères et Seyewetz<sup>1)</sup> zu meiner Kenntniss, in welcher diese Herren ihre Versuche über die Anwendbarkeit der »kürzlich von Bamberger und Wohl empfohlenen Methode zur Umwandlung des Nitrobenzols in Phenylhydroxylamin« beschreiben. Ich bin seit der Entdeckung des letztgenannten Körpers — was ich seiner Zeit ausdrücklich in Aussicht stellte<sup>2)</sup> — mit der gleichen Aufgabe beschäftigt.

Veranlasst durch diesen Eingriff in ein fremdes, eben erst entdecktes und mit klaren Worten reservirtes Arbeitsgebiet — theile ich die bisher angeführten, noch durchaus unvollständigen Versuche in aller Kürze mit, ausführlichere Beschreibung einer später nachfolgenden Abhandlung vorbehaltend<sup>3)</sup>. Ich wiederhole bei dieser Gelegenheit die Bitte, meine Studien in der früher<sup>2)</sup> bezeichneten Richtung ungestört fortsetzen zu können, mit noch grösserem Nachdruck.

*p*-Tolyhydroxylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ .

Grosse, perlmutterglänzende Tafeln vom Aussehen des Naphthalins. Schmp. 93.5—94°. In Benzol und Wasser in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich schwer, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, sehr schwer in Ligroin — besonders kaltem — löslich. Die wässrige Lösung trübt sich schnell, indem sie durch Luftoxydation — unter den beim Phenylhydroxylamin angegebenen Bedingungen — in *p*-Azoxytoluol übergeht (schwach strohgelbe, fast farblose, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 70°<sup>4)</sup>). Analyse des *p*-Tolyhydroxylamins:

<sup>1)</sup> Bulletin de la soc. chim. de Paris 1894, 1038. Diese Arbeit erschien am 5. Nov. 1894; die Verf. haben sich also des neuen Arbeitsgebiets fast unmittelbar nach seiner Entdeckung bemächtigt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1350. Hr. Dr. Wohl, welcher das Phenylhydroxylamin unabhängig von mir auffand, hat mir seiner Zeit das Studium dieser Substanz sowie die Ausdehnung der Reaction auf andere Nitroverbindungen mit lebenswürdigster Bereitwilligkeit überlassen.

<sup>3)</sup> Eine so frühe Mittheilung aller dieser noch unabgeschlossenen Versuche lag durchaus nicht in meiner Absicht. Dieselben sollten von meinen Schülern zu Ende geführt und später in abgerundeter Form publicirt werden.

<sup>4)</sup> Die französischen Forscher haben dabei das sogenannte  $\beta$ -*p*-Azoxytoluol von Janowski und Reimann (Schmp. 75°) erhalten, welches ich niemals beobachtete.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9NO$ .

Procente: C 68.29, H 7.32 N 11.38.

Gef. » » 68.1, » 7.35, » 11.57.

Stark basisch, daher in Mineralsäuren erheblich leichter löslich wie in Wasser. Salpetrige Säure erzeugt ein Nitrosamin, welches genau dem des Phenylhydroxylamins entspricht: weisse, glänzende Nadeln vom Schmp. 59—59.5°, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Aceton und heissem Petroläther löslich, und aus letzterem beim Erkalten reichlich in prächtigen Nadeln krystallisierend. Gleichzeitig entsteht etwas Nitrosotoluol und Diazosalz. Das in kaltem Wasser sehr wenig, etwas reichlicher in heissem lösliche Nitrosamin ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für  $CH_3.C_6H_4.N(NO)OH$

Procente: B 18.42.

Gef. » » 18.32.

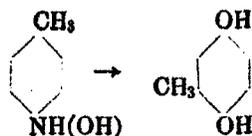
Durch salpetrige Säure und ebenso spontan<sup>1)</sup> (nach kurzem Verweilen im geschlossenen Gefäss) verwandelt es sich in *p*-Diazotoluolnitrat, welches in Form des Diazoamidobenzoltoluols  $C_6H_4(CH_3).N_2.NH.C_6H_5$  (blassgelbe, seideglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 88.5°) rein isolirt wurde. Ein vergleichshalber aus diazotirtem *p*-Toluidin und Anilin hergestelltes, aus Petroläther umkrystallisirtes Präparat zeigte den gleichen Schmelzpunkt; Noetting giebt 85° an. Inzwischen ist auch festgestellt worden, dass Phenylhydroxylaminnitrosamin in ganz analoger Weise diazotirbar ist.

Die Wirkung heisser verdünnter Schwefelsäure auf *p*-Tolylhydroxylamin ist ganz anderer Art als bei seinem niederen Homologen. Neben kleineren Mengen von *p*-Toluidin, *p*-Azoxytoluol, Kresol<sup>2)</sup> und Amidokresol<sup>2)</sup> entsteht unter gleichzeitiger Ammoniakabspaltung als weitaus überwiegendes Hauptproduct eine in weissen, leicht sublimirenden Nadeln vom Schmp. 125° krystallisirende, stickstofffreie Substanz von der Formel  $C_7H_8O_2$ , welche spielend in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, aus erkaltendem Benzol oder Toluol sehr reichlich auskrystallisirt und durch ein starkes Reductionsvermögen (gegenüber Silber- und Goldsalzen, gepulvertem Kupferoxyd, heisser Fehling'scher Lösung etc.) ausgezeichnet ist. Sie absorbirt den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Alkali wie Pyrogallol, sich dabei tief braun färbend. Diese Substanz — das Product einer

<sup>1)</sup> Gleichzeitig entsteht dabei *p*-Nitrosotoluol.

<sup>2)</sup> In so geringer Quantität, dass die Anwesenheit bisher nur aus allgemeinen Reactionen erschlossen wurde.

sehr merkwürdigen Atomverschiebung — erwies sich identisch mit dem *p*-Tolhydrochinon Nietzki's:



*p*-Tolyhydroxylamin. *p*-Tolhydrochinon.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ .

Procente: C 67.74, H 6.45.

Gef. » » 67.47, 67.33, » 6.61, 6.50.

Das entsprechende Toluchinon, mittels Chromsäuremischung bei 0° dargestellt, krystallisirt aus erkaltendem Petroläther in hell schwefelgelben (am Licht sich schwach tombakbraun färbenden), chinonähnlich riechenden Blättchen vom Schmp. 67° (Nietzki: 67°).

Die französischen Forscher erwähnen dies bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf *p*-Tolyhydroxylamin in einer Ausbeute von etwa 80 pCt. entstehende Product mit keinem Wort. Ueber die Reaction findet sich überhaupt nur Folgendes bemerkt: »Mit Mineralsäuren gekocht giebt *p*-Tolyhydroxylamin ein Amidokresol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot OH$  als Hauptreactionsproduct, indem die zuerst farblose Flüssigkeit violett wird«. Dieses »Hauptproduct« scheint nicht einmal isolirt, sondern wegen des »Violetwerdens der Flüssigkeit« nur vermuthet worden zu sein; es fehlt wenigstens jede Angabe über seine Eigenschaften.

*p*-Nitrosotoluol,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO^1$ .

*p*-Tolyhydroxylamin theilt mit dem Phenylhydroxylamin das kräftige Reductionsvermögen. Als Oxydationsproduct tritt der in der Ueberschrift bezeichnete Körper auf: atlasglänzende, platte Nadelchen<sup>2)</sup>, in starrem Zustand weiss, in gelöstem und geschmolzenem grün, Schmp. 48.5°. Aeussert leicht mit Dampf flüchtig und von ähnlichem Geruch wie Nitrosobenzol. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, heissem Methylalkohol, etwas schwieriger in heissem Ligroin; letztere Lösungen setzen die einmal aufgenommene Substanz aber erst bei starker Abkühlung oder nach hinreichendem Einengen wieder ab. In Wasser sehr schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7NO$ .

Gef. Procente: C 69.42, H 5.78, N 11.57.

Ber. » » 69.12, » 5.7, » 11.74.

<sup>1)</sup> Auf S. 1555 dieser Berichte, Z. 11 v. u., ist ein Druckfehler, welcher berichtigt werden muss: es ist dort statt 4.69 zu setzen 3.5.

<sup>2)</sup> Aus langsam verdunstendem Ligroin in langen Nadeln.

*m*-Tolylhydroxylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ .

Atlasglänzende, weisse, naphtalinartige Blätter vom Schmelzpunkt  $68^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, heissem Benzol, viel weniger in kaltem; ziemlich leicht in kochendem Wasser und schwer in Ligroin.

Analys: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ .

Procente: C 68.29, H 7.32, N 11.38.

Gef. » » 68.32, » 7.48, » 11.69.

In Folge basischer Eigenschaften in Mineralsäuren sehr viel leichter löslich wie in Wasser. Zeigt das starke Reductionsvermögen des Phenylhydroxylamins; die wässrige Lösung scheidet bei Luftzutritt bald *m*-Azoxytoluol (Schmelzpunkt  $37^\circ$ ) ab. Salpetrige Säure erzeugt sofort ein Nitrosamin, welches in Wasser wenig, in den üblichen organischen Solventien sehr leicht, in Petroläther ziemlich leicht löslich ist und aus letzterem beim Verdunsten des Lösungsmittels in glänzenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt  $54-54.5^\circ$  krystallisirt. Es lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{NO})\text{OH}$

Procente: N 18.42.

Gef. » » 18.18.

Durch salpetrige Säure wird es — wie die analogen Nitrosamine — leicht diazotirt. Daher bilden sich auch bei seiner Darstellung aus *m*-Tolylhydroxylamin in der Regel geringe Mengen Diazosalz.

*m*-Nitrosotoluol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}$ ,

das Oxydationsproduct des Vorigen, bildet weisse, kleine, meist warzenförmig zusammengewachsene Nadelchen, welche im geschmolzenen und gelösten Zustand grün sind. Schmelzpunkt  $53-53.5^\circ$ . Leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, heissem Alkohol und heissem Ligroin; für die Ausscheidung der einmal gelösten Substanz gilt das bei der Paraverbindung Gesagte. Leicht mit Dampf flüchtig und von stechendem, nitrosobenzolähnlichem Geruch.

Analys: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$ .

Procente: C 69.42, H 5.78, N 11.57.

Gef. » » 69.52, » 5.9, » 11.96.

*o*-Tolylhydroxylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ .

Oel <sup>1)</sup>, auch in Eis-Kochsalzmischung nicht erstarrend. Erhärtert in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether zu einem schellackartigen Harz. Leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwer

<sup>1)</sup> Dasselbe wurde sowohl aus käuflichem wie aus einem nach der Loesner'schen Methode (Journ. f. prakt. Chem. 50, 563) gereinigten Ortho-nitrotoluol erhalten.

in Ligroin und auch in Wasser — besonders kaltem — ziemlich schwer löslich. An der Luft leicht oxydabel wie die Isomeren. Gibt mit salpetriger Säure ein Nitrosamin.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9NO$ .

Procente: C 68.29, H 7.32, N 11.38.

Gef. » » 68.28, » 7.40, » 11.22.

Theilt mit dem Phenylhydroxylamin das starke Reductionsvermögen und liefert bei der Oxydation:

*o*-Nitrosotoluol,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO$ .

Weisse Nadelchen. Krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels in dicken, kurzen, glasglänzenden Prismen oder flachen, büschelförmig angeordneten Nadeln. Schmelzpunkt  $72-72.5^\circ$ . In geschmolzenem und gelötetem Zustand grün. Stechend riechend — aber nicht ganz so intensiv wie die bisher beschriebenen. Ausserst leicht mit Dampf flüchtig. Leicht löslich in Aether, sehr leicht in Chloroform, wenig in Wasser. Ligroin nimmt in der Hitze zwar reichliche Substanzmengen auf, scheidet sie aber beim Erkalten nur schwer — erst nach entsprechendem Concentriren — wieder ab. Alkohol löst heiss sehr leicht und auch in der Kälte reichlich.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7NO$ .

Procente: C 69.42, H 5.78, N 11.57.

Gef. » » 69.1, » 5.94, » 11.53.

Auch Halogennitrobenzole können leicht in Hydroxylaminderivate übergeführt werden, so beispielsweise *p*-Jodnitrobenzol in *p*-Jodphenylhydroxylamin<sup>1)</sup>,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} J \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot OH$  (atlasglänzende, weisse Blättchen aus Wasser, Schmp.  $104-105^\circ$ ); letzteres liefert mit Eisenchlorid oder Chromsäure in der Kälte *p*-Jodnitrosobenzol,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} J \\ \text{NO} \end{smallmatrix}$  (blassgrüne, fast farblose Nadeln vom Schmp.  $102-103^\circ$ , äusserst leicht mit Dampf flüchtig und wie Nitrosobenzol riechend).

Kurze Zeit mit Zinkstaub und Wasser gekocht, verwandelt sich *p*-Jodnitrobenzol in *p*-Jodanilin (aus Ligroin in stark glänzenden, leicht mit Dampf flüchtigen Prismen vom Schmp.  $63^\circ$  krystallisirend).

Auch *p*-Chlornitrobenzol ist zu einem Hydroxylaminderivat reducirbar, welches bei der Oxydation *p*-Chlornitrosobenzol,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} Cl \\ \text{NO} \end{smallmatrix}$  liefert (weisse, in flüssigem Zustand grüne, wie Nitrosobenzol riechende und spielend leicht mit Dampf flüchtige Nadeln vom Schmp. ca.  $87^\circ$ ).

<sup>1)</sup> Gleichzeitig entsteht eine in orange- oder richtiger fleischfarbigen, intensiv glänzenden, in Alkohol auch in der Hitze schwer löslichen Blättern vom Schmp.  $202-203^\circ$  krystallisirende Substanz, vielleicht Di-*p*-jodazoxybenzol.

*m*-Brom- und *m*-Chlornitrobenzol und ebenso *o*-Bromnitrobenzol lassen sich durch Reduction und darauffolgende Oxydation in die entsprechenden Nitrosoderivate überführen, welche in krystallisirtem Zustande weiss, in flüssigem grün sind, sich leicht mit Wasserdampf verflüchtigen und den charakteristischen »Nitroso«-Geruch zeigen.

Aus *p*-Nitrobenzylchlorid ist ein gelbes, noch nicht näher untersuchtes Product erhalten worden. *o*-Nitrobenzylchlorid ist leicht zu einem stark reducirenden Körper reducirbar.

Alle diese (noch nicht analysirten) Substanzen sollen später genauer studirt werden.

In Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Friedmann bin ich seit einiger Zeit auch mit der Reduction des *m*-Nitrobenzaldehyds beschäftigt. Man erhält das entsprechende Hydroxylaminderivat in Form eines in allen üblichen Solventien sehr schwer löslichen Condensationsproducts von der Formel  $(C_7H_5NO)_x$ , welches bei der Oxydation den *m*-Nitrosobenzaldehyd,  $CHO \cdot C_6H_4 \cdot NO$ , als weisse, mit grüner Farbe schmelzende und sich lösende, leicht mit Dampf flüchtige Nadeln vom Schmelzpunkt  $106.5-107^\circ$  liefert.

Analyse des Reductionsproducts: Ber. für  $C_7H_5NO$ .

Procente: C 70.58, H 4.20, N 11.66.

Gef. » » 70.35, » 4.93, » 11.35.

Analyse des *m*-Nitrosobenzaldehyds: Ber. für  $C_7H_5NO_2$ .

Procente: C 62.22, H 3.7, N 10.37.

Gef. » » 62.11, » 3.63, » 10.43.

Näheres werden wir nach Abschluss der Untersuchung mittheilen.

Mit der Reduction des *p*-Nitrobenzaldehyds, welche recht interessante Resultate verspricht, bin ich selbst seit einiger Zeit beschäftigt; desgleichen mit der des *o*-Nitrobenzaldehyds.

Im Uebrigen wurde bisher noch constatirt, dass *m*-Nitrobenzoesäure leicht in einen Fehling's Lösung reducirenden Körper verwandelt werden kann. Andere Nitrosäuren sind noch nicht untersucht worden.

Aus dem *o*- und *p*-Nitrilanilin konnte ich bei vorläufigen, nur im Reagenzglas angestellten Versuchen keine Hydroxylaminabkömmlinge, sondern nur die entsprechenden Phenylendiamine erhalten, welche man so auf äusserst bequeme Weise und in kürzester Zeit rein darstellen kann: man kocht die wässrige Lösung des betreffenden Nitransilins unter zeitweiligem Zusatz kleiner Mengen Zinkstaub, bis sie entfärbt ist, versetzt das erkaltete Filtrat mit Kochsalz und äthert aus; der Aether hinterlässt *o*- resp. *p*-Phenylendiamin in prächtigen weissen Kryställchen, welche ohne Weiteres fast chemisch rein sind; ersteres schmolz bei  $101^\circ$  (statt  $102^\circ$ ), letzteres bei  $139^\circ$  (statt  $140^\circ$ ).

Den gleichen Erfolg erzielte ich — auch hier wurden bisher nur Reagenzglasversuche angestellt — beim *o*- und *p*-Nitrophenol; es

resultirten lediglich *o*- und *p*-Amidophenol, welche auf diesem Wege ungemein bequem und rasch zugänglich sind. Wieder wurden die wässrigen Lösungen mit Zinkstaub bis zur Entfärbung gekocht; beim *p*-Nitrophenol erstarrte das Filtrat beim Erkalten zu einem Brei schimmernder Blättchen von *p*-Amidophenol (Schmp. ohne weiteres 183.5° statt 184°); bei der Orthoverbindung wurde die abgekühlte Lösung nach hinreichendem Zusatz von Kochsalz ausgefäthert. Das Orthoamidophenol hinterblieb als Rückstand des verdunstenden Aethers in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 170° (statt 170°<sup>1)</sup>).

Mit der Reduction des *m*-Nitranilins bin ich eben beschäftigt.

Die Untersuchung des Phenylhydroxylamins führe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Blaskopf, diejenige des Nitrosobenzols mit Hrn. Büsdorf aus. Vorgreifend bemerken wir schon jetzt, dass Salzsäure und Bromwasserstoffsäure anders auf Phenylhydroxylamin einwirken wie Schwefelsäure: man erhält nicht oder wenigstens nur spurenweis *p*-Amidophenol, sondern *p*-Chlor- resp. *p*-Bromanilin. Offenbar geht der Bildung dieser Körper diejenige von Exochlor- resp. Exobromanilin  $C_6H_5 \cdot NHCl$  resp.  $C_6H_5 \cdot NHBBr$  voraus.

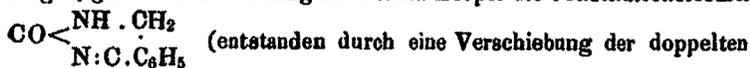
Die HH. Dr. Meimberg und Dr. Böcking habe ich auch diesmal wieder meines wärmsten Dankes für ihre werthvolle Beihülfe zu versichern.

Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

#### 57. Hans Rupe: Ueber Imidazolone (Ursäure von $\alpha$ -Ketonalkoholen) und ihre Spaltungsproducte. II.

(Eingegangen am 14. Februar.)

In einer »vorläufigen Mittheilung«<sup>1)</sup> berichtete ich über die Darstellung eines Fünfringes durch Behandeln von Amidoacetophenon mit Kaliumcyanat; veranlasst wurde dieselbe durch eine kurze Zeit vorher veröffentlichte Arbeit von Traube<sup>2)</sup> über die Entstehung eines analogen Sechsrings bei der Einwirkung von cyansaurem Kali auf ein  $\beta$ -Amidoketon. Ich war derselben Meinung wie Traube, dass bei dieser Ringschliessung das Keton in seiner tautomeren Form reagirt, glaubte aber vorläufig für meinen Körper die Constitutionsformel



<sup>1)</sup> Diese Darstellung der Amidophenole und Diamine mit Zink und Wasser eignet sich sehr für Vorlesungszwecke.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 532.

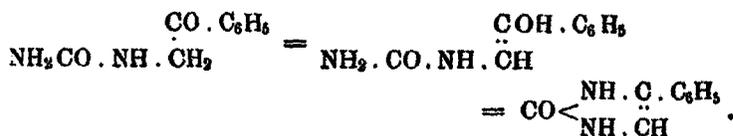
<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 277.

Bindung) annehmen zu müssen, da nur ein Monoacetylderivat erhalten werden konnte. Seitdem sind ähnliche Körper von Gabriel<sup>1)</sup> dargestellt worden, die Bildung solcher Condensationsproducte mit Harnstoff scheint eine ganz allgemeine Reaction der  $\alpha$ -Amidoketone zu sein.

Ich versäumte in meiner Mittheilung anzugeben, dass ein solcher Körper vermuthlich schon von Anschütz<sup>2)</sup> erhalten wurde durch Condensation von Harnstoff mit Benzoin, wahrscheinlich wird man, ausgehend von dem Harnstoff des Desylamins, zu demselben Körper gelangen<sup>3)</sup>.

#### Phenyl-Imidazol.

In Folgendem möchte ich über einige Spaltungsproducte des Phenyl-Imidazols Bericht erstatten. Ich hoffte durch die Bearbeitung dieses Gebietes über die Constitution dieser Klasse von Verbindungen die nöthige Aufklärung zu erhalten, dann aber schien mir auch der Vergleich mit den so nahe verwandten Gruppen der Hydantoine und Pyrazolone einiges Interesse beanspruchen zu können. Die bis jetzt gewonnenen Resultate lassen sich folgendermaassen zusammenfassen: Die Constitution des Phenylimidazols und vermuthlich aller analogen Körper entspricht vollkommen der Annahme, dass das Keton bei der Ringschliessung in der tautomeren Form reagirt, die Bildung des hier zu besprechenden Körpers vollzieht sich demnach im Sinne folgender Gleichung:



Pinner und Spilker<sup>4)</sup> haben gefunden, dass solche Harnstoffringe, wie die Hydantoine, nur Monoacetylderivate geben.

Lässt man auf das Phenyl-Imidazol unter gewissen Bedingungen Salpetersäure einwirken, so findet Oxydation an der Stelle der doppelten Bindung statt, der Ring wird gelöst und man erhält Formylbenzoylharnstoff,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CHO}$ . Wenn man diesen mit Alkalien behandelt, so zerfällt er in Benzoesäure, Ameisensäure und Harnstoff, die letzten Producte der Spaltung.

Ebenfalls beweisend für die angenommene Constitutionsformel sind die Ergebnisse der Bromirung: Es finden hier zwei Vorgänge

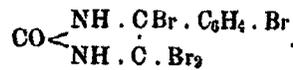
<sup>1)</sup> Gabriel u. Posner, diese Berichte 27, 1037.

<sup>2)</sup> Anschütz u. Geldermann, Ann. d. Chem. 261, 135.

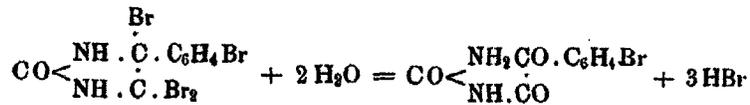
<sup>3)</sup> Hr. Prof. Anschütz hat sich die Bearbeitung dieses Themas vorbehalten.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 22, 691.

neben einander statt, nämlich Addition und Substitution, und es wird dabei ein — allerdings sehr unbeständiger — Körper gebildet, dem unzweifelhaft folgende Formel zukommt:

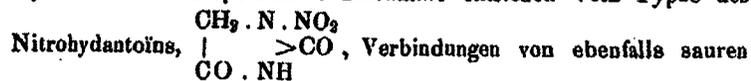


Beim Behandeln mit Wasser geht eine merkwürdige Oxydation unter Ringspaltung vor sich, es entsteht schliesslich ein Ureid der *p*-Brombenzoylameisensäure:



Dieses Ureid kann zerlegt werden in Harnstoff und die entsprechende Säure; Behandeln mit Natrium-Amalgam bewirkt dieselbe Spaltung, daneben aber noch eine Reduction der Säure zu Mandelsäure.

Das erste Einwirkungsproduct der Salpetersäure auf das Phenyl-Imidazolone ist ein Nitroderivat von saurem Charakter. Dasselbe kann entstanden sein entweder durch Ersatz des Wasserstoffatoms der CH- oder einer Amidogruppe durch  $\text{NO}_2$ . Der Körper verhält sich nun in manchen Beziehungen den von Knorr dargestellten Nitropyrazolonen analog, bei welchen sich die Nitrogruppe am Kohlenstoff befindet, dennoch bin ich der Ansicht, dass hier  $\text{NO}_2$  an Stickstoff gebunden ist, und zwar aus folgenden Gründen: Franchimont und Klobbie<sup>1)</sup> haben bekanntlich gefunden, dass beim Behandeln der Hydantoine mit Salpetersäure Nitramine entstehen vom Typus des



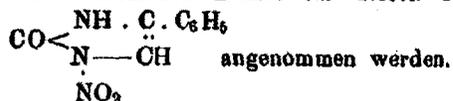
Eigenschaften, welche Salze bilden u. s. w. Einige derselben, z. B. das Nitrohydantoin spalten beim Kochen mit Wasser den Harnstoffring auf unter Ausscheidung von Kohlensäure und es entstehen dabei Körper wie das Nitroamidoacetamid,  $\text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Allein die Beständigkeit dieser Nitramine hängt augenscheinlich ganz bedeutend von der Natur der mit dem Ring verbundenen Gruppen<sup>2)</sup> ab, indem andere wiederum durch Kochen mit Wasser nicht zerlegt werden.

Das Nitrophenylimidazolone ist gegen die Einwirkung kochenden Wassers ganz beständig, erst heisse verdünnte Säuren bewirken unter Entfernung der Nitrogruppe tiefgreifende Zersetzung. Besonders bemerkenswerth aber scheint mir der Umstand zu sein, dass bei stärkerer Einwirkung von Salpetersäure Formylbenzoylharnstoff gebildet

<sup>1)</sup> Recueil des travaux chimiques 7, 12, 1236.

<sup>2)</sup> loc. cit. 255.

wird. Demnach müsste für diesen Nitrokörper die Constitution



#### Darstellung des salzsauren $\omega$ -Amidoacetophenons.

Das Amidoacetophenon wurde dargestellt durch Reduction des von Claisen und Manasse entdeckten Nitrosoacetophenons. Die von Angeli<sup>1)</sup> hierfür empfohlene Anwendung von Zinkstaub und Eisessig erwies sich als durchaus nicht vortheilhaft, da die Ausbeuten nach dieser Methode sehr zu wünschen übrig lassen; weit besser gelangt man zum Ziele, wenn man mit Zinnchlorür und Salzsäure arbeitet, ein Verfahren, was auch von Gabriel benutzt wurde.

Eine concentrirt alkoholische Lösung von 40 g Nitrosoacetophenon wird allmählich in eine kalt gehaltene Lösung von 130 g Zinnchlorür in 196 ccm rauchender Salzsäure eingetragen, (sehr zweckmässig versetzt man noch mit etwas metallischem Zinn). Das Zinndoppelsalz scheidet sich sofort ab und kann nach einiger Zeit über einem Platinconus abgesogen werden. Aus dem Filtrat erhält man bei Concentration auf dem Wasserbade noch einige Gramme des Salzes. Man nimmt in Wasser auf und dampft die mit Schwefelwasserstoff entzinnete Lösung ein; wenn die Krystallisation des salzsauren Salzes beginnt, so jagt man den Rest der Säure durch oft wiederholtes Zufügen von Methylalkohol. Man erhält dann schliesslich das Chlorhydrat als ein weissliches, krystallinisches Pulver.

**Phenylimidazol.** Eine filtrirte wässrige Lösung von 20 g salzsaurem Amidoacetophenon wird mit 20 g Kaliumcyanat versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Das Condensationsproduct scheidet sich allmählich in röthlichen Nadelchen aus und ist in diesem Zustande für die meisten Versuche schon rein genug.

Zur weiteren Reinigung krystallisirt man es aus kochendem Eisessig um, man erhält so feine weisse Nadeln, die ungefähr bei 300° unter Zersetzung schmelzen. Die übrigen Eigenschaften dieses Körpers sind schon in der früheren Mittheilung ausführlich beschrieben worden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_2$ .

Procente: C 67.50, H 5.00, N 17.50.

Gef. » » 67.84, » 4.75, » 17.13.

**Acetylderivat.** Die Acetylirung des Imidazolons geht nicht leicht vor sich, man muss bei Anwendung von 5 g wenigstens 1 Stunde lang mit Essigsäureanhydrid kochen, beim Erkalten scheidet sich dann

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1715.

die Monoacetylverbindung aus. Sie krystallisirt aus viel heissem Alkohol in grossen glänzenden Prismen vom Schmp. 157°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}O_2N_2$ .

Procente: C 65.34, H 4.95.

Gef. » » 65.34, » 5.24.

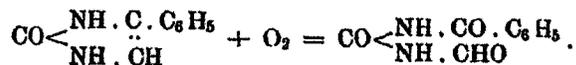
Die Angaben über die Verseifung dieser Verbindung findet man schon in der ersten Mittheilung.

**Einwirkung von Salpetersäure.** Lässt man auf das Phenylimidazon Salpetersäure im Ueberschuss einwirken, so wird der Ring an der Stelle der Doppelbindung gespalten und man erhält als Ergebniss dieser Oxydation Formylbenzoylharnstoff.

Formylbenzoylharnstoff. 5 g fein gepulvertes Imidazon werden in etwa 50 ccm Eisessig suspendirt, dies Gemenge wird sodann langsam unter beständigem Schütteln in 30 ccm durch Eis gut gekühlte reine Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.405 eingetragen. Die Verbindung löst sich sofort auf, die Flüssigkeit färbt sich während einiger Sekunden tiefbraun, wird aber nach kräftigem Umschütteln wieder weingelb. Ist Alles eingetragen, so lässt man das Kölbchen ruhig im Eise stehen, es beginnt dann bald die Ausscheidung feiner weisser Nadeln, die allmählich die ganze Flüssigkeit erfüllen.

Sobald eine leichte Gasentwicklung zu bemerken ist, giesst man auf Eis, wobei der noch in Lösung befindliche Theil der Substanz ausfällt, saugt sofort ab und wäscht mit Eiswasser nach. Diese Arbeiten müssen rasch ausgeführt werden, da der Körper in Berührung mit wässrigen Säuren sich fortwährend zersetzt. Man trocknet dann auf porösem Thon im Vacuumexsiccator.

Zur Reinigung krystallisirt man zweimal aus verdünntem Alkohol um. Lange flache Nadeln, Schmp. 161°.



Analyse: Ber. für  $C_9H_8N_2O_3$ .

Procente: C 56.26, H 4.16, N 14.58.

Gef. » » 56.55, » 4.43, » 14.70.

Der Harnstoff ist in den meisten organischen Solventien leicht löslich, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser. Von kalten verdünnten Alkalilösungen, ebenso von kochender Soda wird er leicht aufgenommen, allerdings unter Zersetzung und Bildung von Benzoylharnstoff. Silbernitrat, zu einer heissen ammoniakalischen Lösung der Verbindung gegeben, wird sogleich reducirt.

**Benzoylharnstoff.** Der Formylbenzoylharnstoff wird in Wasser vertheilt und dann unter Umschütteln und guter Kühlung tropfenweise mit Natronlange versetzt, bis Alles gelöst ist. Man wirft dann noch einige Eisstückchen in die Flüssigkeit und säuert mit verdünnter Salz-

säure an, der Benzoylharnstoff fällt in weissen Flocken aus und kann leicht durch Umkrystallisiren aus heissem, wenig verdünntem Alkohol rein erhalten werden. Feine, moosartig verzweigte Nadeln vom Schmelzpunkt 215°. Der Nachweis, dass bei dieser Reaction Ameisensäure abgespalten wird, kann leicht erbracht werden.

Das saure Filtrat vom rohen Benzoylharnstoff wird mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung mit verdünntem Ammoniak ausgeschüttelt; erwärmt man dann die ammoniakalische Flüssigkeit mit Silbernitrat während kurzer Zeit, so werden reichliche Mengen Silber, zum Theil unter Spiegelbildung, abgeschieden.

Bequemer als mit Natronlauge kann man die Ameisensäure mit Mineralsäuren abspalten. Man löst den Formylbenzoylharnstoff in heissem Alkohol, setzt dann einige Cubikcentimeter starke Salzsäure dazu und kocht auf. Beim Erkalten scheidet sich schon der grösste Theil des Benzoylharnstoffs ab und der Rest wird durch Wasser gefällt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8O_2N_2$ .

Procente: C 58.54, H 4.89, N 17.08.

Gef. » » 58.76, » 5.16, » 17.27.

Der Benzoylharnstoff ist eine schon längst bekannte Verbindung, doch liegen sehr wenige Angaben über denselben vor. Zinin<sup>1)</sup> giebt an, den Körper durch Erhitzen von 2 Mol. Harnstoff mit 1 Mol. Benzoylchlorid bei 150° erhalten zu haben, der Schmelzpunkt liegt nach ihm bei 200°; Geuther, Scheitz und Marsh<sup>2)</sup> erhitzen Benzoësäureanhydrid mit Harnstoff und fanden den Schmelzpunkt 208°. Ich wiederholte den Versuch von Zinin und fand, dass bei den von ihm gewählten Mengenverhältnissen die Reaction sich glatt schon bei 100° vollzieht. Das mit Wasser gewaschene Rohproduct wurde mit Aether (worin es schwer löslich ist) zur Entfernung von Benzoësäure behandelt und dann 2 Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper schmolz dann bei 215° und zeigte sich in jeder Beziehung identisch mit dem aus dem Imidazolon gewonnenen Harnstoff.

Phenyl-nitro-Imidazolon. Behandelt man das Phenylimidazolon statt mit überschüssiger Salpetersäure mit nur 1 Mol. derselben, so wirkt die Säure substituierend und es entsteht ein Nitroderivat.

5 g Imidazolon, in 40 ccm Eisessig suspendirt, werden, indem mit Eis gut gekühlt wird, tropfenweise mit 1.5 ccm reiner Salpetersäure von 66 pCt. versetzt. Lässt man die so erhaltene klare Lösung im Eise stehen, so sieht man den Nitrokörper sich in feinen gelben Nadeln abscheiden; nach einer Stunde giesst man auf Eis, saugt ab und krystallisirt aus heissem Alkohol um. Gelbe, glänzende

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 92, 404.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1868, 305.

Blättchen; der Zersetzungspunkt derselben ist nicht ganz scharf zu bestimmen, denn bei raschem Erhitzen findet man ihn bei 207°, bei langsamem bei 203°, aber schon bei 195° sind Spuren einer Zersetzung wahrzunehmen.

Analys: Ber. für  $C_8H_7O_3N$ .

Procente: C 52.68, H 3.41, N 20.49.

Gef. " " 53.17, " 3.82, " 20.60.

Leicht löslich in kochendem Alkohol und Eisessig, wenig in Aether, schwer in Benzol und Ligroin.

Diese Nitroverbindung besitzt stark sauren Charakter; in Soda löst sie sich bei schwachem Erwärmen, in verdünnten Alkalien schon in der Kälte mit schön dunkelrother Farbe. Aus einer neutralen ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat ein rothes, flockiges, ziemlich beständiges Salz, ebenso erzeugen die Lösungen von Calcium und Baryum sowie der Schwermetalle voluminöse Fällungen.

Beim Kochen mit Wasser sowohl, wie mit verdünnten Alkalien wird der Körper nicht verändert; längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure spaltet die Nitrogruppe ab (im Kühlrohr werden rothe Dämpfe sichtbar) und bewirkt tiefgreifende Zersetzung unter Bildung schmieriger Substanzen.

Um eine etwas stärkere Einwirkung der Salpetersäure auf das Nitroderivat zu studiren, wurde dasselbe, in wenig Eisessig vertheilt, mit etwas reiner Salpetersäure versetzt und auf dem Wasserbade ganz vorsichtig erwärmt, bis eben Alles in Lösung gegangen war. Aus der sogleich auf Eis gegossenen Flüssigkeit fielen weisse Flocken aus; nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zeigte der Körper den Schmp. 161° des Formylbenzoylharnstoffs. Nach dem Auflösen desselben in verdünnter Natronlauge wurde durch Salzsäure Benzoylharnstoff vom richtigen Schmp. 215° ausgeschieden.

#### Einwirkung von Brom.

Brom scheint sich, ohne gleichzeitige Substitution, an die Doppelbindung des Phenylimidazolons nicht zu addiren. Lässt man das Brom auch unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln auf den Körper einwirken, z. B. in Eisessiglösung unter starker Kühlung, so bemerkt man doch stets eine starke Entwicklung von Bromwasserstoff, ohne dass dabei eine einseitliche Verbindung erhalten wird.

Ureid der *p*-Brombenzoylameisensäure. Fein gepulvertes Imidazon wird, in Portionen von 2 g auf Uhrgläsern ausgebreitet, während zwölf Stunden Bromdämpfen ausgesetzt; es verwandelt sich dabei allmählich in ein halbfestes, öliges Bromid. Eine Reinigung und Isolirung desselben wollte auf keine Weise gelingen; durch Waschen mit Chloroform, worin es schwer löslich ist, konnte es von überschüssigem anhaftenden Brom befreit werden, aber es blieb dann

ein dunkelrothes Oel zurück, das beständig Bromdämpfe entwickelte, so dass an eine Analyse nicht zu denken war. Das Bromid wurde deshalb, nach dem freiwilligen Verdunsten des anhaftenden Broms durch Wasser zersetzt, wobei Alles unter beträchtlicher Erwärmung und reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff zu einem festen Kuchen erstarrte.

Das Product wurde dann mit etwas Bisulfidlösung zerrieben, filtrirt und nach gutem Waschen aus heissem Wasser umkrystallisirt, das erste Mal, wenn nöthig, unter Zusatz von etwas Thierkohle. So erhält man schliesslich das Ureid der *p*-Brombenzoylameisensäure in glänzenden kleinen Prismen vom Schmp. 186.5°.

Analyse: Ber. für  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ .

Procente: C 39.85, H 2.58, N 10.33, Br 29.52.

Gef. » » 39.98, » 2.77, » 10.55, » 29.69.

Leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Eisessig, kochendem Wasser, schwer in kaltem Wasser. In verdünnten Alkalien und in Soda ist das Ureid ebenfalls leicht löslich und fällt beim Ansäuern unzersetzt wieder aus; kocht man dagegen mit Natronlauge, so wird Harnstoff abgespalten. Gegen Säuren ist die Verbindung sehr beständig.

Hydrazon. Versetzt man eine kalte Lösung des Ureids in Eisessig mit Phenylhydrazin und lässt 12 Stunden stehen, so scheiden sich auf Zusatz von Wasser gelbe Flocken ab. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zeigt dieses Hydrazon den Zersetzungspunkt 151°, allerdings nicht scharf, denn die Gasentwicklung beginnt schon einige Grade vorher. Gelbe, feine Nadeln.

Reduction. Natriumamalgam wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das Ureid nicht ein; bei gelinder Wärme aber, bei ungefähr 40°, geht die Reduction damit äusserst glatt vor sich, indem der Harnstoff abgetrennt und der Säurerest quantitativ in Mandelsäure übergeführt wird. Auf 1 g Substanz werden etwa 15 g Amalgam von 3 pCt. verbraucht, zur Vollendung der Reaction wird schliesslich noch einige Zeit auf kochendem Wasserbad erwärmt. Die vom Quecksilber abgegoessene und angesäuerte Flüssigkeit wird darauf mit Aether erschöpft, der Aether mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt und die Salzlösung vom Aether, der geringe Mengen schmieriger Substanzen enthält, getrennt. Die Bicarbonatlösung wird angesäuert, mit Aether extrahirt und der nach dem Abdestilliren desselben verbleibende Rückstand in Wasser aufgenommen und im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Die Mandelsäure, die man auf diese Weise erhält, wird am besten aus Benzol, worin sie in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt, sie scheidet sich dabei in schönen langen Nadeln ab vom Schmp. 118.

Zur näheren Identifizierung wurde mittels des Silbersalzes der Methyläther der Säure dargestellt. Dabei wurde zunächst ein Oel erhalten, das in Benzol gelöst, mit Ligroin versetzt und im Vacuum verdunstet in weissen Blättchen auskrystallisirte, vom Schmp. 52°. Zincke und Breuer<sup>1)</sup> geben an, der Mandelsäuremethyläther schmelze bei 47–49°, ich überzeugte mich aber, dass der auf gleiche Weise dargestellte Aether einer aus Benzaldehyd bereiteten Säure nach gehöriger Reinigung genau den Schmp. 52° zeigte.

*p*-Brombenzoylameisensäure. 3 g Ureid werden mit etwa 30 ccm 5procentiger Natronlauge erwärmt; der Körper löst sich rasch auf, und sobald die Flüssigkeit ins Sieden geräth, sieht man das schwer lösliche Natronsalz der neuen Säure sich ausscheiden, gleichzeitig kann man eine starke Entwicklung von Ammoniak wahrnehmen. Man fügt dann noch Wasser hinzu, bis klare Lösung entsteht, kocht der Vorsicht halber noch einige Minuten und fällt die Säure nach dem Erkalten mit Salzsäure aus. Nach dem Absaugen (das Filtrat kann mit Vortheil noch mit Aether erschöpft werden) krystallisirt man die *p*-Brombenzoylameisensäure aus Wasser um und erhält sie daraus in Form von atlasglänzenden kleinen Blättchen. Schmp. 108°. Am schönsten krystallisirt die Verbindung aus heissem Ligroin.

Analyse: Ber. für Br. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.COOH.

Procente: Br 34.93.

Gef. > > 34.73.

Ziemlich schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen. Die Säure zeigt sehr schön die von Claisen gefundene charakteristische Reaction der Benzoylameisensäure, d. h. sie giebt mit thiophenhaltigem Benzol und conc. Schwefelsäure einen roth-violetten Farbstoff, der nach Zusatz von Wasser vom Benzol aufgenommen wird. Wie schon erwähnt, ist das Natriumsalz der Brombenzoylameisensäure verhältnissmässig schwer löslich, es fällt aus einer gesättigten wässrigen Lösung auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge in Glaubersalz-ähnlichen Krystallen aus. Das Kaliumsalz ist bedeutend leichter löslich.

Hydrazon der *p*-Brombenzoylameisensäure. Fügt man zu einer lauwarmen, wässrigen Lösung der Säure eine schwach saure Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat, so fällt das Hydrazon in gelben Flocken aus. Aus verdünntem Eisessig krystallisirt die Verbindung in eigelben Nadeln vom Schmp. 180.5°. Gerade so wie das Hydrazon der Benzoylameisensäure, erleidet auch das der ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 636.

bromten Säure beim Kochen mit Alkohol eine geringe Zersetzung, indem es sich dabei etwas bräunt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}O_2N_2Br$ .

Procente: Br 25.08.

Gef. » » 25.21.

**Reduction.** Die Reduction der Brombenzoylameisensäure zu Mandelsäure mittels Natriumamalgam geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich; das Amalgam zerfließt allmählich, ohne Wasserstoff zu entwickeln. Die Isolirung und Reinigung der hierbei in theoretischer Ausbeute entstehenden Mandelsäure wird, wie oben beschrieben, vorgenommen.

**Ueberführung in *p*-Brombenzoësäure.** Um die Stellung des Broms in der Brombenzoylameisensäure zu finden und somit auch um die Constitution des Ureids völlig aufzuklären, wurde versucht, die Säure zu einer Brombenzoësäure zu oxydiren. Dies gelang am besten bei Anwendung von Silberoxyd. Die Säure wird in viel heissem Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Silberoxyd eine halbe Stunde lang gekocht. Die Wandungen des Kölbchens überziehen sich dabei mit einem feinen Silber Spiegel. Man filtrirt dann heiss ab, säuert mit Salzsäure an, da im Filtrat sich das Silbersalz vorfindet, und saugt die gefällte Säure ab. Dem Silberrückstand kann man durch Digeriren mit salzsäurehaltigem Alkohol nicht unbeträchtliche Mengen des Oxydationsproducts entziehen. Aus heissem verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung in flachen, perlmutterglänzenden Nadeln von dem für die *p*-Brombenzoësäure angegebenen Schmp. 251°.

Der Methyläther der *p*-Brombenzoësäure scheint noch nicht dargestellt worden zu sein. Er entsteht leicht aus dem Silbersalz mit Jodmethyl und stellt, aus Aether oder ganz verdünntem Alkohol umkrystallisirt, lange weisse Nadeln von äusserst angenehmem, obstartigen Geruch, Schmp. 81°, dar. Genau dieselben Eigenschaften besitzt der ebenfalls aus dem Silbersalz dargestellte Methyläther der oben beschriebenen Brombenzoësäure aus dem Imidazolou.

Mülhausen i. E. Chemie-Schule.

### 58. E. Tollens: Ueber eine Lampe zur Herstellung von Formaldehyd.

(Eingegangen am 11. Februar.)

Bei dem allgemeinen Interesse, welches der Formaldehyd in neuerer Zeit gewonnen hat, wird vielleicht gewünscht, die Bildung des Formaldehyds durch Oxydation des Methylalkohols mittels des Sauerstoffs der Luft ohne Schwierigkeit in Vorlesungen zu demonstrieren.

Vor 27 Jahren beschrieb A. W. Hofmann seinen schönen Vorlesungsversuch, bei welchem Luft durch ein Gefäss mit Methylalkohol getrieben, und das so erhaltene Gemenge in Berührung mit einer vorher erhitzten Platindrahtspirale flammenlos verbrannt wurde.

Von mir wurde dieser Apparat modificirt und zur Herstellung grösserer Mengen Formaldehyd benutzt<sup>1)</sup>; hierbei wurde, wie ich angab, als ich das Platin durch das von Loew benutzte Kupfer ersetzte, eine bedeutend bessere Ausbeute als früher erhalten, so dass der Apparat zur Gewinnung jeder Menge von Formaldehyd brauchbar geworden ist<sup>2)</sup>.

Diese Apparate können als Vorlesungsapparate dienen, aber ihre Aufstellung und die Nothwendigkeit des Functionirens einer Strahlpumpe oder eines Gebläses machen sie etwas unbequem, und jedenfalls ist die Anwendung eines Apparates, welcher einfach und immer bereit ist, und welcher nur die Entzündung eines Streichholzes erfordert, häufig angenehmer.

Dies ist möglich bei Anwendung einer mit Methylalkohol gefüllten gewöhnlichen gläsernen Spirituslampe, deren wenig hervorragender Docht von einer 2 cm hohen und fast 1 cm im Durchmesser haltenden, aus feinem Platindrahtnetz gebogenen Haube umgeben ist. Diese cylindrische, oben rund geschlossene Haube wird auf den horizontalen Theil des Dochthalters gesetzt.

Bringt man an den unteren Theil dieses Platindrahtaufsatzes ein brennendes Zündholz, so zeigt sich bald eine kleine Flamme, welche, sich vergrössernd, das Platindrahtnetz zum Glühen bringt.

Setzt man nun den Glashut der Spirituslampe einen Augenblick auf, so erlischt die Flamme, und es beginnt nach sofortiger Entfernung des Hutes die Entwicklung von Formaldehyd durch die unvollkommene Verbrennung des Methylalkohols, welchen der Docht heraufschafft, und welcher in der Nähe des stets glühend bleibenden Platins verdampft.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1629; 16, 917.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 2133.

Häufig bleibt die Lampe längere Zeit in guter Function, zuweilen jedoch, und dies fast regelmässig beim Vorhandensein von erheblichem Luftzug, erscheint eine wirkliche Flamme, und natürlich hört bei der jetzt vollständig gewordenen Verbrennung des Methylalkohols die Formaldehyd-Bildung auf.

Man verhütet dies sehr leicht durch Umgebung des Platins mit einem gewöhnlichen Schornsteinaufsätze der Bunsen'schen Gaslampen, und auf diese Weise bleibt das Platin stundenlang im flammenlosen Glühen.

Sobald das Platin glüht, bemerkt man die reizende Wirkung des Formaldehyds auf Augen und Nase, und dies zeigt sich besonders stark, wenn man ein Becherglas von 300—500 ccm Inhalt kurze Zeit über das glühende Platin hält und es dann vorsichtig der Nase nähert.

Hält man ein feuchtes Becherglas umgekehrt über die Lampe, so ist die erste Wirkung ein eigenthümliches Zusammen- und Abfließen des anhängenden Wassers; bringt man nach circa  $\frac{1}{2}$  Minute etwas ammon-alkalische Silberlösung<sup>1)</sup> (Silbernitratlösung mit Natron und sehr wenig Ammoniak versetzt, so dass sich der Silberoxydniederschlag kaum löst) in das wieder aufgerichtete Becherglas und schüttelt, so findet lebhaftes Schwärzen statt, und ebenso röthet sich auf gleiche Weise eingebrachte farblose Fuchsinschwefelsäure allmählich stark.

Gleich gut wie diese allgemeinen Aldehydreactionen gelingt auch die specielle Reaction auf Formaldehyd, die Bildung von Hexamethylenamintetrabromid (s. Legler<sup>2)</sup>, Horton<sup>3)</sup>), wenn man, wie folgt, arbeitet. Man benetzt das Becherglas mit Ammoniakflüssigkeit, hält es 20—30 Secunden lang umgekehrt über die Lampe, entfernt es von der Lampe, richtet es nach weiteren 20 bis 30 Secunden auf und bringt wenig Wasser und dann Bromwasser hinzu, worauf die Entstehung eines dicken Niederschlages die Gegenwart von Formaldehyd beweist.

Statt der obigen Lampe kann man unter Umständen auch die von Jäger zum Desodorisiren von Wohnungen empfohlene Lampe, welche einen Aufsatz aus Platinblech besitzt, und in welcher Spiritus mit gewissen Zusätzen verbrannt wird, benutzen, indem man sie statt mit Aethylalkohol mit Methylalkohol füllt, doch ist dies meistens nicht statthaft, da bei diesem Platinblechaufsatz und bei Methylalkoholfüllung das Auftreten einer Flamme und somit der Uebergang der theilweisen flammenlosen Verbrennung in die vollständige Flammenverbrennung und die Sistirung der Formaldehydbildung schwer ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1635, 1828.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 3350.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 1999.

hütet werden können; denn, meistens von selbst, jedenfalls aber bei dem geringsten Zuge, erscheint die Flamme und hört die Entwicklung von Formaldehyd auf.

Die Formaldehyd-Lampe ist ausser zu Vorlesungszwecken wahrscheinlich noch zu manchen anderen Benutzungen geeignet, denn sie kann zur Hervorbringung einer stark formaldehyd-haltigen Atmosphäre dienen, welche zu Desinfections- und Conservirungszwecken brauchbar ist, und welche Trillat <sup>1)</sup> mit Hilfe eines besonderen Apparates herstellen will.

Da Formaldehyd-Dampf, wie die Mittheilungen von Trillat, Berlioz, Hauser, Philipp und vielen Anderen bezeugen, hervorragend tödtlich auf Pilze wirkt, also Fäulnis- und Krankheitskeime vernichtet, so kann eine solche einfache Formaldehyd-Lampe in Anstalten, welche den oben genannten Zwecken dienen (z. B. Desinfectionsanstalten, Leichenhäusern, vielleicht Schlachthäusern etc.) sowie zur Anwendung in einigen Krankheiten brauchbar sein <sup>2)</sup>, denn sie liefert den Formaldehyd-Dampf durch die strömende Bewegung der heissen Gase unter Bedingungen, welche der Vertheilung des Formaldehyds in dem betr. Raume sehr günstig sind, und der Formaldehyd hat vor dem Chlor, der schwefligen Säure, dem heissen Wasserdampf, den Vortheil, dass Farben und empfindliche Gewebe nicht zerstört, und auch die Gegenstände nicht durch Feuchtigkeit verdorben werden.

59. K. Auwers: Ueber Trimethylbernsteinsäure und symmetrische  $\alpha\alpha$ -Dimethylglutarsäuren.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Die Ansicht von Zelinsky <sup>3)</sup>, dass bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester auf die Natriumverbindung des  $\alpha$ -Cyanpropionsäureesters und nachfolgenden Verseifung des Condensationsproductes zwei stereoisomere Trimethylbernsteinsäuren entstehen, ist noch nicht experimentell widerlegt worden und hat auch in Beilstein's Handbuch <sup>4)</sup> Aufnahme gefunden. Inzwischen sind in neuerer Zeit eine Reihe weiterer Mittheilungen über Trimethylbernsteinsäure erschienen, deren Angaben nicht in allen Punkten völlig mit einander

<sup>1)</sup> Comptes rendus 119, 563.

<sup>2)</sup> Für den Fall solcher praktischen Anwendung ist die obige Lampenvorrichtung zur Eintragung in die Rolle für Gebrauchsmuster angemeldet worden.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 459.

<sup>4)</sup> 3. Aufl. 1, 679.

übereinstimmen. Da die Existenz zweier stereoisomerer Formen dieser Säure im Widerspruch mit der van't Hoff'schen Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatome stehen würde, habe ich Trimethylbernsteinsäure nach den verschiedenen angegebenen Methoden dargestellt und die Präparate mit einander verglichen, besonders aber Zelinsky's zweite Trimethylbernsteinsäure einer genauen Prüfung unterworfen.

Es erwies sich bald als nöthig, die Untersuchung auch auf die symmetrischen  $\alpha\alpha$ -Dimethylglutarsäuren auszudehnen, wobei Ergebnisse erhalten wurden, die von den bisherigen Annahmen über die Isomerieverhältnisse dieser Säuren erheblich abwichen.

Gleichzeitig suchte ich bei dieser Arbeit die zum Theil recht unvollkommenen Methoden zur Trennung, Identificirung und Charakterisirung von Bernsteinsäuren und Glutarsäuren etwas zu verbessern.

Die Einzelheiten dieser Untersuchungen, bei denen ich von den Hrn. A. Oswald und J. F. Thorpe mit dem grössten Eifer unterstützt worden bin, werden demnächst an anderer Stelle ausführlich mitgetheilt werden. Hier beschränke ich mich darauf, die wesentlichen Resultate, soweit sie auf die Trimethylbernsteinsäure und Dimethylglutarsäure Bezug haben, in Kürze hervorzuheben.

1. Trimethylbernsteinsäure besteht nur in einer Modification.

Untersucht wurden Präparate, die nach folgenden Methoden dargestellt waren:

- a) Nach Zelinsky (a. a. O.) auf die angegebene Weise.
- b) Durch Oxydation von Camphersäure mit Chromsäure<sup>1)</sup>.
- c) Durch trockene Destillation von Camphoronsäure<sup>2)</sup>).
- d) Aus Natriummethylmalonsäureester und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester in Xylol bei 180°—190°<sup>3)</sup>.
- e) Aus denselben Substanzen in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade.

Die Säure auch noch durch Oxydation von Campher mit Salpetersäure darzustellen<sup>4)</sup>, erschien nach den Ergebnissen der übrigen Versuche unnöthig.

Alle diese Präparate stimmten in ihren Eigenschaften völlig überein. In reinem Zustand schmilzt die Säure constant bei 147° bis 148°, wenn man bis 130° rasch erhitzt, von da an aber so lang-

<sup>1)</sup> Koenigs, Diese Berichte 26, 2337.

<sup>2)</sup> Bredt, Diese Berichte 26, 3047.

<sup>3)</sup> Helle, Ein Beitrag zur Constitution der Camphoronsäure. Inaug.-Diss. Bonn. 1893. S. 21.

<sup>4)</sup> Bischoff, Diese Berichte 24, 1046.

<sup>5)</sup> Helle, Diss. S. 31.

<sup>6)</sup> Bredt, Diese Berichte 27, 2092.

sam, dass das Thermometer in je  $\frac{1}{4}$  Minute um je  $1^\circ$  steigt. Erhitzt man rascher, oder bringt man die Probe in ein Bad, das auf  $130^\circ$  bis  $140^\circ$  vorgewärmt ist, so findet man den Schmp. bei  $149^\circ$ — $150^\circ$ . Nur ein nach Koenigs dargestelltes Präparat konnte bloß auf den Schmp.  $145^\circ$  gebracht werden, da seine Menge sehr gering war.

Die abweichenden Schmelzpunktsangaben anderer Autoren — Zelinsky:  $140^\circ$ — $141^\circ$ , Bischoff und Koenigs:  $139^\circ.5$ , Bredt:  $135^\circ$ , Bredt und Helle:  $131^\circ$  bei raschem Erhitzen, bei langsamem tiefer — sind auf nicht völlige Reinheit der betreffenden Präparate zurückzuführen.

Bei  $152^\circ$ — $153^\circ$  spaltet die Säure Wasser ab und verwandelt sich in ihr Anhydrid, das unter gewöhnlichem Druck constant bei  $227^\circ$  siedet, unter 15 mm Druck bei  $106^\circ$ — $107^\circ$ . Der Schmelzpunkt des Anhydrids liegt bei  $31^\circ$  <sup>1)</sup>.

Aus rein wässriger Lösung geht die Säure mit Wasserdämpfen langsam über, aus stark schwefelsaurer rasch. Letztere Eigenschaft ist bereits von Koenigs beobachtet und für die Reindarstellung der Säure empfohlen worden.

Aus Wasser krystallisirt die Säure in glänzenden, derben, schiefwinkligen Prismen, die dem rhombischen <sup>2)</sup> System angehören <sup>3)</sup>.

Bei  $15^\circ$  lösen 100 Theile Wasser 9.57 Theile Säure.

Das elektrische Leitungsvermögen besitzt den Werth  $K = 0.0304$  <sup>4)</sup> <sup>5)</sup>.

Durch andauerndes Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf  $190^\circ$  bis  $200^\circ$  wird die Verbindung nicht verändert.

Ebensowenig lagert sich das Anhydrid um, wenn es längere Zeit im Sieden erhalten wird.

Die Angaben von Helle über das Calciumsalz der Säure, sowie die von Zelinsky und Besredka über das Silbersalz kann ich bestätigen.

Baryumsalz: Glänzende Blättchen. Schwer löslich. Enthält 1 Mol. Wasser.

Zinksalz: Büschelförmig verwachsene Prismen. In kaltem Wasser leicht, in heissem schwer löslich. Krystallisirt wasserfrei:

Bleisalz: Weisser, undeutlicher Niederschlag. Schwer löslich. Enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Kupfersalz: Amorpher, blaugrüner Niederschlag. Schwer löslich. Das kalt gefällte Salz enthält  $2H_2O$ , das heiss gefällte 1  $H_2O$ .

<sup>1)</sup> Vergl. Helle, Diss. S. 26, 36.

<sup>2)</sup> Nach Messungen von Hrn. Dr. v. Kraatz-Kosoblan.

<sup>3)</sup> Vergl. Fock, diese Berichte 27, 2049.

<sup>4)</sup> Nach einer Bestimmung von Hrn. Priv.-Doc. Dr. Paul.

<sup>5)</sup> Vergl. Walden, Zeitschr. f. physikal. Chem. 8, 475.

Anilsäure,  $C_6H_5\langle\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\rangle.NH.C_6H_5$ : Nadeln. Schmp. 134° bis 135°.

Anil,  $C_6H_5\langle\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\rangle.NC_6H_5$ : Nadeln. Schmp. 129°.

*p*-Tolilsäure,  $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\rangle.NH.C_7H_7$ : Tafeln. Schmp. 126°.

*p*-Tolil,  $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\rangle.NH.C_7H_7$ : Nadeln. Schmp. 117°.

$\beta$ -Naphtilsäure,  $C_{10}H_7\langle\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\rangle.NH.C_{10}H_7$ : Prismen. Schmp. 153°.

$\beta$ -Naphtil,  $C_{10}H_7\langle\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\rangle.NH.C_{10}H_7$ : Nadeln. Schmp. 148°.

2. Zelinsky's vermeintliche isomere Trimethylbernsteinsäure (100°—101°) ist ein Gemisch stereoisomerer Dimethylglutarsäuren.

Die bei etwa 100° schmelzende Säure, die neben Trimethylbernsteinsäure aus  $\alpha$ -Cyanpropionsäureester und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester entsteht, wurde theils nach der Vorschrift von Zelinsky, theils in etwas anderer Weise isolirt und gereinigt.

Bei der Behandlung mit Acetylchlorid lieferte dieses Product ein Anhydrid vom Schmp. 94°—95°, das alle Eigenschaften des Anhydrids der Dimethylglutarsäuren besass.

Durch kochendes Wasser wurde dieses Anhydrid quantitativ in eine constant bei 127°—127,5° schmelzende Säure übergeführt, die sich als maleinoide Dimethylglutarsäure erwies.

Andauerndes Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 190°—200° verwandelte diese Säure in ein unscharf bei 103°—104° schmelzendes Product. Ebenso verhielt sich auf anderem Wege gewonnene mal. Dimethylglutarsäure.

Durch Einwirkung von Anilin, *p*-Toluidin und  $\beta$ -Naphtylamin entstanden aus dem Anhydrid Säuren, die als identisch mit der Anilsäure, *p*-Tolilsäure und  $\beta$ -Naphtilsäure der mal. Dimethylglutarsäure erkannt wurden.

Ferner wurde aus dem bei etwa 100° schmelzenden Product eine Säure vom Schmp. 140°—141° isolirt, die sich als eine neue sym. Dimethylglutarsäure erwies.

Auch geringe Mengen *n*-Dimethylbernsteinsäure enthielt das fragliche Product, die in Gestalt ihres bei 87° schmelzenden Anhydrids gewonnen und mit Hilfe ihrer Anil- und *p*-Tolilsäure identificirt wurde.

Irgend ein Product, welches den Charakter einer trialkyirten Bernsteinsäure gezeigt hätte, konnte in dem Gemisch nicht aufgefunden werden.

3. Die symmetrische Dimethylglutarsäure existirt in zwei stereoisomeren Modificationen, die bei 140°—141° und 127°—128° schmelzen.

Untersucht wurden Präparate, die nach folgenden Methoden dargestellt waren:

- a) Aus dem Natriumsalz des  $\alpha$ -Cyanpropionsäureesters und Methylenjodid<sup>1)</sup>.
- b) Aus Natriummethylmalonsäureester und Methylenjodid<sup>2)</sup>.
- c) Durch Methylierung des Dicarboxylglutarsäureesters<sup>3)</sup>.
- d) Aus Natriummethylmalonsäureester und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester<sup>4)</sup>.
- e) Aus Natrium- $\alpha$ -Cyanpropionsäureester und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester. (Vergl. oben.)

Die Darstellung der Dimethylglutarsäure aus Natriummethylmalonsäureester und Methacrylsäureester<sup>5)</sup>, sowie durch Methylierung des sog. Isobutenyltricarbonsäureesters<sup>6)</sup> wurde nicht ausgeführt, da bei diesen Reactionen nach früheren Untersuchungen dieselben Producte wie bei den übrigen mit Sicherheit zu erwarten waren.

Bei allen angeführten Bildungsweisen entsteht ein Gemisch annähernd, oder wahrscheinlich genau gleicher Mengen der beiden stereoisomeren Formen der Dimethylglutarsäure, mit einziger Ausnahme der Zelinsky'schen Methode, welche weitaus überwiegend die maleinoide Säure liefert.

Eine befriedigende Trennung der beiden Stereoisomeren kann durch fractionirte Krystallisation nicht erzielt werden, wohl aber mit Hilfe von Acetylchlorid oder durch die Calciumsalze.

Die neue Säure (140°—141°) stellt die fumaroide Form der Dimethylglutarsäure dar.

Aus heissem Wasser scheidet sie sich in derben, flachen Nadeln aus, die vielfach concentrisch verwachsen sind. Bei freiwilliger Verdunstung erhält man breite, etwas gezackte Prismen.

Krystallform: monosymmetrisch<sup>7)</sup>.

Bei 17° lösen 100 Theile Wasser etwa 4.4 Theile Säure, bei 25° 5.6 Theile.

<sup>1)</sup> Zelinsky, diese Berichte 22, 2823.

<sup>2)</sup> Bischoff, diese Berichte 23, 1464.

<sup>3)</sup> Guthzeit und Dressel, Ann. d. Chemie, 256, 184.

<sup>4)</sup> Bischoff und Mintz, diese Berichte 23, 649; Auwers und Jackson, diese Berichte 23, 1611; Auwers u. Köbner, diese Berichte 24, 1929; Auwers u. Kauffmann, diese Berichte 25, 3232.

<sup>5)</sup> Auwers u. Köbner, diese Berichte 24, 1936.

<sup>6)</sup> Bischoff u. Jaunnicker, diese Berichte 23, 3402; Bischoff und Mintz, a. a. O.

<sup>7)</sup> Nach Messungen des Herrn Dr. v. Kraatz-Koschlan.

In Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton und Essigester ist die Säure leicht löslich, weniger in Chloroform. In kaltem Benzol ist sie schwer löslich, mässig leicht in heissem, so gut wie unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Mit Wasserdämpfen ist die Säure auch aus stark schwefelsaurer Lösung nicht flüchtig.

Elektrisches Leitungsvermögen:  $K = 0.00593^1$ .

Die Säure ist optisch inaktiv und besitzt das der Formel  $C_7H_{12}O_4$  entsprechende Moleculargewicht.

Im Vacuum destillirt die Säure ohne Veränderung. Auch unter gewöhnlichem Druck können kleine Mengen nahezu unzersetzt destillirt werden. Bei sehr langsamer Destillation unter Atmosphärendruck spaltet die Säure dagegen Wasser ab und geht in das bekannte Dimethylglutarsäureanhydrid ( $94^\circ$ — $95^\circ$ ) über.

Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf  $190^\circ$ — $200^\circ$  wird die Säure z. Th. in die isomere Verbindung umgelagert und es entsteht ein ungefähr äquimoleculares Gemisch der beiden Stereoisomeren.

Von siedendem Acetylchlorid wird die Säure nicht angegriffen, im Rohr bei  $100^\circ$  wird sie von diesem Agens sehr langsam in das gemeinsame Anhydrid ( $94^\circ$ — $95^\circ$ ) übergeführt.

Die schon von Zelinsky aufgefundenene Säure ( $127^\circ$ — $128^\circ$ ) ist die maleinöide Form der Dimethylglutarsäure.

Den früheren Angaben über die Säure ist Folgendes hinzuzufügen:

Bei  $17^\circ$  lösen 100 Theile Wasser etwa 4.1 Theile Säure; bei  $25^\circ$  4.9 Theile. Die Verbindung ist also um ein Geringes schwerer löslich als die isomere.

Bei der Destillation unter möglichst niedrigem Druck spaltet die Säure kein Wasser ab, lagert sich aber z. Th. in die fum. Modification um. Schon unter einem Druck von etwa 200 mm geht ein grosser Theil der Säure bei der Destillation in das Anhydrid ( $94^\circ$ — $95^\circ$ ) über.

Gegen Salzsäure bei hoher Temperatur verhält sich die Säure wie ihr Isomeres.

Acetylchlorid verwandelt schon in der Kälte die Säure rasch in Anhydrid.

Eigenschaften und gegenseitige Beziehungen der beiden Säuren weisen manche Aehnlichkeiten mit den analogen stereoisomeren Hexahydroisophtalsäuren auf.

Das gleichfalls schon lange bekannte gemeinsame Anhydrid der Säuren hat den mehrfach angegebenen Schmelzpunkt und siedet bei gewöhnlichem Druck constant bei  $272^\circ$ . Es ist durch seine

<sup>1)</sup> Bestimmung von Herrn Priv.-Doc. Dr. Paul.

Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; die Krystalle sind monosymmetrisch<sup>1)</sup>).

Das gemeinsame Imid der Säuren krystallisirt in Nadeln, die bei 173°—174° schmelzen.

Die fum. Säure bildet ein schwer lösliches saures Calciumsalz,  $(C_7H_{11}O_4)_2Ca$ .

Derivate der mal. Säure mit Basen:

Anilsäure: Nadeln. Schmp.: 157°.

Anil: Nadeln. Schmp.: 208°—209°.

*p*-Tolilsäure: Nadeln. Schmp.: 179°.

*p*-Tolil: Nadeln. Schmp.: 233°.

$\beta$ -Naphtilsäure: Flache Prismen. Schmp.; 151°.

$\beta$ -Naphtil: Nadeln. Schmp.: 231°—232°.

$\alpha$ -Naphtilsäure: Nadeln. Schmp.: 155°.

$\alpha$ -Naphtil: Blättchen. Schmp.: 199°.

4. Die vermeintliche sym. Dimethylglutarsäure (102° bis 104°) ist ein, wahrscheinlich äquimoleculares, Gemisch der fum. und mal. Dimethylglutarsäure.

Durch die Auffindung der neuen sym. Dimethylglutarsäure war die Zahl dieser Verbindungen auf drei gestiegen, während die van 't Hoff'sche Theorie nur zwei voraussagen lässt. Die nähere Untersuchung ergab schliesslich, dass die von Zelinsky, Bischoff und mir oft untersuchte vermeintliche sym. Dimethylglutarsäure vom Schmelzpunkt 102°—104° kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch der beiden beschriebenen Dimethylglutarsäuren ist. Dieser Sachverhalt konnte so lange verborgen bleiben, weil, wie erwähnt, bei allen Bildungsweisen der Dimethylglutarsäure, mit Ausnahme der Zelinsky'schen Methode die beiden Isomeren stets in gleichen Mengen entstehen, und dieses Gemisch sich durch Umkrystallisiren nicht trennen lässt. Man erhält daher regelmässig ein Product, das zwar nicht ganz scharf, aber constant schmilzt, und auch im Uebrigen ganz den Eindruck einer einheitlichen Verbindung macht.

Eine grosse Anzahl von Präparaten dieser angeblichen Dimethylglutarsäure wurde auf verschiedenen Wegen hergestellt. Ausnahmslos konnten sie durch Acetylchlorid oder mit Hilfe der Calciumsalze zerlegt werden, und in allen Fällen wurden die beiden Säuren (140°) und (127°) als Spaltungsproducte erhalten.

Andererseits waren künstlich hergestellte äquimoleculare Mischungen beider Säuren in Bezug auf Schmelzpunkt, Krystallform, Löslichkeit und chemisches Verhalten von jenen Präparaten nicht zu unterscheiden. Ein derartiges Gemisch schmolz z. B. bei 104°.5, krystallisirte aus Wasser oder Benzol in matten, harten, drusigen Aggregaten,

<sup>1)</sup> Nach Messungen von Herrn Dr. v. Kraatz-Koschlau.

und 100 Theile Wasser lösten von ihm bei 17° 8.5 Theile. Von einem Präparat der sogen. *n*-Dimethylglutarsäure, das durch Erhitzen des Anhydride mit Salzsäure im Rohr auf 190°–200° dargestellt war, lösten sich bei 19° 9.3 Theile. In beiden Fällen war also die Löslichkeit gegenüber der der reinen Säuren auf etwa das Doppelte erhöht.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

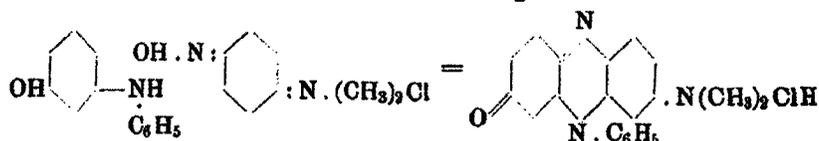
60. George F. Jaubert:  
Beiträge zur Constitution der Safranine.

(I. Mittheilung.)

(Eingegangen am 29. Januar.)

In dem erloschenen D. R.-P. No. 50612 wird u. A. durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf *m*-Oxydiphenylamin ein schwarzer Farbstoff erhalten, welcher wahrscheinlich der Gruppe der Oxazine angehört.

Es hat sich nun gezeigt, dass die Reaction zwischen den beiden genannten Körpern in ganz anderem Sinne verläuft, wenn man dieselbe in Abwesenheit von Mineralsäuren vornimmt. In diesem Falle greift die Nitrosogruppe in die *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe des *m*-Oxydiphenylamins ein, nach der Gleichung:

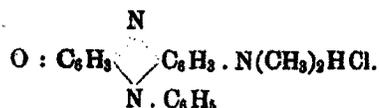


und man erhält so einen Phenazinfarbstoff und zwar ein Derivat des Safranins.

Dieser neue Farbstoff ist schön carminroth gefärbt und zeigt alle Reactionen und Eigenschaften der Safraninfarbstoffe.

Alle Monoalkyl- bzw. phenylsubstituirten Metamidophenole sind dieser Safraninbildung fähig. — Dialkylmetamidophenole, mit Nitrosodimethylanilin in Abwesenheit von Mineralsäuren condensirt, geben auch rothe Farbstoffe, welche ich bis jetzt nicht weiter untersucht habe.

Diese Bildung von Safraninderivaten erfolgt in zwei von einander trennbaren Phasen — zuerst, der Bildung des Toluylenblaus entsprechend, bildet sich ein blaues Indophenol; dann geht die Reaction weiter, unter Bildung des rothen Farbstoffes und Schliessen des Azinringes:



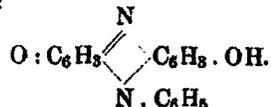
Um zu dem erwähnten rothen Farbstoff aus Nitrosodimethylanilin und *m*-Oxydiphenylamin zu gelangen, verfährt man folgendermaassen: 9 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat, 9 g *m*-Oxydiphenylamin, 7 g geschmolzenes Natriumacetat, 400 ccm Alkohol oder Eisessig werden zusammengemischt und auf dem Wasserbade erhitzt, bis ein Zunehmen der Farbstoffbildung sich nicht mehr beobachten lässt. — Nach dem Entfernen des Alkohols wird die Farbstoffschmelze in angesäuertem Wasser gelöst und nach dem Filtriren durch wiederholtes Fällen mit Kochsalz und Lösen in Alkohol der neue rothe Farbstoff gereinigt. — Die Ausbeute ist eine sehr unbefriedigende; es werden kaum 2 g des neuen Farbstoffes erhalten.

Ich schlage vor, den neuen Farbstoff als »Dimethylsafraninon« zu bezeichnen (siehe weiter unten).

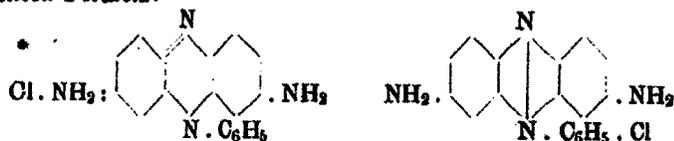
Das Dimethylsafraninon bildet ein braunrothes Krystallpulver, welches aus verdünnter Essigsäure nach einigen Tagen in grünen, millimeterlangen Nadeln krystallisirt. — Das mit Kochsalz ausgeschiedene Dimethylsafraninon ist das salzsaure Salz und besitzt folgende Formel:  $C_{20}H_{22}N_3OCl$  (siehe die Analysen des einfachen Safraninons). Das salzsaure Salz löst sich leicht in Wasser mit rother Farbe, in conc. Salzsäure mit violetter Farbe, in conc. Schwefelsäure mit schmutzig-grüner Farbe, und diese Lösung zeigt den Diobromismus der Rosindonderivate von O. Fischer und Hepp.

In Alkohol löst sich der neue Farbstoff mit orangerother Farbe und gelber Fluorescenz. Mit mässig conc. Natronlauge wird das Chlorhydrat zersetzt und die Farbstoffbase gefällt. Der neue Farbstoff besitzt keinen technischen Werth, da er weder basisch genug ist, um tannirte Baumwolle echt zu färben, noch sauer genug, um Wolle in saurem Bade färben zu können.

Wird in der oben angeführten Vorschrift zur Darstellung des Dimethylsafraninons das *p*-Nitrosoalkylanilin durch *p*-Nitrosophenol ersetzt, so wird ein dihydroxyliertes Phenylphenazin erhalten, wohl von folgender Constitution:



Dieser Körper ist mit dem Safranin von R. Nietzki und Otto identisch. Durch diese neue Safranolsynthese wird die Stellung der Amidgruppen im Safranin festgestellt. Das Phenosafranin besitzt also eine der folgenden möglichen und bereits von A. Bernthsen aufgestellten Formeln:



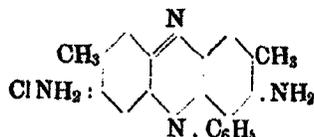
Ob das Safranin eine chinoide Bindung besitzt oder als Ammoniumbase zu betrachten ist, hoffe ich bald feststellen zu können. Ich halte jedoch die erste Formel mit der Chinoidbindung für die wahrscheinlichste.

Die Constitution der Safraninfarbstoffe einmal festgestellt, war es leicht, eine Safraninsynthese auszuführen. Dies geschah durch Condensation eines *m*-Amidodiphenylaminderivates mit *p*-Nitrosoanilin oder Chinondichlorimid.

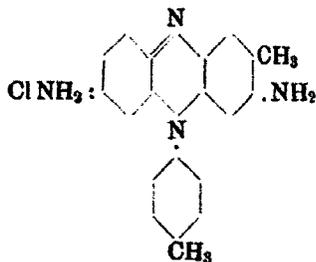
#### Darstellung des Safranins.

Metamidoderivate des Diphenyl- bzw. Ditolyamins sind bis jetzt nicht dargestellt worden. Durch Nitriren und nachheriges Reduciren des Benzoyl-*p*-ditolyamins erhielt Lellmann ein *o*-Nitro- und *o*-Amidoderivat. Wird aber das *p*-Ditolyamin in concentrirter Schwefelsäure gelöst und in der Kälte mit der berechneten Menge Salpetersäure nitriert, so erhält man, allerdings in sehr geringer Menge neben anderen Producten, ein Metanitroderivat, welches durch Reduciren das Metamidodi-*p*-tolylamin liefert<sup>1)</sup>.

Diese Base, mit Chinondichlorimid condensirt, liefert ein mit dem Safranin T des Handels isomeres Safranin. Das Safranin T wird durch Oxydation von gleichen Molekülen *p*-Tolylendiamin, Anilin und *o*-Toluidin dargestellt und besitzt folgende Constitution:



Das neue Safranin aus Chinondichlorimid und *m*-Amidoditolyamin besitzt die isomere Formel:



Die Farbstoffdarstellung wurde in folgender Weise ausgeführt: 2.5 g Metamidoditolyamin und 2.0 g Chinondichlorimid werden mit

<sup>1)</sup> Ich behalte mir vor, diese Verbindung in einer besonderen Mittheilung eingehend zu beschreiben.

50 cem Eisessig gemischt. Das Gemisch wird im Wasserbade erhitzt, bis ein Zunehmen der Farbstoffbildung nicht mehr stattfindet. Alsdann wird die Farbstoffschmelze in heissem Wasser gelöst und die rothe Lösung vom Rückstand abfiltrirt. Der Farbstoff wird mit Kochsalz ausgesalzen und durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Der reine Farbstoff bildet ein cantharidengrünes Krystallpulver, welches das salzsaure Salz der Base darstellt und sich leicht in Wasser löst mit rother Farbe und gelber Fluorescenz. — Die Fluorescenz lässt sich am besten in alkoholischer Lösung beobachten. Der Farbstoff löst sich in concentrirter Salzsäure mit blauer, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Natriumnitrit und Ansäuern eine blaue Monodiazoverbindung, welche mit  $\beta$ -Naphthol combinirt ein Blau liefert. — Der neue Farbstoff besitzt stark basische Eigenschaften und färbt taunirte Baumwolle in rothen Nüancen. — Die Färbungen, welche mit diesem neuen Farbstoffe erhalten werden, sind von den Färbungen mittels Safranin T nicht zu unterscheiden. — Diese Thatsache zeigt, dass die relative Stelle der Methylgruppen im Safraninkern kaum Einfluss auf die Farbe übt.

Das aus Alkohol krystallisirte Chlorhydrat wurde analysirt und gab folgende Daten:

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{19}N_4Cl$ .

Procente: N 16.83, Cl 10.13.

Gef. » » 16.08, » 10.93.

#### Darstellung des Safranols.

Das Safranol entsteht, wie ich es schon gesagt habe, durch Condensiren des *m*-Oxydiphenylamins mit *p*-Nitrosophenol. — Die Darstellung gelingt auch durch Oxydiren eines Gemisches von *m*-Oxydiphenylamin und *p*-Amidophenol in Abwesenheit von Mineralsäuren.

Darstellung aus *p*-Nitrosophenol. 18.5 g *m*-Oxydiphenylamin, 22 g Natronsalz des *p*-Nitrosophenols, 20 g Natronhydrat, 500 cem Wasser werden 6 Stunden auf dem Wasserbade unter häufigem Rühren erhitzt. Beim Erkalten (über Nacht stehen lassen) krystallisirt das Natronsalz des Safranols in centimeterlangen flachen Nadeln aus, welche abfiltrirt werden. Aus der Mutterlauge wird das noch darin enthaltene Safranol mit 30 proc. Essigsäure gefällt. — Die Ausbeute beträgt ca. 82 pCt. der Theorie.

Darstellung aus *p*-Amidophenol. 18.5 g *m*-Oxydiphenylamin, 14.5 g *p*-Amidophenolchlorhydrat, 10.0 g Natronhydrat werden in 500 cem heissem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten wird eine kalte Lösung von 30 g Kaliumbichromat in 300 g Wasser zugegeben.

Das Gemisch wird unter Rühren sich selbst 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Dann werden 50 g Natronhydrat

in concentrirter Lösung zugegeben und das Gemisch auf dem kochenden Wasserbade 12 Stunden digerirt, alsdann die entstandene rothe Lösung mit viel heissem Wasser verdünnt, filtrirt und das Safranol mit verdünnter Essigsäure gefällt. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie.

In Wasser ist das Safranol unlöslich, wenig löslich in Aether und Alkohol, leicht in Alkalien, wodurch es durch Säuren wieder gefällt wird.

Das Safranol ist einsäurig und bildet saure Salze.

Das Natriumsalz gab bei der Analyse folgende Daten:

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{11}N_2O_2Na$ .

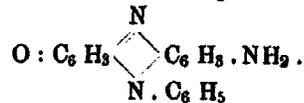
Procente: Na 7.42.

Gef. \* \* 7.85.

#### Darstellung des Safraninons.

Unter diesem Namen verstehe ich Farbstoffe, welche eine Chinongruppe und eine Amidogruppe enthalten, und welche durch Condensiren von *p*-Nitrosoaminen mit monosubstituirten *m*-Amidophenolen entstehen (siehe oben).

Das einfachste Safraninon besitzt folgende Formel:



Dieser Farbstoff entsteht auch, und sogar leichter, durch Oxydation von gleichen Molekülen *p*-Phenylendiamin und *m*-Oxydiphenylamin nach folgender Weise: 18.5 g *m*-Oxydiphenylamin, 18.0 g salzsaures *p*-Phenylendiamin, 12.5 g Natronhydrat werden in 1 L heissem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten wird eine kalte Lösung von 30 g Kaliumbichromat in 300 g Wasser zugegeben. Das Gemisch wird unter Rühren sich selbst 24 Stunden überlassen. — Dann wird die Lösung mit Essigsäure angesäuert, aufgeköcht und kochend heiss filtrirt. — Aus dem Filtrat wird der Farbstoff mit Kochsalz gefällt.

Sehr schlechte Ausbeute, wie beim Dimethylsafraninon.

Der ausgeschiedene Farbstoff ist ein salzsaures Salz und wird durch Lösen in verdünnter Essigsäure und Auskrystallisirenlassen nach einigen Tagen in grünlänzenden Krystallen erhalten. — Das Safraninon löst sich leicht in Wasser mit carminrother Farbe und gelber Fluorescenz, in concentrirter Salzsäure mit violetter Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit schmutzig-grüner Farbe, diese Lösung zeigt den Dichroismus der Rosindonderivate von O. Fischer und Hepp. — In Alkohol löst sich das Safraninon mit orangerother Farbe und gelber Fluorescenz. — Mit mässig concentrirter Natronlauge wird das Chlorhydrat zersetzt und die Farbstoffbase gefällt. — Der neue Farbstoff färbt tannirte Baumwolle in unechten rothen Nüancen.

Das Safraninon wurde analysirt und gab folgende Daten:

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{14}N_3OCl$ .

Procente: N 13.00.

Gef. » » 12.49.

Das Safraninon enthält eine Amidogruppe, welche sich diazotiren lässt. Die blaue Diazoverbindung giebt mit  $\beta$ -Naphthol combinirt einen blauen Farbstoff.

Das Safraninon entsteht auch in sehr kleinen Quantitäten, nebst vielen blauen Nebenproducten, durch Erhitzen des Safranols mit Ammoniak 8 Stunden auf  $180^\circ$ .

Das Safraninon mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit auf  $180^\circ$  erhitzt, gab neben einer grossen Menge von Nebenproducten Spuren eines rothen Farbstoffes, welcher die Reactionen des Phenosafranins zeigte.

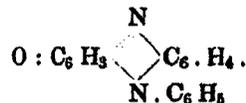
Das Safraninon geht leicht in das Safranol über durch Erhitzen am Rückflusskühler mit alkoholischer Kalilauge oder 75 procentiger Schwefelsäure.

Durch Eliminirung der Amidogruppe geht das Safraninon in das Safranon über.

#### Darstellung des Safranons.

Das Safranon entsteht durch Entamidirung des Safraninons oder durch Erhitzen des Safranids (Azosafranin von O. Fischer und Hepp) am Rückflusskühler mit 75 proc. Schwefelsäure.

Das Safranon besitzt folgende Constitution:



50 g Safranid (Azosafranin), 450 g Schwefelsäure-Monohydrat, 150 g Wasser werden auf  $170-180^\circ$  am Rückflusskühler 10 Stunden erhitzt. — Das Reactionsproduct wird mit viel Wasser verdünnt und die rothe Lösung kochend heiss filtrirt. — Der Rückstand (blaue Nebenproducte) wird mit heissem Wasser extrahirt.

Die Filtrate werden zusammengebracht und nach dem Erkalten zuerst die Schwefelsäure mit Natriumcarbonat beinahe neutralisirt und dann das wenig basische Safraninon mit Natriumacetat gefällt. — Aus der Mutterlauge wird das unverändert gebliebene Safranid mit Natronhydrat gefällt. Aus 50 g Safranid wurden 7 g Safranon erhalten und 6 g unverändertes Safranid wiedergewonnen.

Das Safranon wird gereinigt durch Lösen in verdünnten Mineralsäuren und Fällen mit Natriumacetat, so erhält man kleine braune Nadeln, welche kein Chlor enthalten.

Analys: Ber. für  $C_{18}H_{19}N_3O$ .

Procente: N 10.29.

Gef. » » 10.32.

Das Safranon löst sich etwas in heissem Wasser mit fuchsinrother Farbe, sehr leicht in Alkohol, aber ohne Fluorescenz, wie alle monosubstituirten Phenylphenazine, löst sich mit braunrother Farbe und grünem Ueberschein (Dichroismus) in concentrirter Schwefelsäure.

Untersuchungen der Safraninderivate folgender Formel sind im Gange.



In dieser Formel bezeichnet R einen Alkyl- oder Benzylrest.

R. Università di Roma — Istituto Chimico, Januar 1895.

#### 61. A. Spieckermann: Ueber Stearoxyl- und Behenoxylsäure.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Für die bei der Oxydation von Stearol- und Behenolsäure mit Salpetersäure entstehende Stearoxyl-<sup>1)</sup> bzw. Behenoxylsäure<sup>2)</sup>,  $C_{18}H_{33}O_4$  und  $C_{22}H_{49}O_4$ , sind die Constitutionsformeln noch nicht ganz sicher festgestellt. Um zu entscheiden, ob sie, wie es nach den neuerdings ermittelten Constitutionsformeln der Stearol- und Behenolsäure<sup>3)</sup> wahrscheinlich ist, und wie es auch V. Meyer und P. Jacobson<sup>4)</sup> in ihrem Lehrbuch der organischen Chemie annehmen, Orthodiketoverbindungen sind, bei denen die Atomgruppe  $\cdot\text{C}:\text{C}\cdot$  der Ausgangssäuren durch die Gruppe  $\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot$  ersetzt ist, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. C. Liebermann einige Versuche unternommen und zunächst die gesuchten Oximverbindungen erhalten. Hiernach können die beiden Säuren jetzt als 9, 10-Diketostearin- bzw. 13, 14-Diketo-behensäure bezeichnet werden.

Die als Ausgangsmaterial verwendete Stearoxyl- und Behenoxylsäure wurde nach einem etwas veränderten Verfahren nach Overbeck<sup>5)</sup> und Haussknecht<sup>6)</sup> durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten. Es empfiehlt sich, diese Operation wiederholt in zahlreichen kleinen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 140, 63.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 143, 46 und diese Berichte 26, 644.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 172 u. 176. <sup>4)</sup> Bd. I, 519. <sup>5)</sup> loc. cit.

<sup>6)</sup> loc. cit.

Portionen auszuführen, da beim Verarbeiten grösserer Mengen auf einmal die Ausbeute erheblich verringert wird.

Je ca. 8 g fein gepulverte Stearol- bzw. Behenolsäure werden daher im Kölbchen mit abgeblasener Salpetersäure vom spec. Gew. 1.45 zur breiigen Consistenz durchgefuechtet und dann unter Umschütteln etwa eine Minute vorsichtig erwärmt, bis der Kolbeninhalt eine gelbe, klare Flüssigkeit bildet. Wenige Augenblicke nach dem Entfernen der Flamme beginnt unter starker Erwärmung und heftiger Entwicklung brauner Dämpfe die Oxydation, die man durch sofortiges Kühlen des Kolbens unterbricht.

Das feste, gelbe Reactionsproduct wird zur Entfernung der salpetrigen Säure mit Wasser ausgeknetet, getrocknet und aus 95procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die Stearoxylsäure erhält man schon nach zweimaligem Umkrystallisiren völlig rein als schwach hellgelb gefärbte Blättchen vom Schmp. 86°. Sie ist in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{32}O_4$ .

Procente: C 69.23, H 10.26.

Gef. » » 69.31, » 10.64.

Die Behenoxylsäure ist durch Krystallisiren aus 95procentigem Alkohol nicht absolut rein zu erhalten, da sie geringe Mengen von Arachinsäure hartnäckig festhält. Man schüttelt daher das aus 95procentigem Alkohol einmal umkrystallisirte Rohproduct mit warmem Ligroin aus, in dem sich nur die Arachinsäure löst, und krystallisirt den Rückstand noch einige Male aus Alkohol um. Reine Behenoxylsäure krystallisirt in schwach gelblichen Blättchen, die bei 93° schmelzen und dieselben Lösungsverhältnisse wie Stearoxylsäure zeigen.

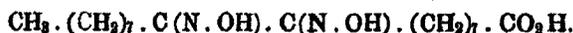
Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{40}O_4$ .

Procente: C 71.74, H 10.87.

Gef. » » 72.03, » 11.32.

Die Ausbeute bleibt auch bei vorsichtigem Arbeiten ziemlich gering. Man erhält Stearoxylsäure in einer Ausbeute von 20—25 pCt., Behenoxylsäure in einer solchen von ca. 18 pCt. der angewendeten ungesättigten Säure.

#### Diketoximstearinsäure,



1 Mol. Stearoxylsäure wird in möglichst wenig 95procentigem Alkohol mit 4 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 6 Mol. Natronhydrat 3—4 Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Die beim Erkalten gallertartig gerinnende Masse wird mit etwas Wasser verdünnt, dann unter möglichster Vermeidung von Erwärmung mit einem grossen Ueberschuss kalter Salzsäure versetzt und die in weissen Flocken

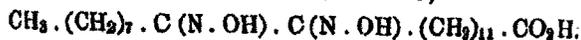
ausfallende Diketoximstearinsäure auf dem Filter mit Wasser gewaschen. Aus dem in quantitativer Ausbeute erhaltenen getrockneten Rohproduct gewinnt man die Diketoximstearinsäure durch zweimaliges Umkrystallisiren aus 95 procentigem Alkohol als weisse, mikroskopische Nadelchen, die bei 153—154° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{48}H_{74}N_2O_4$

Procente: N 8.19.

Gef. „ „ 8.45.

#### Diketoximbehensäure,



Rohe Diketoximbehensäure wurde ebenfalls nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten. Sie wird durch Ausschütteln mit warmem Benzol, in dem sie kaum löslich ist, von geringen Mengen Ketoximketobehensäure getrennt und durch Umkrystallisiren aus 95 procentigem Alkohol als weisse, verfilzte Nadelchen gewonnen, die bei 144—145° schmelzen und mit Ausnahme von Ligroin und Benzol in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

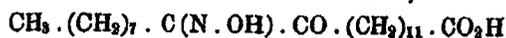
Analyse: Ber. für  $C_{49}H_{73}N_2O_4$ .

Procente: C 66.83, H 10.55, N 7.04.

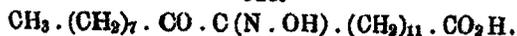
Gef. „ „ 66.73, „ 10.82, „ 7.29.

Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lässt sich von der Diketoximbehensäure das Hydroxylamin z. Th. wieder abspalten. Die Beckmann'sche Umlagerung dieser Verbindung ist mir bisher noch nicht gelungen.

#### Ketoximketobehensäure,



oder



Um zu einer Säure zu kommen, in der nur die eine Ketogruppe der Behenoxylsäure oximirt ist, wurde 1 Mol. Behenoxylsäure mit  $1\frac{1}{10}$  Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 3 Mol. Natronhydrat in möglichst wenig 95 proc. Alkohol 3—4 Stunden auf dem Wasserbade digerirt.

Die alkalische, gelbgefärbte Flüssigkeit wird wie die der Diketoximbehensäure weiter behandelt. Aus dem getrockneten, weissen Rohproduct wurden drei Verbindungen isolirt: eine stickstofffreie Säure, die Diketoximbehensäure und die neue Ketoximketobehensäure.

Zur Trennung wird das Säuregemisch in siedendem Aceton gelöst. Beim Erkalten scheidet sich eine stickstofffreie Säure in weissen, atlaglänzenden Blättchen aus, die mehrmals aus Alkohol oder aus Aceton umkrystallisirt, bei 74—75° schmelzen. Die Eigenschaften wie die Analysenzahlen stimmen mit denen der Behensäure gut überein.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{44}O_2$ .

Procente: C 77.65, H 12.94.

Gef. » » 77.70, » 13.12.

Die Entstehungsart dieser in zwei Versuchen aus reiner Behenoxylsäure mit ca. 20 proc. Ausbeute erhaltenen Säure ist bisher noch nicht genügend aufgeklärt.

Nach dem Verdunsten des Acetons wird der aus Diketoximbehensäure und Ketoximketobehensäure bestehende Rückstand mit warmem Benzol ausgeschüttelt, die unlösliche Diketoximbehensäure abfiltrirt und durch Verjagen des Benzols die Ketoximketobehensäure erhalten. Sie krystallisirt aus 95 proc. Alkohol in weissen, mikroskopischen Nadelchen, die auch nach öfterem Umkrystallisiren unscharf bei  $83-88^{\circ}$  schmolzen und möglicherweise noch ein Gemenge zweier, sehr schwer trennbaren Isomeren darstellen.

Die Ketoximketobehensäure ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{44}NO_4$ .

Procente: C 68.93, H 10.70, N 3.66.

Gef. » » 68.81, » 10.73, » 4.09.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

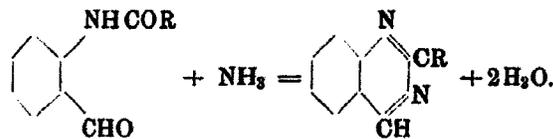
Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.

82. Aug. Bischler und M. Lang: Zur Kenntniss der Pheniazinderivate.

[V. Mittheilung<sup>1)</sup>: Phen- $\beta$ -alkylmiazine.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

Die Phen- $\beta$ -alkylmiazine entstehen aus den Acidylverbindungen des *o*-Amidobenzaldehyds beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak entsprechend der Gleichung:



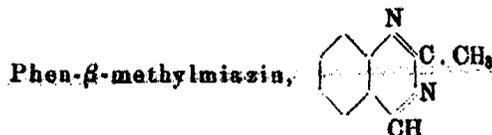
In vorliegender Untersuchung werden Miazine von obiger Constitution beschrieben, wo R gleich Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Phenyl und Benzyl ist.

Die Phen- $\beta$ -alkylmiazine, welche Alkyle der Fettreihe enthalten, sind unzersetzt siedende Körper von charakteristischem, mäuseharn-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 506, 25, 3080, 26, 1349, 1364, 1891.

artigem Geruche. In den Siedepunkten derselben ist eine regelmässige Erhöhung von  $10^{\circ}$  für den Eintritt der  $\text{CH}_2$ -Gruppe zu verzeichnen. Phen- $\beta$ -methylmiazin siedet bei  $239^{\circ}$ , Phen- $\beta$ -äthylmiazin bei  $249^{\circ}$  und Phen- $\beta$ -propylmiazin bei  $259^{\circ}$ . In verdünnten Mineralsäuren sind sie leicht löslich und werden durch Alkalien wieder ausgeschieden. Jodmethyl und Jodäthyl geben schwer fassbare Additionsproducte. Mit Platinchlorwasserstoffsäure, Pikrinsäure und Quecksilberchlorid geben sie leicht zersetzliche Verbindungen.

Für die Erkennung der Phen- $\beta$ -alkylmiazine eignet sich besonders die Ueberführung derselben mittels Chromsäure in die Phen- $\beta$ -alkyl- $\alpha$ -oxymiazine; die Oxydation vollzieht sich in der Regel glatt und die Oxyverbindungen sind leicht isolirbar.



Diese von dem Einen von uns<sup>1)</sup> bereits beschriebene Verbindung findet hier deshalb nochmals Erwähnung, weil sie von den in vorliegender Arbeit angeführten Phenmiazinen die zugänglichste ist und zum Studium dieser Körperklasse mehrfach dargestellt wurde.

10 g des aus heissem Wasser umkrystallisirten Acetyl-*o*-amido-benzaldehyds wurden mit 40 ccm starkem alkoholischen Ammoniak im geschlossenen Rohre 2 Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Die farblose Lösung der Versuchsrohre hatte sich dabei schwach gelb gefärbt. Von überschüssigem Ammoniak und vom Alkohol durch Erwärmen befreit, hinterblieb ein gelbes Oel, das mit Wasserdampf überdestillirt wurde. Aus dem gelblich-grün gefärbten wässrigen Destillat wurde mit Aether ein gelbes Oel von bitterem Geschmack und äusserst lange anhaftendem Mäusegerach isolirt. Es siedet zwischen  $237^{\circ}$  bis  $239^{\circ}$  bei 722 mm; erstarrt zu einer gelben, strahlig-krystallinischen Masse, die bei  $35.5^{\circ}$  schmilzt.

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

Procente: C 75.00, H 5.55, N 19.44.

Gef. » » 74.91, » 5.64, » 19.21.

Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck nach Schall<sup>2)</sup>.  
Heizflüssigkeit-Resorcin

Ber. M 144

Gef. » 149.

Das Phen- $\beta$ -methylmiazin zieht an der Luft Feuchtigkeit an und färbt sich nach und nach dunkelgelb; es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und verdünnten Säuren, weniger in Wasser.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 506.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 45, 145.

10 g Acetylamidobenzaldehyd gaben 8.25 g Miazin, gegen 94 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Das obige Miazin schon in der Kälte entsteht, beweist folgender Versuch: 5 g Acetylverbindung wurden mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenem Gefässe unter bisweiligem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; in üblicher Weise weiter verarbeitet resultirten 3.5 g Miazin.

Eine heisse Lösung des Phenmethylmiazins in absolutem Alkohol giebt auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure mit alkoholischem Platinchlorid beim Erkalten eine Abscheidung gelbrother Blättchen. Die Elementaranalyse und die Platinbestimmung der lufttrocknen Krystalle stimmten annähernd für ein normales Platindoppelsalz mit vier Mol. Krystallalkohol  $(C_2H_5N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 4 C_2H_5O$ .

Das Quecksilberdoppelsalz  $(C_2H_5N_2)_2 \cdot HCl \cdot 2HgCl_2 + H_2O$  wird erhalten durch Versetzen einer verdünnten salzsauren Lösung des Miazins mit einer wässrigen Quecksilberchloridlösung als ein weisser, krystallinischer Niederschlag.

Die Verbindung lässt sich nur schwer umkrystallisiren.

Das Pikrat,  $C_2H_5N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$  scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Base und Pikrinsäure nach mehrstündigem Stehen als ein citronengelber, mikro-krystallinischer Niederschlag aus.

Versuche aus dem Phenmethylmiazin ein Jodmethylat resp. ein Jodäthylat nach den üblichen Verfahren darzustellen führten nur zu einem braunen Syrup, der selbst nach wochenlangem Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

#### Oxydationsversuche.

Oxydation mit Kaliumpermanganat. Phenmethylmiazin im 50fachen Gewicht Wasser gelöst wurde mit der zur Ueberführung der Methyl- in die Carboxylgruppe nöthigen Menge 3 pCt Kaliumpermanganatlösung nach und nach versetzt. Die von dem Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte Lösung wurde eingeengt und da sie deutlich den charakteristischen Geruch des Miazins zeigte, mit Aether extrahirt.

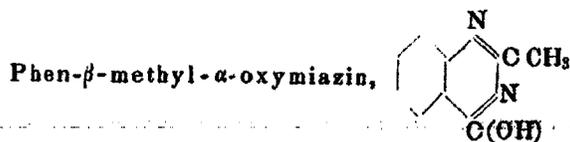
Der Aetherrückstand bestand aus unverändertem Phenmethylmiazin. In der wässrigen Flüssigkeit konnte auch nach dem Eindampfen derselben nur Alkalicarbonat nachgewiesen werden.

Weitere Oxydationsversuche, die unter Eiskühlung sowie auch in saurer Lösung ausgeführt wurden, führten zu demselben Resultate. In einem Falle wurde so lange mit Permanganatlösung versetzt, als noch Entfärbung eintrat; der Miazingeruch war verschwunden, aber eine organische Säure konnte nicht erhalten werden.

Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung. Phenmethylmiazin (1 Mol.) in Eisessig wurde auf dem Wasserbade erwärmt und mit in

Eisessig gelöster Chromsäure (2 Mol.) tropfenweise versetzt; hierbei wurde das Auftreten von Gasblasen bemerkbar. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und nach dem Erkalten mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich zwischen der wässrigen und der Chloroformschicht ein fast weisser Krystallhaufen angesammelt, der, durch Filtration getrennt und mehrmals aus Alkohol umgelöst, den Schmp. 231.5—232° zeigte.

Die Elementaranalyse ergab, dass sich nicht die gesuchte Phenmiazincarbonensäure gebildet hatte, sondern dass in das Phenmiazin nur ein Sauerstoffatom eingetreten und so das



entstanden war.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8N_2O$ .

Procents: C 67.50, H 5.00.

Gef. » » 67.58, » 4.82.

Weisse, seidenglänzende Nadeln.

Sowohl die Ergebnisse der Elementaranalyse, sowie Schmelzpunkt, Löslichkeit und andere Eigenschaften stimmen für die von Weddige<sup>1)</sup> gemachten Angaben über Anhydroacetyl-*o*-amidobenzamid, welches derselbe aus Acetyl-*o*-amidobenzamid erhalten hat.

Diese Verbindung giebt ein gut krystallisirendes

Platindoppelsalz,  $(C_9H_8N_2O)_2H_2PtCl_6$ .

Versetzt man eine heisse Lösung von Phen- $\beta$ -methyl- $\alpha$ -oxymiazin in mässig verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid, so findet beim Erkalten zunächst eine theilweise Ausscheidung von salzsaurem Oxymiazin statt. Erst nach längerem Stehen werden gelbrothe Krystalle bemerkbar, die in dem Umfange wachsen, wie das salzsaure Oxymiazin verschwindet, um dann auch noch nachträglich an Anzahl und Grösse zuzunehmen.

Ber. Procents: Pt 26.64.

Gef. » » 26.55.

Das Chloroplatinat bildet tief gelbrothe, rhombische Krystalle, die bei 290° braun werden und sich dann über 300° zersetzen. Es ist reichlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Das Oxymiazin giebt auch ein schönes Bichromat, welches bei der Oxydation des Phen- $\beta$ -methylmiazins stets sich bildet; unterlässt man nämlich das Verdünnen des Oxydationsgemisches mit Wasser, so scheiden sich nach dem Erkalten nach einiger Zeit Krystalle von

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 36, 141.

der Farbe des Kaliumbichromats aus. Aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, bekommt man wohl ausgebildete, rothgelbe Prismen, die zwischen 175—176° verpuffen.

Die bei der Analyse erhaltenen Resultate stimmen für das

Bichromat,  $(C_9H_8N_2O)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ .

Analyse: Ber. Procente: N 10.89, Cr 19.45.

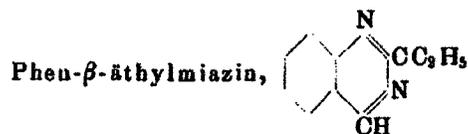
Gef. » » 10.22, » 19.52, 19.71.

Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, wenig in Alkohol; kocht man sie mit Alkohol, so wird sie wohl gelöst, dabei aber unter Braunfärbung zersetzt, Alkohol zu Aldehyd oxydirend. Aether, Benzol und Chloroform lösen den Körper nicht.

Wird das Bichromat in Wasser gelöst, mit wenig Natronlauge alkalisch gemacht, gekocht und dann mit Essigsäure angesäuert, so scheiden sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, die aus Alkohol umgelöst den Schmelzpunkt 232° zeigen und auch andere Eigenschaften des oben beschriebenen Phen-β-methyl-α-oxymiazins besitzen.

Dieselbe Oxyverbindung bildet sich auch beim Behandeln des Phenmethylmiazins in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure.

Oxydationsversuch mit Salpetersäure. Derselbe wurde in der Weise ausgeführt, dass die Base in der 20fachen Menge verdünnter Salpetersäure gelöst und längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Die anfangs fast farblose Lösung färbte sich immer mehr gelb und entwickelte beträchtliche Mengen Kohlendioxyd; nach und nach setzten sich harzige Klümpchen ab, aus denen nichts KrySTALLINISCHES isolirt werden konnte.



Erwärmt man *o*-Amidobenzaldehyd mit überschüssigem, frisch destillirtem Propionsäureanhydrid ca. 15 Minuten lang auf dem Wasserbade und behandelt das dunkelgelb gefärbte Reactionsproduct mit Sodälösung, so erhält man ein gelbes Oel, das mit Aether isolirt wurde. Da dasselbe nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, und in dieser Form keine Garantie der Reinheit bot, so wurde es direct weiter verarbeitet.

5 g der öligen Propionylverbindung des *o*-Amidobenzaldehyds wurden zur Erlangung des Phenäthylmiazins mit ca. 20 ccm alkoholischem Ammoniak unter Verschluss zwei Stunden auf 100° erhitzt. Der Anfangs wenig gelb gefärbte Rohrinhalt hatte sich unwesentlich verändert.

Vom Alkohol durch schwaches Erwärmen befreit, hinterblieb ein gelbes Oel, das mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Das schwach gelb gefärbte Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt, mit Aether einige Male extrahirt, der Aether verdunstet und der ölige Rückstand zur Reinigung fractionirt. Siedepunkt zwischen 247—249° bei 722 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}N_2$ .

Procente: C 75.95, H 6.32, N 17.72.

Gef. \* \* 75.82, \* 6.51, \* 17.81.

Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck nach Schall:

Ber. M 158.

Gef. \* 170.

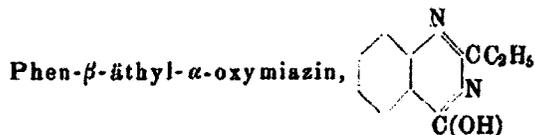
Spec. Gewicht bei 20° 1.0899. Gelbe, ölige Flüssigkeit; sie ist hygroskopisch, verändert sich bei längerem Stehen an der Luft nur wenig und riecht nach Mäuseharn. Wenig löslich in Wasser, dagegen leicht löslich in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Leitet man in die ätherische Lösung des Phenäthylmiazins trocknes Chlorwasserstoffgas ein, so entsteht ein weisses, amorphes, flockiges Product, das abfiltrirt und in Alkohol gelöst durch sehr viel Aether wieder gefällt wird. Das so gewonnene, weisse, mikrokristallinische Pulver ist das salzsaure Salz des Phenäthylmiazins,  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl + H_2O$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Eine Lösung des Miazins in absolutem Alkohol mit wenig conc. Salzsäure versetzt, gab mit alkoholischem Platinchlorid ein Chloroplatinat in orangerothern kurzen Nadeln.

Aus gemischten alkoholischen Lösungen des Miazins und Pikrinsäure scheidet sich nach längerem Rühren ein citronengelbes mikrokristallinische Pulver ab.

Zur weiteren Charakterisirung des Phenäthylmiazins wurde dasselbe übergeführt in das



Die Eisessiglösung von 1 Mol. Phen- $\beta$ -äthylmiazin und 2 Mol. Chromsäure wurde auf dem Wasserbade bis Grünfärbung eintrat erwärmt. Da nach dem Erkalten der Lösung keine Abscheidung eines Chromates stattfand, so wurde die grössere Menge des Eisessigs durch Destillation entfernt und der Rückstand mit Wasser verdünnt; dabei fiel das Oxydationsproduct in graugrün gefärbten Nadeln aus, welche abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wurden. Zur Abscheidung des noch beigemengten Chroms wurden dieselben mit wenig Natronlauge gekocht und filtrirt; beim Ansäuern mit Essigsäure fiel der Körper

alsdann in gelblich-weissen Nadeln aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Verbindung in zu Büscheln vereinigten Nadelchen; durch Sublimation erhält man sie in schneeweissen, wolligen Nadeln.

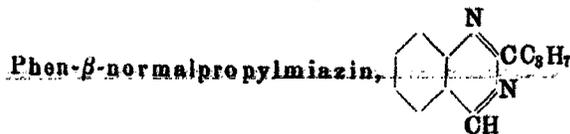
Neben dem Oxymiazin muss noch eine geringe Menge einer Carbonsäure sich gebildet haben, da nämlich der Schmelzpunkt der Substanz, erst nachdem man sie mit Sodalösung behandelt, ein glatter wird. Schmp. 227—228.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}N_2O$ .

Procente: C 68.96, H 5.74.

Gef. » » 68.85, » 5.86.

Der Körper ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin.



*o*-Amidobenzaldehyd wurde mit überschüssigem, frisch destillirtem normalen Buttersäureanhydrid etwa 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die Acidylverbindung wurde aus der Lösung auf übliche Weise als ein hellgelbes, zähfließendes Oel erhalten. Dasselbe wurde ohne weitere Reinigung mit dem vierfachen Gewicht alkoholischem Ammoniak auf  $110^{\circ}$  während zwei Stunden erhitzt. Reactionsproduct schwach gelbgefärbte Lösung.

Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein dunkelgelb gefärbtes Oel, das mit Wasserdampf destillirt wurde. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Aether extrahirt. Aetherrückstand ein gelbes, dickes Oel, das den intensiven Mäusegeruch des Phen- $\beta$ -methylmiazins nicht mehr ganz in demselben Maasse besitzt. Es siedet zwischen  $257$ — $259^{\circ}$  bei 722 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}N_2$ .

Procente: C 76.74, H 6.97, N 16.27.

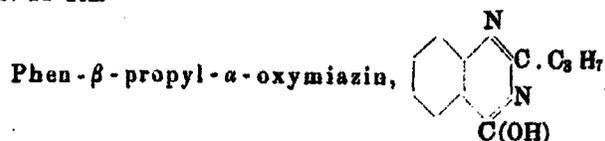
Gef. » » 76.38, 76.49, » 7.14, 7.48, » 15.88.

Weniger in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich.

Giebt man zu der Base conc. Salzsäure, so löst sie sich unter Erwärmung auf und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Aus wenig Wasser umgelöst, erhält man das salzsaure Salz in gelblichen Nadeln, die nach dem Trocknen über Aetzkali, laut Wasser- und Chlorbestimmung, nach der Formel  $C_{11}H_{13}N_2 \cdot HCl + H_2O$  zusammengesetzt sind. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes scheidet auf Zusatz von alkoholischer Platinchloridlösung, nach einigem Stehen, glänzende, gelbrothe Blättchen aus, die man aus heissem Alkohol umlösen kann.

Das Phenpropylmiazin wird durch Chromsäure in Eisessiglösung oxydirt zu dem



Erhalten nach dem bei Phen- $\beta$ -äthyl- $\alpha$ -oxymiazin angegebenen Verfahren. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in weissen, voluminösen Nadeln, die bei 205° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}N_2O$ .

Procente: C 70.21, H 6.38.

Gef. » » 69.83, » 6.43.

Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Petroläther.

Platindoppelsalz,  $(C_{11}H_{13}N_2)_2H_2PtCl_6$ .

Kocht man Phen- $\beta$ -propyl- $\alpha$ -oxymiazin mit nicht zu verdünnter Salzsäure, so geht es in Lösung und giebt auf Zusatz von wässrigem Platinchlorid nach längerem Stehen ein rothgelbes, gut krystallisirtes Chloroplatinat.

Ber. Procente: Pt 24.74.

Gef. » » 24.81.

Das Doppelsalz ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, weniger in den kalten Flüssigkeiten.



Das Isobuttersäurederivat des  $\sigma$ -Amidobenzaldehyds wurde auf dieselbe Weise erhalten, wie das mit der normalen Buttersäure. Eine gelbe, syrupöse Flüssigkeit, die nicht gereinigt werden konnte.

Beim Erhitzen mit alkoholischen Ammoniak verwandelte sie sich in ein etwas dunkler gefärbtes, zähes Oel von mäuseartigem Geruch. Dasselbe wurde mit Wasserdampf übergetrieben und aus dem mit Kochsalz gesättigten Destillat mit Aether extrahirt. Gelbes Oel, das zwischen 253—255° bei 722 mm Barometerstand siedet.

Die Ausbeute an Phenisopropylmiazin war stets eine schlechte; beim Destilliren des Reactionsproductes mit Wasserdampf blieb stets ein harziger Rückstand zurück. Jedenfalls ist die Acidylirung des Amidobenzaldehyds mit Isobuttersäureanhydrid eine sehr mangelhafte.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}N_2$ .

Procente: C 76.74, H 6.97, N 16.27.

Gef. » » 76.45, » 7.08, » 16.12.

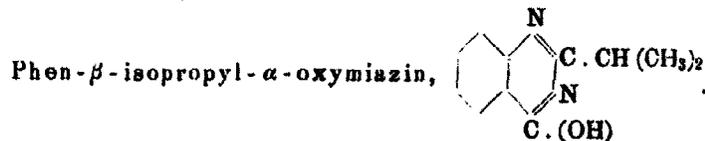
## Dampfdichtbestimmung nach Schall.

Ber. M 172,

Gef. » 189.

Gelbes, dickflüssiges Oel, das wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich ist.

Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Platinechlorid und von Phenisopropylmiazin scheiden sich rothgelbe Blättchen aus, die aus Alkohol umkrystallisirt werden können.



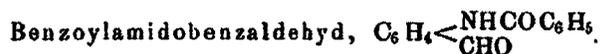
Beim Erwärmen von 1.7 g des Phenisopropylmiazins mit 2 g Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung, tritt schon nach  $\frac{1}{4}$  Stunde vollkommene Grünfärbung der Lösung ein. Durch vorsichtiges Abdampfen von der Hauptmenge des Eisessigs befreit, scheidet die Flüssigkeit auf Wasserzusatz einen grünlich-weißen Niederschlag ab, der, in bekannter Weise vom Chrom getrennt, aus verdünntem Alkohol in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt. Die Verbindung kann auch durch Sublimation gereinigt werden. Schmp. 195—196°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{12}N_2O$ .

Procente: C 70.21, H 6.38.

Gef. » » 69.85, » 6.89.

Sehr schwer löslich in heissem Wasser, wenig in Aether, aber leicht in Alkohol und Benzol.



Gut getrockneter *o*-Amidobenzaldehyd wurde mit reinem Benzoesäureanhydrid etwa 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt; die Anfangs hellgelbe Flüssigkeit nahm eine hellbraune Farbe und zähfließende Beschaffenheit an. Durch Auskochen mit Sodalösung gereinigt, hinterblieb ein öliges Product, das stellenweise nach und nach krystallinisch erstarrte. Mit Petroläther konnte diesem Gemisch eine Verbindung entzogen werden, die aus Ligroin bis zum constanten Schmelzpunkte umkrystallisirt wurde.

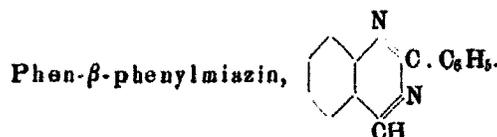
Schneller lässt sich dieser Körper erhalten, wenn man 2 Mol. *o*-Amidobenzaldehyd in wasserfreier benzolischer Lösung mit 1 Mol. Benzoylchlorid zusammenbringt. Unter schwachem Erwärmen tritt sofort Reaction ein, indem salzsaure Amidobenzaldehyd in gelbrothen Flocken abgeschieden wird. Zuletzt wird noch wenig erwärmt, dann filtrirt und das Benzol verdunstet; der bald fest werdende Rückstand wurde aus Ligroin umkrystallisirt. Schmp. 73—74°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}NO_2$ .

Procente: C 74.66, H 4.88, N 6.22.

Gef. » » 74.68, » 5.03, » 6.29.

Gelblich-weiße, sternförmig gruppirte, feine Nadeln, die schwer in heissem Ligroin, reichlich in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind.



Diese Verbindung ist bereits von Gabriel und Jansen <sup>1)</sup> aus *o*-Amidobenzylbenzamid dargestellt worden. Aus dem Benzoyl-*o*-amidobenzaldehyd entsteht sie beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100°. Der nach dem Verdunsten des Alkohols resultirende Krystallbrei wurde aus verdünntem Alkohol umgelöst. Schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 101° schmelzen. Destillirt man die Base, so geht über 300° ein hellgelbes Oel über, das sofort erstarrt und aus Alkohol in schneeweissen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}N_2$ .

Procente: C 81.55, H 4.85, N 13.59.

Gef. » » 81.70, » 5.29, » 13.42.

Dieses Miazin ist geruchlos, besitzt schwach basischen Charakter, ist unlöslich in Wasser, wird dagegen leicht von Alkohol, Aether und Benzol aufgenommen.

Das Phenphenylmiazin wurde noch durch folgende Salze charakterisirt.

Salzsaures Salz,  $C_{14}H_{10}N_2 \cdot HCl$ .

Die in heisser, verdünnter Salzsäure gelöste Base giebt auf Zusatz von conc. Salzsäure farblose, zuweilen auch schwach roth gefärbte Nadeln.

Die über Aetzkali getrocknete Substanz gab:

Analyse: Ber. für obige Formel.

Procente: Cl 14.63.

Gef. » » 14.56.

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich, durch warmes Wasser wird es aber zersetzt.

Wässriges Platinchlorid giebt mit der salzsauren Lösung des Miazins ein rothgelbes, gut krystallisirendes Chloroplatinat.

Pikrat,  $C_{14}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$ .

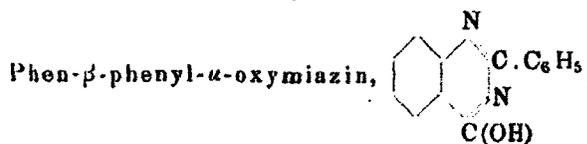
Die Benzollösung von gleichen Molekülen Phen- $\beta$ -Phenylmiazin und Pikrinsäure scheidet beim Vermischen mit Ligroin gelbe, voluminöse Nadelchen aus.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2810.

Analyse: Ber. Procente: N 16.09.

Gef. » » 16.30.

Das Pikrat ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Das Phenylmiazin wird durch Chromsäure in Eisessiglösung, analog den  $\beta$ -alkylieren Phenmiazinen, oxydirt zu



Bei der zu erwartenden Schwerlöslichkeit der Oxyverbindung wurde nach der Oxydation von dem Abdestilliren des Eisessigs Abstand genommen, sondern die Lösung gleich mit Wasser verdünnt; die abgeschiedenen Flocken wurden abfiltrirt, in wenig Natronlauge gelöst und nach dem Filtriren mittels Eisessig gefällt. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in glänzenden, weissen Nadeln. Schmelzpunkt 235—236°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}N_2O$ .

Procente: C 75.67, H 4.50.

Gef. » » 75.26, » 4.57.

Das Oxymiazin ist in Wasser sozusagen unlöslich, wird aber von Alkohol, Aether und Benzol leicht aufgenommen; verdünnte Salzsäure löst es schon in der Kälte. Sublimirbar



Das Phenyllessigsäurederivat des *o*-Amidobenzaldehyds wurde ganz unrein aus Phenyllessigsäureanhydrid, resp. Phenyllessigsäurechlorid und trockenem *o*-Amidobenzaldehyd nach üblichen Methoden, als eine gelbe, syrupdicke, harzige Substanz erhalten; dieselbe konnte nicht gereinigt werden.

Der Phenylacetylamidobenzaldehyd wurde, analog wie die oben beschriebenen Acidylverbindungen, mit alkoholischem Ammoniak in das correspondirende Miazinderivat verwandelt. Reactionsproduct — ein zähfließendes, gelbes Oel. Dasselbe wurde bei gewöhnlichem Drucke fractionirt; zwischen 345—355° destillirte ein gelbes Oel, das bald zu einer krystallinischen Masse erstarrte, die mit harzigen, nicht festwerdenden Theilchen verunreinigt war. Die ätherische Lösung derselben schied auf Zusatz von Ligroin beträchtliche Mengen brauner harziger Flocken aus. Das Filtrat davon wurde durch Verdunsten vom Aether und Ligroin befreit und der Rückstand nochmals fractionirt.

Jetzt destillirte zwischen 350—355° ein gleich erstarrendes Oel; ganz fest wurde auch dieses nicht, die feste Masse war immer noch mit flüssigen Antheilen vermengt.

Die geringe Ausbeute liess ein abermaliges Destilliren nicht mehr zu, es wurde deshalb das Product durch Umkrystallisiren aus Aether weiter gereinigt. Der so erhaltene Körper schmolz zwischen 59—60°, war aber offenbar noch nicht ganz rein, da die Analysen nur annähernd stimmen.

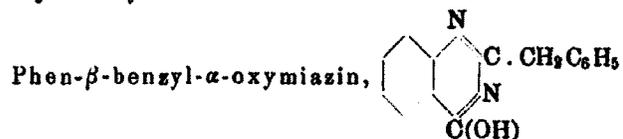
Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}N_2$ .

Procente: C 81.81, H 5.45, N 12.72.  
Gef. » » 80.39, 81.50, » 5.01, 6.14, » 12.22.

Geruchlose, gelbe, krystallinische Masse, die sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether oder Benzol löslich ist.

Die Base giebt mit Salzsäure unter schwachem Erwärmen ein Chlorhydrat und dieses mit Platinchlorid ein gelbrothes Platindoppelsalz.

Das Phenbenzylmiazin wurde in der üblichen Weise mit Chromsäureanhydrid oxydirt zu



Nach Eintritt der Grünfärbung wurde die Eisessiglösung mit Wasser verdünnt, wodurch ein langsames Abscheiden gelber Kryställchen bewirkt wurde. Abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, wurden sie in wenig Natronlauge aufgenommen, gekocht, vom Rückstand filtrirt und wieder mit Essigsäure ausgefällt. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in feinen, verfilzten, schwach gelb gefärbten Nadeln, die bei 177° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}N_2O$ .

Procente: C 76.27, H 5.08.  
Gef. » » 75.72, » 5.53.

Die Löslichkeit des Körpers in Wasser ist sehr gering; in Alkohol, Aether und Benzol wird sie leicht aufgenommen.

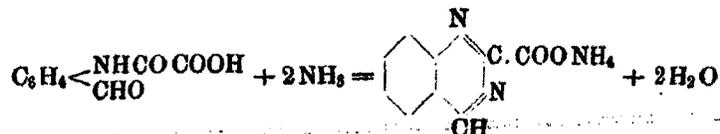
#### Versuche zur Darstellung des Phenmiazins.

Das Phenmiazin selbst sollte man nach dem oben entwickelten Schema aus der Formylverbindung des *o*-Amidobenzaldehyds beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak gewinnen können. Formyl-*o*-amidobenzaldehyd konnte aber aus den Componenten nicht bekommen werden; beim Erhitzen des *o*-Amidobenzaldehyds mit wasserfreier Ameisensäure entstehen nur harzige Producte.

Es wurde nun versucht, dieses Miazin auf folgende Weise darzustellen.

Aus *o*-Amidobenzaldehyd wurde mit Chloroxalsäureäthylester die Aethoxalylverbindung,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NHCOCOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CHO} \end{matrix}$ , erhalten; dieselbe gab bei der Verseifung die Säure  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NHCOCOOH} \\ \text{CHO} \end{matrix}$ . (Versuche, aus letzteren Kohlendioxyd abzuspalten und so zur Formylverbindung des Amidobenzaldehyds zu gelangen, führten zu keinem positiven Resultat.

Man konnte nun annehmen, dass beim Erhitzen der Oxaminsäureverbindung mit alkoholischem Ammoniak sich das Ammoniumsalz der Pheniazincarbonensäure nach folgender Gleichung:



bilden würde, welches beim Erhitzen mit Kalk das Pheniazin geben sollte. Die Versuchsergebnisse waren aber auch in diesem Falle keine günstigen.

Aethoxalyl-*o*-amidobenzaldehyd,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NHCOCOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CHO} \end{matrix}$ .

Zu gut getrocknetem *o*-Amidobenzaldehyd (2 Mol.) in Benzol wurde allmählich Aethoxalsäurechlorid (1 Mol.) hinzugefügt; es schied sich sofort salzsaurer Amidobenzaldehyd in rothgelben Flocken ab. Aus dem Filtrat davon krystallisirten nach dem Verdunsten der grösseren Menge des Benzols weisse Nadeln, die durch nochmaliges Umlösen aus wenig Benzol in seidenglänzenden, mehrere Centimeter langen Nadeln erhalten wurden. Schmp. 196°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{11}NO_4$ .

Procente: C 59.72, H 4.97, N 6.33.

Gef. » » 59.57, » 5.14, » 6.44.

Der Körper wird von kochendem Wasser schwer aufgenommen, leicht dagegen von Alkohol, Aether und Benzol.

Aethoxalyl-*o*-amidobenzaldehyd wurde in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge alkoholischem Kali verseift; das resultirende Kaliumsalz der Oxaminsäure vom Alkohol durch Absaugen und Trocknen vollkommen befreit, dann in wenig Wasser gelöst und hierauf mit Salzsäure vorsichtig neutralisirt. Die abgeschiedene Säure bildet ein weisses, amorphes Pulver, welches aus verdünntem Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt derselben war nicht glatt: bei 147° begann sie zu sintern, um bei 163—164° sich unter Kohlendioxydentwicklung zu zersetzen.

Die Analysen gaben zu hohem Kohlenstoffgehalt.

Die Formylverbindung des *o*-Amidobenzaldehyds konnte aus der Oxaminsäure nicht erhalten werden, indem dieselbe nach der Kohlen-

dioxydabspaltung immer ein harziges Product hinterliess, das nicht gereinigt werden konnte und mit alkoholischem Ammoniak nicht reagirte.

Um von der Säure direct zum Miazin zu gelangen, wurde sie mit alkoholischem Ammoniak unter Verschluss auf 150° 2—4 Stunden lang erhitzt. Heiss war der Rohrinhalt fast vollkommen flüssig; nur ein geringer Theil hatte sich amorph abgeschieden; beim Erkalten vermehrte sich die Abscheidung. Der nach dem Verjagen des Alkohols erhaltene Rückstand gab beim Destilliren mit Kalk, unter Entwicklung von Ammoniak und brenzlicher Gerüche, eine ölige Flüssigkeit, die mit Wasserdampf destillirt wurde. Aus dem fast farblosen Destillat konnte mit Aether nur wenig eines gelben Oeles extrahirt werden, das eigenthümlich, fast aminartig roch, keineswegs aber den eigenartigen Mäusegeruch besass, welchen die alkylirten Phenmiazine zeigen.

Die Elementaranalyse stimmte annähernd für das Phenmiazin.

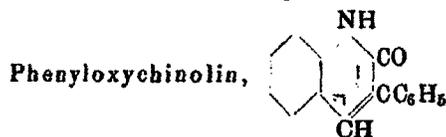
Analyse: Ber. für  $C_9H_9N_3$ .

Procente: C 73.84, H 4.61.

Gef. » » 73.20, » 5.05.

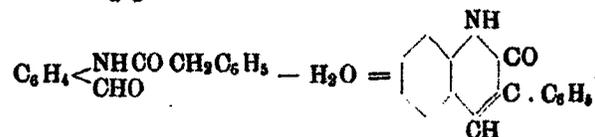
Zur weiteren Charakterisirung der Verbindung fehlte es leider an Substanz.

#### Anhang.



Der weiter oben beschriebene unreine Phenylacetyl-*o*-amidobenzaldehyd, ein zähes, klebriges Oel, wurde in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst und mit etwas alkoholischem Kali versetzt; es krystallisirten nach einiger Zeit lange, zugespitzte, gelbe Nadeln aus, die durch mehrmaliges Umlösen aus heissem Alkohol rein weiss erhalten wurden. Schmp. 234—235°.

Die Resultate der Analyse stimmten für einen Körper, der aus Phenylacetyl-*o*-amidobenzaldehyd unter Wasseraustritt sich nach folgender Gleichung gebildet hat:



Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{11}NO$ .

Procente: C 81.44, H 4.97, N 6.33.

Gef. » » 81.37, » 5.06, » 6.36.

Harte, weisse, seidglänzende Nadeln, die in Wasser und Aether unlöslich sind, dagegen reichlich von heissem Alkohol und Benzol aufgenommen werden.

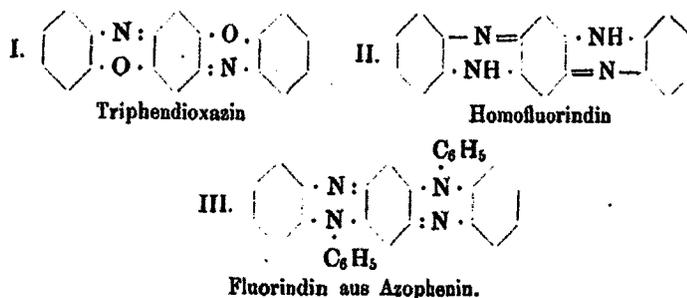
Mit Hrn. Schmies hat der eine von uns diese Verbindung näher untersucht und dabei gefunden, dass ihr die angeführte Constitution wirklich zukommt.

I. Universitätslaboratorium Zürich.

68. Otto Fischer und Eduard Hepp:  
Ueber die Fluorindine II.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Vor 4 Jahren (diese Berichte 23, 2789) haben wir eine Abhandlung über diese namentlich in physikalischer Beziehung so interessante Klasse von Farbstoffen veröffentlicht, worin wir bestimmte Ansichten über die Constitution dieser Körper geäußert haben. Wir haben für das aus Azophenin entstehende Product den historischen Namen »Fluorindin« beibehalten, obschon dasselbe nicht das einfachste Derivat dieser Körperklasse ist. Wir haben dann für das einfachere Fluorindin,  $C_{18}H_{12}N_4$ , den Namen »Homofluorindin« vorgeschlagen und auf die Beziehungen dieser Körper zum Triphendioxazin Seidel's aufmerksam gemacht. Die von uns erkannten Beziehungen dieser 3 Körper werden durch die folgenden Formeln klar:

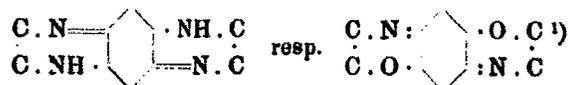


Weder diese Nomenclatur, noch die Formeln der Körper, noch endlich die Beziehungen der Fluorindine zum Triphendioxazin haben den Beifall des Hrn. R. Nietzki (s. dessen Chemie der organischen Farbstoffe, II. Aufl., S. 230) gefunden.

Was zunächst den Vorschlag von Nietzki anbetrifft, das Homofluorindin als »Fluorindin« zu bezeichnen und das Fluorindin als Diphenylfluorindin anzusprechen, so könnte man sich diesem Vorschlage anschliessen, falls das Homofluorindin wirklich der einfachste Re-

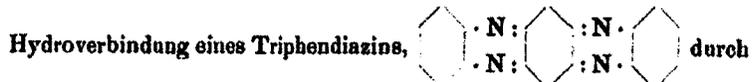
präsentant dieser Farbklasse wäre. Nach unserer Auffassung ist dies nicht der Fall. Vielmehr ist der springende Punkt bei dieser Körperklasse die symmetrische Vereinigung zweier Azin- resp. Oxazinringe mit einem Benzolring.

Die einfachsten Typen dieser Klasse müssen also noch einfacher construiert sein, als das Homofluorindin resp. Triphendioxazin. Es dürften offenbar diese einfachsten Derivate folgendermaassen constituirt sein:



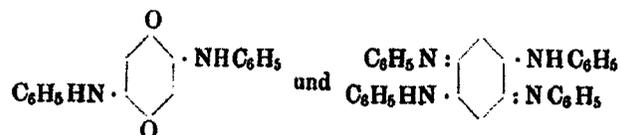
Diese Ueberlegung hat uns gehindert, schon damals eine rationelle Nomenclatur für diese, allem Anschein nach, ungeheuer grosse Klasse von Farbstoffen vorzuschlagen.

Dann meint Hr. Nietzki, das Homofluorindin müsste sich als

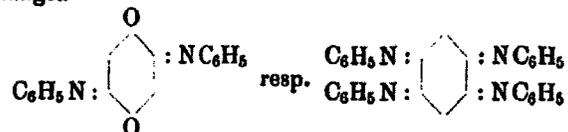


Oxydation in ein solches überführen lassen.

In diesem Punkte hat schon F. Kehrman (diesse Berichte 27, 3848) auf die Unwahrscheinlichkeit der Existenz solcher Diorthodiazine aufmerksam gemacht. Wir haben uns vielfach mit der Darstellung solcher Körper beschäftigt, es ist uns aber niemals gelungen, derartige Oxydationsproducte zu gewinnen. Der Versuch lag nahe, Chinondianilid resp. Azophenin heranzuziehen. Diese beiden Körper



müssten sich, falls Nietzki Recht hätte, auch zu den Diorthodichinonabkömmlingen

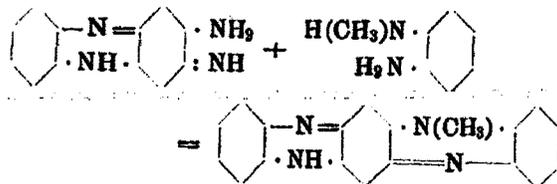


oxydiren lassen.

Dasselbe müsste dann auch für Dioxychinon,  $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$   
 $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$  der Fall sein. Diese Versuche sind bisher stets gescheitert. Dass

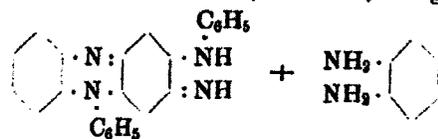
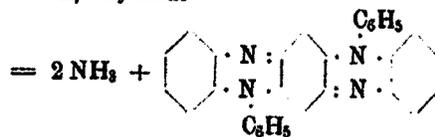
<sup>1)</sup> Wir sind beschäftigt, diese Körper synthetisch aus *s*-Dioxychinon und Aethylendiamin resp. Oxyäthylamin zu gewinnen.

aber das Homofluorindin thatsächlich zwei freie Wasserstoffatome an zwei Azinstickstoffen besitzt, beweisen die Synthesen methylirter und phenylirter Homofluorindine aus Dioxyphenazin mit Monomethyl-*o*-phenylendiamin resp. Monophenyl-*o*-phenylendiamin, welche wir schon längst ausgeführt haben im Anschluss an unsere Arbeiten über die Oxydation der Orthodiamine resp. deren Monosubstitutionsproducte<sup>1)</sup>. Man kann nach Belieben Monomethylhomofluorindin resp. Dimethylhomofluorindin gewinnen mittels der allgemeinen Methoden der Fluorindindarstellung. Da Dioxyphenazin mit *o*-Phenylendiamin das Homofluorindin giebt, musste man erwarten, dass Diamidophenazin, mit Monomethyl-*o*-phenylendiamin erhitzt, nach folgendem Schema reagire.



Methylhomofluorindin.

Dieser Versuch gelingt ausgezeichnet. Man braucht nur salzsaures Diamidophenazin mit Monomethyl-*o*-phenylendiamin auf 150° zu erhitzen, um dieses sehr schöne Fluorindin zu gewinnen. Dasselbe gleicht sehr dem Homofluorindin, ist jedoch leichter löslich und besitzt in saurer Lösung eine blauere Nuance als jenes. Ersetzt man das Monomethyl-*o*-phenylendiamin durch die entsprechende Aethyl- resp. Phenylverbindung, so erhält man Monoäthyl- resp. Monophenylhomofluorindin. Geht man endlich vom Oxydationsproduct<sup>2)</sup> des Phenylamido-*o*-phenylendiamins (*o*-Amidodiphenylamins) aus, welches als Diphenyldiamidophenazin zu betrachten ist, so kann dieses sehr leicht durch Zusammenschmelzen mit salzsaurem *o*-Phenylendiamin in Diphenylhomofluorindin (Fluorindin) übergeführt werden.

Oxydationsproduct des *o*-Amidodiphenylamins

Fluorindin.

<sup>1)</sup> Inzwischen hat sich auch die Technik dieser Reactionen bemächtigt. (Vergl. D. R.-P. 78601, Chem. Fabr. Bettenhausen).

<sup>2)</sup> s. O. Fischer und O. Heiler diese Berichte 26, 373.

Erwägt man nun ferner, dass man das Diamidophenazin durch Dioxyphenazin, das Diphenyldiamidophenazin durch dessen Spaltungsproducte mit Salzsäure (BI-Anilidobenzolindon resp. BI-Oxybenzolindon s. diese Berichte 26, 381) ersetzen kann, da auch diese mit Orthodiaminen fluorindinbildend wirken, sowie dass man auch die Orthodiamine durch *o*-Amidophenole ersetzen kann, wobei gemischte Azinoxazine entstehen, denkt man ferner an die zahlreichen Synthesen der Fluorindine, welche sich aus Dichlorchinon oder Dioxychinon (s. Kehrman diese Berichte 27, 3348) mittels Orthodiaminen erreichen lassen, sowie dass man auch vom symmetrischen Tetraamidobenzol (s. Nietzki, IIte Aufl. S. 231) zu Fluorindinen gelangen wird, — so wird man leicht einsehen, dass man Hunderte von Fluorindinabkömmlingen darstellen kann, wenn man sich einige Mühe giebt. Die von uns zuerst erkannten Beziehungen der Fluorindine untereinander, sowie mit dem Triphendioxazin liessen ja für jeden mit diesen Gebieten etwas vertrauten Forscher alle die erwähnten Synthesen voraussehen. Hr. Nietzki sagt schliesslich bezüglich der von uns behaupteten Analogie der Fluorindine mit dem Triphendioxazin »die ganz verschiedene Färbung beider Körper trägt aber dieser Analogie nicht Rechnung«. Wir vermüthen, dass Hr. Nietzki diese Körper nicht unter Händen gehabt hat, denn sonst wäre dieser Ausspruch unverständlich. Dies geht auch aus der Definition der Fluorindine hervor, die Hr. Nietzki giebt: »Die Fluorindine sind ausserordentlich schwer lösliche, theilweise unzersetzt sublimirbare Körper. Ihre Lösung ist violetroth, die der Salze grünblau, in allen Fällen zeigt sie eine prachtvoll ziegelrothe Fluorescenz«. Diese Definition passt für das Fluorindin aus Azophenin, keineswegs für alle Fluorindine. Das einfachste bisher bekannte Derivat dieser Gruppe, »das Homofluorindin«, ist z. B. in Lösung dunkelorange-roth, die Lösung der Salze ist violetroth, fast genau wie beim analogen Triphendioxazin. Charakteristisch ist nach unserer Meinung für die Fluorindine weniger die Farbe der Salze der verschiedenen Individuen, diese schwankt nämlich zwischen Rothviolet, Blauviolet, Blau und Blaugrün, als vielmehr der Umstand, dass die Fluorindinbasen in Lösungen feurig ziegelroth, ihre Salze jedoch braun- bis blutroth fluoresciren. Die Oxazine sind im Allgemeinen weniger basisch, wie die Azine, infolgedessen werden die Körper vom Typus des Triphendioxazins auch schwieriger von der Faser aufgenommen, als die eigentlichen Fluorindine, während die gemischten Azinoxazine in der Mitte stehen.

#### Experimentelles.

Triphendioxazin aus Amidophenol. O. Fischer und O. Jonas theilten kürzlich (diese Berichte 27, 2784) mit, dass bei der

Oxydation von *o*-Amidophenol mit Quecksilberoxyd eine rothe Substanz,  $C_{13}H_8N_2O_3$ , entstehe, welcher die Formel:



zuertheilt wurde. Es wurde nachgewiesen, dass diese Substanz sich wie das Oxydationsproduct des *o*-Diamidobenzols verhalte, indem es mit salzsaurem Amidophenol Triphennoxazin gebe.

Was nun dieses rothe Oxydationsproduct des *o*-Amidophenols anbetrifft, so zeigte eine eingehende Untersuchung, dass dasselbe identisch ist mit dem Oxydationsproducte des *o*-Amidophenols, welches Zincke und Hebebrand (Ann. d. Chem. 226, 61) mittels Chinon erhalten haben. Zincke und Hebebrand ertheilen jedoch diesem Körper wegen des Verhaltens seiner Acetylverbindung gegen Salpetersäure nicht die einfache Formel  $C_{13}H_8N_2O_3$ , obschon die Analysen auch hierfür stimmten, sondern die complicirte Formel  $C_{24}H_{18}N_2O_3$ . Zunächst war es demnach unsere Aufgabe, die Moleculargrösse der Verbindung festzustellen, nachdem die qualitative Untersuchung die Identität der auf verschiedene Weise erhaltenen Substanzen erwiesen hatte. Wir fanden den Schmelzpunkt der Verbindung bei  $249^\circ$ , Zincke und Hebebrand bei  $250^\circ$ , den Schmelzpunkt der Acetylverbindung, welche auch wir aus Eisessig umkrystallisirt in gelbbraunen Nadeln oder Blättchen erhielten, beobachteten wir in Uebereinstimmung mit Zincke und Hebebrand bei  $285^\circ$ . Wurde die Verbindung mehrere Male aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt, so erhielten wir sie in schönen, regelmässig ausgebildeten, hellbraunen, spiessförmigen Krystallen, welche bei  $287^\circ$  schmolzen. Da die Acetylverbindung bedeutend leichter löslich ist, als das rothe Oxydationsproduct des *o*-Amidophenols, so wurde sie zu einer Moleculargewichtsbestimmung benutzt, welche Hr. Dr. Fuchs im Laboratorium von E. Beckmann auszuführen die Güte hatte.

Diese Bestimmung wurde nach der Gefrierpunktmethode mit Phenol als Lösungsmittel ausgeführt und gab folgende Daten:

0.0928 g Substanz gaben, in 15 g Phenol gelöst, eine Depression von  $0.170^\circ$ .  
 0.2452 » » » » » » » » »  $0.450^\circ$ .

Gef. Mol.-Gew. (Constante für Phenol = 70). Ber. für  $C_{14}N_2H_{10}O_3$ .

I. 254.7 }  
 II. 254.2 } Mittel 254.4. Mol. 254.

Es folgt hieraus, dass das rothe Oxydationsproduct die Zusammensetzung  $C_{13}H_8N_2O_3$  besitzt. Es wird dadurch die von O. Fischer und Jonas angenommene Constitution sehr wahrscheinlich. Die Ver-

bindung kann demgemäss im Sinne der von uns für die Induline vorgeschlagenen Nomenclatur, als BI-Amidobenzolazoxindon:



bezeichnet werden. Dass die Substanz eine primäre Amidogruppe enthält, ergibt sich aus ihrem Verhalten zu Aldehyden, mit welchen sie wie eine primäre Base reagiert.

Erhitzt man z. B. das rothe Oxydationsproduct des *o*-Amidophenols mit überschüssigem Salicylaldehyd (der Ueberschuss dient als Lösungsmittel) im Oelbade auf 160—180°, so erstarrt die Lösung zu einer krystallinischen Masse. Dieselbe wurde mehrmals mit Alkohol ausgekocht und der sehr schwer lösliche Rückstand aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Man erhält so prächtvolle goldglänzende Nadelchen, deren Schmelzpunkt über 300° liegt. In Alkohol ist die Substanz fast unlöslich. In Benzol ist sie etwas mehr löslich und zeigt diese Lösung blaugrüne Fluorescenz. Kocht man die Benzollösung mit verdünnter Schwefelsäure, so wird wieder Salicylaldehyd abgespalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: C 72.15, H 3.8.

Gef. » » 71.93, » 3.98.

Zur Ueberführung des Oxydationsproductes in Triphendioxazin wurden 3 g desselben mit 2 g salzsaurem *o*-Amidophenol innig gemischt und diese Masse im Oelbade zunächst auf 150°, später noch einige Minuten auf 180° erhitzt. Die Schmelze wurde zerkleinert und mehrere Male mit Wasser ausgekocht; der Rückstand wurde scharf getrocknet und nach der von P. Seidel angegebenen Methode der Sublimation unterworfen. Die Substanz entwickelte grüne Dämpfe, welche sich zu schönen rothen, grünlich schillernden Nadeln verdichteten. Dieselben wurden nochmals aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Alle von Seidel angegebenen Eigenschaften fanden wir bestätigt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit indigblauer Farbe. In Eisessig suspendirt, geht er auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure unter Blaufärbung in Lösung; erhitzt man diese Lösung bis fast zum Sieden, so schlägt die Farbe in Violet um und beim Erkalten scheidet sich ein schön krystallisirender braunrother Nitrokörper ab.

In den meisten Lösungsmitteln ist das Triphendioxazin sehr schwer löslich, die orangefarbenen Lösungen zeigen eine schöne grüne Fluorescenz, setzt man Mineralsäuren hinzu, so werden die Lösungen schön rothviolet.

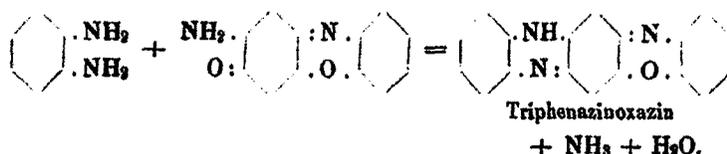
Triphenazinoxazin. 2 g des rothen Oxydationsproductes des *o*-Amidophenols wurden mit 5 g salzs. *o*-Phenylendiamin innig ge-

mischt und in einem auf 170° erhitzten Oelbade ca. 15 Minuten digerirt und schliesslich noch einige Minuten auf 200° erhitzt. Die feingepulverte Schmelze wurde zunächst mehrere Male mit Wasser und darauf mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Der grünlich schimmernde Rückstand enthält das salzsaure Triphenazinoxazin. Die Masse wurde nun im Extractionsapparate mit Benzolalkohol unter Zusatz von alkoholischem Ammoniak ausgekocht. Beim Einengen fiel die Base in grünlich schimmernden, metallglänzenden Aggregaten aus. Da sie in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, so wurde sie für die Analyse aus Nitrobenzol oder aus Methylendioamyläther umkrystallisirt und so in undeutlich krystallinischen Aggregaten gewonnen. Die alkoholische Lösung ist dunkelroth und zeigt in verdünntem Zustande eine grüngelbe, in conc. Zustande eine feurig-braunrothe Fluorescenz. Auf Zusatz von einigen Tropfen Mineralsäure wird diese Lösung violett und zeigt die für die Indaline so charakteristische, blutrothe Fluorescenz.

Wie alle Fluorindine, verbrennt auch diese Substanz äusserst schwer. Es wurde sehr feines Kupferoxyd angewandt und die Substanz bei 140° getrocknet.

Analyse: Ber. Procente: N 14.7.  
Gef.       »       » 14.9.

Der Vorgang bei der Bildung des Triphenazinoxazins ist leicht verständlich:

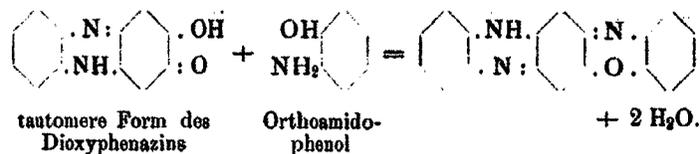


#### Triphenazinoxazin aus Dioxyphenazin und salzsaures o-Amidophenol.

War die oben erwähnte Bildungsgleichung richtig, so musste man erwarten, dieselbe Substanz auch aus unsym. Dioxyphenazin zu gewinnen. Dieses aus Diamidophenazin<sup>1)</sup> leicht erhaltliche Product wurde mit dem zweifachen Gewicht von salzsaurem o-Amidophenol in derselben Weise geschmolzen, wie vorher für die Bildung des Triphenazinoxazins aus BI-Amidobenzolazoxindin und o-Phenylendiamin angegeben ist. Das gewonnene Product zeigte sich in allen Eigenschaften mit dem vorher beschriebenen identisch.

Analyse: Ber. Procente: N 14.70.  
Gef.       »       » 14.12.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 845.



#### Synthesen des Fluorindins (Diphenylhomofluorindins).

Die schon in der Einleitung erwähnte neue Synthese dieses Fluorindins aus BI-Anilidophenylindulin (dem Oxydationsproduct des *o*-Amidodiphenylamins) mit Phenyl-*o*-phenylendiamin giebt sehr gute Ausbeute. Die Schmelze wurde in derselben Weise ausgeführt, wie die oben geschilderten; das Fluorindin wurde aus Nitrobenzol krystallisiert.

Fluorindin aus Phenylindulin. Wir machten schon früher darauf aufmerksam, (Ann. d. Chem. 262, 260) dass dieses Indulin die Fluorindinreaction zeigt. Durch Sublimation desselben entsteht, allerdings in sehr geringer Ausbeute, Fluorindin. Am besten noch erhält man es, wenn man eine Asbestplatte oder Schale mit einer alkoholischen Lösung von Phenylindulin tränkt, vorsichtig trocknet und nun die Platte erhitzt. So wurde ein Sublimat von schönen bronceglänzenden Nadeln erhalten, welche sich nach qualitativer Untersuchung mit Fluorindin (Diphenylhomofluorindin) als identisch erwiesen. Der Vorgang ist complexer Natur.

Bessere Ausbeuten (ca. 10 pCt.) an Fluorindin werden erhalten, wenn man 1 Th. Phenylindulin in 30—40 Th. Nitrobenzol löst, dann zum Sieden erhitzt und nach und nach gelbes Quecksilberoxyd einträgt, bis die anfangs braune Lösung violetroth geworden ist und sich in der Farbe eine Aenderung nicht mehr zeigt. Dauer der Operation etwa 10 Minuten. Man filtrirt siedend heiss ab, worauf beim Erkalten das Fluorindin sehr schön in grünlich-bronceglänzenden Nadelchen auskrystallisirt.

Analyse (Subst. bei 140° getrocknet): Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>.

Procente: C 82.5, N 12.9.

Gef. » » 82.25, » 12.6.

Das Goldsalz wurde in derselben Weise gewonnen, wie früher (diese Berichte 28, 2790) angegeben.

Analyse: Ber. Procente: Au 24.7.

Gef. » » 24.3.

Charakteristisch für dieses Product ist, wie bereits erwähnt, die violetrothe Lösung der Base, welche feurigrothe Fluorescenz zeigt, sowie die grünlichblaue Lösung der Salzlösungen, welche blutroth fluoresciren. Sehr schön zeigt sich dies auch in conc. Schwefelsäure.

Bemerkt sei noch, dass auch dieser Bildungsprocess des Fluorindins complex ist, da die vom auskrystallisirten Farbstoff getrennte Mutter-

lange beim Einengen beträchtliche Mengen amorpher undefinirbarer Substanzen abscheidet. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Nitrobenzol bei dieser Synthese des Fluorindins eine Rolle spielt, da man durch Oxydation des Phenylindulins in anderen Lösungsmitteln auch ein anderes Fluorindin erhält. Löst man z. B. das Phenylindulin in Cumol oder besser in Methylisoamyläther und fügt in der Siedehitze gelbes Quecksilberoxyd zu, so wird die Lösung schön roth und zeigt feurigrothe Fluorescenz. Filtrirt man heiss ab, so erhält man nach längerem Stehen ein bronceglänzendes Pulver. Die Base löst sich roth in Alkohol oder Benzol, ihre Salze violetroth mit braunrother Fluorescenz. Wir haben leider dieses Product nicht in grösseren Mengen erhalten können. Wir können daher nur vermuthungsweise die Behauptung aussprechen, dass dasselbe Carbazolfluorindin,  $C_{24}H_{15}N_3$ , sei. (vergl. Ann. d. Chem. 262, 260).

**Fluorindin aus Azophenin.** Bei weitem die bequemste Methode zur Darstellung des Fluorindins ist jedoch die aus Azophenin durch Oxydation. Wir geben folgende Vorschrift, nach der es leicht gelingt, beliebige Mengen dieses Körpers zu gewinnen. 1 Theil Azophenin wird in etwa 40 Theilen Nitrobenzol heiss gelöst und in die siedende Lösung Quecksilberoxyd eingetragen. Die anfangs braungelbe Farbe wird nach etwa 5 Minuten fuchsinroth, nach 10 bis 20 Minuten langem Kochen violetroth und ändert sich dann nicht weiter. Man filtrirt siedend heiss ab, kocht den Rückstand noch einige Male mit Nitrobenzol aus und erhält nach dem Erkalten das Fluorindin in schönen grünlich-bronze glänzenden Kryställchen. Dieselben sind nach wiederholtem Behandeln mit Alkohol leicht frei von Nitrobenzol zu erhalten. Die Ausbeute ist vortrefflich.

Wir gedenken noch einige typische Fluorindine zu studiren, so namentlich, wie in der Einleitung bemerkt, die einfachsten, sowie die Fluorindine, welche aus den Oxydationsproducten der Orthodiamine mit  $\alpha$ - $\beta$ -Naphthylamin und Amidonaphtol entstehen.

Bei der Ausführung dieser Versuche wurden wir in trefflichster Weise von Hrn. Dr. R. Albert unterstützt.

## 64. Richard Wolffenstein: Ueber Coniumalkaloide.

[II. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Januar vom Verf.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> berichtete ich der Gesellschaft über ein im natürlichen Coniin vorkommendes *n*-Methylconiin. Daran knüpfte ich die Vermuthung, dass, nach früheren Arbeiten von Kekulé und Planta<sup>2)</sup> zu schliessen, auch das Vorkommen von Conicein im natürlichen Coniin sehr wahrscheinlich sei.

Diese Ansicht hat sich nun bestätigt gefunden.

Bei der Untersuchung eines Coniins, ebenfalls aus *Conium maculatum* dargestellt, ergab die optische Prüfung einen bedeutend kleineren Ablenkungswinkel, als dem Rechts-Coniin zukommt. Während dieses im 1 dem-Rohr einen Drehungswinkel von  $+13.5^{\circ}$  zeigt, drehte das vorliegende Präparat nur  $+2.58^{\circ}$ . Die Base sott in der Hauptmenge von  $169-173^{\circ}$  C. Bei der fractionirten Destillation zeigten die Antheile von höherem Siedepunkte eine kleine Verminderung des optischen Drehungsvermögens; z. B.:

1) Fraction von  $165-170^{\circ}$  C. drehte im 1 dem-Rohr  $2.28^{\circ}$ .

2) „ „  $171.5-174^{\circ}$  C. „ „ „  $1.70^{\circ}$ .

Analyse der Fraction  $171.5-174^{\circ}$  C.:

Coniin,  $C_8H_{17}N$ .

Conicein,  $C_8H_{15}N$ .

Ber. Procente: C 75.59, H 13.38.

Ber. Procente: C 76.80, H 12.00.

Gef. Procente: C 76.36, H 12.37.

Die Analyse deutete also auf ein Gemisch von Coniin mit viel Conicein hin.

Eine Trennung der beiden Basen liess sich erfolgreich auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der salzsauren Salze in Aceton vornehmen, in dem das salzsaure Coniin schwer löslich ist.

Es wurden dazu 33.5 g der von  $165-170^{\circ}$  siedenden Fraction mit Aceton vermischt, mit 40 g 25procentiger Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade eingeengt. Bei der fractionirten Krystallisation betrug die beiden ersten Krystallanschüsse 13.5 g, welche nochmals aus Aceton und wenig Alkohol umkrystallisirt wurden. So erhielt man 6.5 g schneeweisser luftbeständiger Krystalle, die bei  $218^{\circ}$  schmolzen und durch Kalihydrat wieder in die freie Base verwandelt, bei  $166^{\circ}$  C. constant sotten.

Conin,  $C_8H_{17}N$ .

Analyse: Ber. Procente: C 75.59, H 13.38.

Gef. „ „ 75.7, „ 13.50.

Im 0.333 dem-Rohr geprüft, ergab die Base eine Ablenkung von  $= 3.5^{\circ}$ , also auf das 1 dem-Rohr berechnet  $= 9.15^{\circ}$ . Da dieser Werth

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2611.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 89, 143.

ein kleinerer ist, als dem reinen Rechtsconiin entspricht, so wurden in berechneten Verhältnissen 3.5 g der Base mit 4.2 g Weinsäure versetzt, wodurch 5.5 g Krystalle des Bitartrats vom Schmelzpunkt 55° C. erhalten wurden. Die Mutterlauge der Krystalle blieb syrupös. Die Krystalle zeigten nun in die freie Base wieder zerlegt, im 0.333 dm-Rohr eine Ablenkung von 4.2°, also für das 1 dm-Rohr berechnet, 12.6°. Es muss unentschieden bleiben, ob durch die Behandlung mit Weinsäure das Coniin eine Spaltung des darin enthaltenen inactiven Coniins, oder eine Abscheidung vom Links-Coniin erfahren hatte. — Nachdem also durch die Behandlung mit Aceton die Hauptmenge des Coniins in Form des salzsauren Salzes abgeschieden war, wurde das Filtrat weiter eingedampft und eine Krystallabscheidung von 13.3 g erzielt. Diese unterschied sich schon äusserlich vom salzsauren Coniin durch ihre grosse Hygroskopicität und durch eine Rosafärbung, die sie beim Liegen an der Luft annahm.

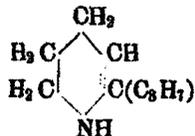
Die daraus dargestellte freie Base sott von 171—172° C. bei 746 mm. Im 0.333 dm-Rohr zeigte sie eine Drehung von 0.15°, woraus sich also für das 1 dm-Rohr eine Drehung von 0.45° berechnet.

Schliesslich wurde das noch übrig gebliebene salzsaure Filtrat mit Kalilauge versetzt, die daraus abgeschiedene Base getrocknet und destillirt. Sie sott ebenfalls von 171—172.5°. Polarimetrisch geprüft, ergab sie im 1 dm-Rohr eine Ablenkung von 0.16°, war also fast inactiv.

Conicein, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N.

Analyse: Ber. Procente: C 76.80, H 12.00, N 11.2.  
Gef. » » 77.03, » 12.06, » 11.2.

Das specifische Gewicht der Base im Sprengel'schen Apparat aufgenommen, ergab bei 22.5° C. = 0.8825, ist also grösser wie das des Coniins. Die Base färbt sich beim längeren Aufbewahren dunkel, im Gegensatz zum Coniin, welches sich farblos hält. Mit Natriumnitrit und Salzsäure behandelt, bildet das Conicein eine Nitrosoverbindung, woraus seine secundäre Basennatur hervorgeht. Dieses Verhalten ist für seine Constitutionsbestimmung wichtig, denn, da es ferner optisch inactiv erscheint, so muss der Ort der doppelten Bindung zwischen dem asymmetrischen Kohlenstoff und einem benachbarten Kohlenstoffatom sich befinden, so dass von den verschiedenen Isomeren sich folgende Formel als die wahrscheinlichste ergibt:



Zum scharfen Beweis dafür, dass die doppelte Kohlenstoffbindung sich thatsächlich am asymmetrischen Kohlenstoff befindet, wurden 7 g

Conicein vom Drehungswinkel  $0.15^{\circ}$  mit 8.4 g Weinsäure in concentrirter wässriger Lösung zur Bildung des Bitartrats zusammengemischt. Ein Theil davon (5 g) war über Nacht auskrystallisirt. Der Schmelzpunkt dieser schwach grünlich gefärbten Krystallmasse lag bei  $43^{\circ}$ . Die daraus freigemachte Base drehte im 0.333 dm-Rohr  $0.06^{\circ}$ , also im 1 dm-Rohr  $0.18^{\circ}$ . Das Filtrat von den Krystallen, das zu einer amorphen Masse eintrocknete, wurde ebenfalls in die Base umgewandelt. Bei der polarimetrischen Prüfung erwies es sich als optisch inactiv. Aus diesem Versuch ergibt sich also mit Sicherheit, dass das vorliegende Conicein nicht spaltbar ist, dass demnach das asymmetrische Kohlenstoffatom an der doppelten Bindung theilhaftig ist.

Hofmann<sup>1)</sup> hat nun schon mehrere Coniceine aus dem Coniin dargestellt und einem derselben, das er durch Kalioinwirkung auf Bromconiin gefunden, den Namen  $\gamma$ -Conicein beigelegt. Lellmann<sup>2)</sup> erhielt dasselbe Conicein aus Chlorconiin mit alkoholischem Kalt und beide Forscher bewiesen für dieses Conicein dieselbe Constitutionsformel, wie sie das oben erwähnte im natürlichen Coniin sich findende Conicein besitzt. In der That ergab eine genaue Vergleichung des  $\gamma$ -Coniceins mit der von mir aufgefundenen Base vollständige Identität beider, auch in den von Lellmann<sup>3)</sup> besonders hervorgehobenen Punkten.

Zur näheren Beschreibung der Base gebe ich noch einige Schmelzpunkte und Charakteristiken ihrer Salze an:

Das salzsaure Conicein schmilzt bei  $143^{\circ}$ . Es ist hygroskopisch und zeigt beim Eindampfen der wässrigen Lösung das von Hofmann<sup>1)</sup> sehr schön beschriebene Farbenspiel. Am besten gewinnt man es durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung der Base.

Das bromwasserstoffarme Salz schmilzt bei  $139^{\circ}$  C. Das jodwasserstoffsäure Salz schmilzt bei  $102^{\circ}$  C. Es ist in Aceton sehr leicht löslich.

Die Pikrinverbindung schmilzt bei  $62^{\circ}$ . Fällt im ersten Augenblick ölig aus.

Die Zinnchloriddoppelverbindung schmilzt unter vorheriger Schwärzung bei ca.  $215^{\circ}$ . Breitblättrige Krystalle mit sägeförmigen Rändern. In warmem Wasser leicht löslich. Das Goldchloriddoppelsalz schmilzt bei  $69-70^{\circ}$ . Fällt zuerst ölig aus, krystallisirt aber sehr bald.

Das hier vorliegende Conicein stimmt aber mit dem  $\gamma$ -Conicein nicht nur in chemischer Beziehung überein, sondern auch in physio-

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte 18, 5, 109.

<sup>2)</sup> Lellmann, diese Berichte 22, 1000; Lellmann u. Müller, diese Berichte 23, 680.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 1002.

logischer, da es die schon von Hofmann beobachtete hohe Giftigkeit auch besitzt<sup>1)</sup>. Im physiologischen Universitätsinstitut des Hrn. Prof. Kossel fand ich, dass auf 1 kg Kaninchen berechnet, die tödtliche Dosis vom Coniin 0.093 g, vom Conicein 0.0053 g beträgt. Die Basen wurden dabei in Form ihrer salzsauren Salze angewandt. Das Conicein fand ich also 17.5 Mal giftiger als Coniin, demnach noch giftiger, wie Hofmann schon angiebt. Da sich nun aus dem polarimetrischen Werth des ursprünglich vorliegenden Präparates (2.58°) und dem daraus isolirten Coniin (9.15°) berechnen liess, dass das Präparat aus 28 Th. Coniin und 72 Th. Conicein bestand, so folgt daraus, dass es 12.3 Mal giftiger war wie reines Coniin.

Aus der wechselnden Zusammensetzung des käuflichen Coniins erklärt sich nun auch leicht die verschiedene pharmakologische Wirksamkeit der Coniinpräparate. Um der Unsicherheit, die dadurch bei der Dosirung Platz gegriffen hat, ein Ende zu machen, dürfte es sich dringend empfehlen, mehr wie bisher auf das optische Drehungsvermögen des Coniins Rücksicht zu nehmen. Am geeignetsten wäre es überhaupt, wenn nicht die freie Base, sondern ein daraus leicht zu erhaltendes Salz mit bestimmtem Schmelzpunkt, z. B. das salzsaure Salz vom Schmelzpunkt 220°, verwandt würde.

Bei der Natur dieser Untersuchung lag es zuerst nahe, den geringeren Drehungswinkel des hier vorliegenden Coniins durch das Vorhandensein des Ladenburg'schen Isoconiins zu erklären. Bald zeigte sich aber die Unhaltbarkeit dieser Ansicht, da durch das aufgefundene Conicein die Verminderung des Drehungswinkels ihre Erklärung fand. Ich habe dann noch besonders in einem durch das Bitartrat gereinigten Rechtsconiin vom Drehungswinkel 13.4° Isoconiin gesucht, da ja, wie Ladenburg<sup>2)</sup> neuerdings angegeben hat, reines Rechtsconiin einen Drehungswinkel von 15.47° besitzt und geringere Werthe nur durch die Anwesenheit von Isoconiin erklärlich werden.

Da Ladenburg den Drehungswinkel für Isoconiin zu 6.9° angiebt (in Wirklichkeit ist derselbe kleiner<sup>3)</sup>), so müssten, wenn die Erniedrigung des Drehungsmittels von 15.47° auf 13.4° nur durch Isoconiin erklärt werden soll, ca. 25 pCt. Isoconiin in dem Rechtsconiin vorhanden sein. Eine solche Menge hätte sich aber durch das Platinsalz, das Ladenburg genau beschrieben hat, leicht nachweisen lassen.

Ich habe aber keine Spur des Isoconiins gefunden.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 113.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3066.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 2619.

## 65. Martin Freund: Berichtigung.

(Eingegangen am 9. Februar.)

In der Abhandlung von Freund und Hempel: Ueber Derivate des Tetrazols ist in der Fussnote auf Seite 77 der Schmelzpunkt des Sulfosemicarbazids,  $H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$ , versehentlich bei  $215-218^\circ$  angegeben, während die Substanz bei  $181-183^\circ$  schmilzt.

## Berichtigungen:

- Jahrg. 28, Heft 1, S. 9, Z. 15 v. o. lies: »Bromäthyl« statt »Bromäthylat«.
- » 28, » 1, S. 8 u. 9, Anm., lies: »(Lässt man die angegebenen Vorsichtsmaassregeln ausser Acht, . . . . die Ausbeute ist dann stets nur sehr gering.)« statt »(Lässt man die angegebenen Vorsichtsmaassregeln ausser Acht, . . . . die Ausbeute ist dann stets nur sehr gering.«
- » 28, » 1, S. 10, Z. 22 u. 23 v. o. lies:  
 »Analyse: Gef. Procente: C 59.34, H 7.96.  
 Ber. » » 60.00, » 8.00.«  
 statt  
 »Analyse: Ber. Procente: C 59.34, H 7.96.  
 Gef. » » 60.00, » 8.00.«
- » 28, » 1, S. 11, Z. 2 v. o. lies: »desselben« statt »derselben«.
- » 28, » 1, S. 11, Z. 9 v. o. lies: »dem Lacton der Isocaproensäure« statt »Brenzterebinsäure«.
- » 28, » 1, S. 11, Z. 12 v. o. lies: » $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten Säure (Brenzterebinsäure)« statt » $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten Säure«.
- » 28, » 1, S. 93, Z. 16 v. o. lies: »Salmiak« statt »kohlensauren Ammoniak«.

## Sitzung vom 25. Februar 1895.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung mit dem Hinweis auf den aussergewöhnlichen Gegenstand der Tagesordnung, den zusammenfassenden Vortrag des Herrn R. Hasenclever aus Aachen: »Ueber die Entwicklung der Soda- und Säure-Industrie in den letzten 20 Jahren«. Er freue sich aus diesem Anlass unter den zahlreich versammelten einheimischen Fachgenossen ausser Herrn R. Hasenclever, noch das auswärtige Mitglied Herrn Dr. Glaser aus Ludwigshafen und als Gäste die Herren Robert Mond aus London, Peters aus Berlin, Dr. Rathenau, Rohrman und Schroers aus Aachen, Hazard aus Rhode Island und N. Bacon aus Syracuse, N. Y., begrüessen zu können.

Am Schlusse des mit grossem Beifall aufgenommenen Vortrages sprach der Vorsitzende Herrn Hasenclever den Dank der Gesellschaft für die interessante Behandlung des umfangreichen Themas aus. Er zweifle nicht daran, dass solche von Fachleuten gegebenen Ueerblicke über ganze Industriezweige nicht allein den Zeitgenossen als vortreffliches Hilfsmittel zur Orientirung, sondern auch den kommenden Geschlechtern als werthvolle historische Documente erscheinen werden.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Sworn, S., London;  
Stoffregen, Dr. O., Braunschweig;  
Wirkner, Dr. C. G., Basel;  
Schwanhäuser, August, Würzburg;  
Mc Kenzie, R. M.,  
Hite, B. H.,  
Higbee, H. H. } Baltimore;  
Hunter, J. R.,  
Chambers, R. M.,  
Speyers, Prof. L. Clarence, New Brunswick;

Landenberger, David, }  
 Meaer, Bertram, }  
 Gerschkowitsch, Jak., } München;  
 May, Dr. Jos. Arth., }  
 Brantl, J., }  
 Gruner, H., }  
 Boeseken, J., } Groningen;  
 Raalte, A. van, }  
 Groshans, F., Amsterdam.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Ellery, E., Gaisbergstr. 36, Heidelberg (durch E. Knoevnagel und L. Gattermann);  
 Ghizo, Prof. Dr. A., Istituto tecnico Modica (Sicilia) (durch R. Nasini und G. Carrara);  
 Wade, John, 15 St. George's Mansions, Bloomsbury, W. C. London (durch Ch. E. Groves und F. D. Chattaway);  
 Lander, G. Druce, Chemical Department University of Aberdeen, Scotland (durch F. R. Japp und T. S. Murray);  
 Cantalupo, Dr. Alessandro, Via Roma 42, Turin (durch A. Cossa und F. Tiemann);  
 Schrader, Georges M. J., Berlin NO<sup>43</sup>, 4. städt. Gasanstalt (durch S. Gabriel und Th. Posner);  
 Kriebel, Felix, Labor. f. Farbenchemie, techn. Hochschule, Dresden (durch R. Möhlau und W. Hempel);  
 Alefeld, F., } Darmstadt, techn. Hochschule, chem. Labor.  
 Stamm, R., } (durch W. Staedel und C. Hell);  
 Brown, William C., St. John's College, Cambridge (England) (durch S. Gabriel und S. Ruhemann);  
 Rauer, Eugen, } München, Pharmac. Institut  
 Küntzel, Friedr., } (durch R. Weinland u. C. Mai);  
 Wallerstein, Max, }  
 Emmerling, Dr. Oskar, Lüneburgerstr. 28, Berlin (durch A. Pinner und F. Tiemann);  
 Wiede, Fritz, Arcostr. 5/0, } München (durch  
 Fischbein, Robert, Goethe- } K. Hofmann u. H. Morath);  
 strasse 12, II l., }  
 Mc Crae, John, Märzgasse 5, Heidelberg (durch V. Meyer und L. Gattermann);  
 Sieker, F. A., 128 William-Str., New York (durch F. B. Power und Ed. Kremer);  
 Salomon, Alfred, Altonaerstr. 34, Berlin (durch A. Pinner und F. Tiemann);

Mangold, Dr. Carl, Assistent a. d. K. K. techn. Hochschule, Wien (durch C. Liebermann u. A. Bistrzycki);  
 Vogel, Dr. Otto, techn. Hochschule, Charlottenburg (durch  
 A. Bistrzycki und H. Finkenbeiner).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

708. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. Lfrg. 43. Hamburg und Leipzig 1895.  
 758. Roscoe-Schorlemmer's Handbuch der anorganischen Chemie von H. E. Roscoe und Alexander Classen. 3. Aufl. I. Bd. 1. Abthlg. Braunschweig 1895.

Der Vorsitzende:  
 E. Fischer.

Der Schriftführer:  
 A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 66. C. Engler: Zur Synthese des Indigblaus.

(Eingeg. am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Vor nun bald 25 Jahren haben A. Emmerling und ich eine Synthese des Indigos aufgefunden und veröffentlicht<sup>1)</sup>, welche darin besteht, dass man das durch Nitriren des Acetophenons unter besonderen Bedingungen erhaltene syrupartige Nitroproduct einem Reductionsprocess durch Erhitzen mit Zinkstaub und Natronkalk unterwirft. Die Ausbeute an Indigblau war dabei jedoch so gering, dass die Fortsetzung der Untersuchung die grössten Schwierigkeiten darbot. Im Jahr 1876 wiederholte H. Wichelhaus<sup>2)</sup> unsere Versuche, fand aber kein Indigblau. Wohl bemerkte er auch bei seinen Versuchen einzelne Sublimate mit »bläulichem Schein«, er wies aber nach, dass dieselben im Wesentlichen aus Zink bestanden und erklärte unsere Synthese damit für widerlegt.

In der That ist es uns damals wegen der geringen und unsicheren Ausbeuten auch nicht möglich gewesen<sup>3)</sup>, den von Wichelhaus verlangten stringenten Beweis der Bildung von Indigblau durch Analyse des Productes unserer Reaction zu erbringen; die Ueberzeugung, dass sich dabei Indigoblau bilde, haben wir aber trotzdem nie aufgegeben und ein durch Küpen des Productes der Destillation von syrupartigem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 3, 885.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 9, 1106.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 9, 1422.

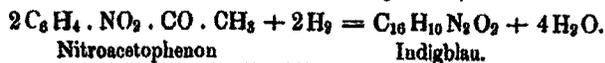
Nitroacetophenon mit Zinkstaub und Natronkalk erhaltenes Präparat des blauen Farbstoffes aus damaliger Zeit befindet sich noch in meinen Händen.

Nachdem ich nun aber schon vor längerer Zeit den Nachweis geführt hatte, dass das bei directem Nitriren des Acetophenons mit rother rauchender Salpetersäure in der Wärme neben festem *m*-Nitroacetophenon entstehende syrupartige Product in der Hauptsache *o*-Nitroacetophenon enthält, habe ich die früheren Versuche mit ganz reinem, nach der Gevekoth'schen Methode dargestellten *o*-Nitroacetophenon wieder aufgegriffen und dabei ist es mir gelungen, die Bedingungen, unter denen Indigosublimat entstehen, so präcis festzustellen, dass auch der weniger Geübte unter Einhaltung derselben den Nachweis der Indigobildung mit Sicherheit führen kann. — 1 g *o*-Nitroacetophenon wird in etwa dem 10fachen Volumen Chloroform gelöst, diese Lösung in einer Reibschale auf 30 g eines frisch bereiteten feinen Gemisches, welches 24 g Zinkstaub, 4 g Natronkalk und 2 g frisch gebrannten Marmor enthält, gegossen und so lange damit zerrieben, bis das Ganze steifeigig geworden ist, schliesslich 1—2 Tage bei Zimmertemperatur offen stehen gelassen. Je etwa 1 g der trocknen gewordenen Masse bringt man in lange, ca. 13 cm weite Reagensgläschen, breitet sie unten auf etwa 3 cm aus und hält nun das Gemisch 7 Secunden bei horizontaler Lage des Gläschens — gerade nur so lange, bis sich starke Dämpfe und Nebel entwickeln, die an den Wandungen sich zu condensiren beginnen — in eine Gebläseflamme oder etwas länger in eine Bunsenflamme. Beim Herausnehmen geht die Reaction von selbst noch einige Zeit weiter; sollte dies noch nicht der Fall sein, so muss man nochmals etwas nacherhitzen. Jedenfalls condensiren sich bei richtiger Ausführung des Versuches an den Wandungen des Reagenscylinders grünliche bis deutlich-blaue Tröpfchen und weiter unten gegen die Mischung treten dunkelblaue Sublimat mit charakteristischem Metallschimmer auf. Nach der Farbe dieser Sublimat, ihrer Unlöslichkeit in Salzsäure und ihrer Löslichkeit in Chloroform mit blauer Farbe ist eine Verwechslung mit sublimirtem Zink absolut ausgeschlossen. Auch das Absorptionsspectrum der blauen Chloroformlösung stimmt mit demjenigen des natürlichen Indigos vollständig überein. Man wäscht für die colorimetrische Probe das Sublimat vor der Lösung in Chloroform mit etwas Alkohol und Aether ab. Schön violette Dämpfe erhält man, wenn man das Sublimat vorsichtig so erhitzt, dass zuerst die beigemischten flüssigen Verunreinigungen fortgehen und dann rasch weiter sublimirt. Die ganzen Reagirgläschen sind dann oft mit violetten Dämpfen angefüllt.

Das Gelingen des Versuches ist allerdings wesentlich davon abhängig, dass das Erhitzen im richtigen Moment unterbrochen wird;

leicht passiert es insbesondere, dass der gebildete Indigo durch zu starkes oder zu langes Erhitzen verbrennt, sodass man zwar dessen gefärbte Dämpfe und Geruch, nicht aber die blauen Sublimate wahrnehmen kann; auch wird in diesem Falle die Farbe der condensirten Flüssigkeit durch braune Zersetzungsproducte verdeckt. Sicherer gelingt der Versuch, wenn man die Reagirgläschen vor dem Erwärmen mit Wasserstoffgas anfüllt und bei geeignetem Verschluss, der ein Entweichen der Gase unter Wasser gestattet, erhitzt. Dabei können, weil zu starke Oxydation ausgeschlossen ist, nur geringere Verluste an Indigo eintreten.

Ohne Zweifel bildet sich hierbei das Indigblau nach dem schon früher von uns angenommenen Reductionsprocess:



Nitroacetophenon

Indigblau

Inwieweit dabei noch Zwischenreactionen verlaufen, wird durch besondere Versuche festgestellt werden.

Gehört zu dem deutlichen Nachweis des Indigos nach vorstehendem Verfahren immerhin Geschick und einige Uebung, so gelingt dagegen die Bildung starker und für Jeden leicht erkennbarer Indigosublimate ohne Weiteres, wenn man dem *o*-Nitroacetophenon noch sein gleiches Gewicht Acetophenon zufügt, im Uebrigen aber genau so verfährt, wie oben beschrieben. Dabei ist es, wohl weil das Acetophenon durch seine Dämpfe das Verbrennen des Indigos verhindert, überflüssig, in Wasserstoffatmosphäre zu destilliren. Ich halte es für möglich und sogar für wahrscheinlich, dass bei den von Emmerling und mir erhaltenen ersten so deutlichen Indigosublimaten, dem durch rasches und kurzes Nitriren des Acetophenons dargestellten Nitroacetophenon noch Acetophenon beigemischt war und dass die späteren schlechteren Resultate nur dadurch bedingt gewesen sind, dass wir besondere Sorgfalt auf die Reindarstellung des Nitroacetophenons verwendeten. Ausdrücklich muss aber betont werden, dass die Indigobildung nach meinen neuesten Versuchen sowohl mit reinem Acetophenon-freiem *o*-Nitroacetophenon, aus *o*-Nitrobenzoesäure nach der Gevekoth'schen Methode dargestellt, als auch mit dem durch directes Nitriren aus Acetophenon erhaltenen syrupartigen Nitroproduct vor sich geht. Desgleichen auch mit Zinkstaub und Natronkalk allein, also ohne besonderen Zusatz von gebranntem Kalk. Nur verläuft der Process unter den näher beschriebenen Bedingungen ungleich schöner und überhaupt so deutlich, dass man diese Indigobildung sehr wohl als Vorlesungsversuch verwerthen kann.

Dass Wichelhaus unter Anwendung von 150 Probirröhrchen s. Z. keinen Indigo nachzuweisen im Stande war, kann nach dem Vorstehenden verschiedene Gründe gehabt haben. Vielleicht hat das syrupartige Nitroacetophenon zu viel der Metaverbindung enthalten.

Nach meinen Versuchen<sup>1)</sup> ist diese letztere immer vorhanden und oft zeigen sich bedeutende Mengen derselben erst nach wochenlangem Stehen dadurch, dass der anfängliche Syrup theilweise oder fast ganz fest wird. Enthält aber das *o*-Nitroacetophenon zu viel Metaverbindung, so wird durch die Zeretzungsproducte des letzteren die geringe Menge Indigblau verdeckt, vielleicht auch zerstört. Directe Versuche mit reinem *o*- und *m*-Nitroacetophenon haben ergeben, dass, wenn mehr als etwa die Hälfte des letzteren beigemischt ist, die deutlichen Indigo-Sublimate verschwinden. Es kann aber auch zu lange und zu stark erhitzt und dabei der Indigo verbrannt worden sein. Dafür sprechen wenigstens die nachgewiesenen Zinks sublimate. Möglich auch, dass ganz geringe Mengen Indigo durch das mit-sublimirte Zink in der Kùpe zu weit reducirt und zersetzt worden sind, oder endlich, dass der Zinkstaub nicht die richtige Beschaffenheit hatte.

In Anbetracht der Zweifel, welche über die Richtigkeit unserer Indigo-Synthese obwalteten, habe ich die vorstehenden Versuche etwas detaillirter als üblich beschrieben, glaube aber damit auch den Beweis erbracht zu haben, dass Emmerling und ich im Jahr 1870 thatsächlich schon Indigblau synthetisch dargestellt haben, wenn auch nur in kleinen Mengen. Dass es Baejer war, welcher später auf Grund seiner klassischen Synthesen und der Erkenntniss des Imidcharakters unsere jetzige Indigoformel aufgestellt hat, ist allgemein bekannt.

Ich beabsichtige, die beschriebene Indigo-Synthese in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Diamand, welcher mich schon bei der Durchführung der vorstehend beschriebenen Versuche aufs Werthvollste unterstützt hat, nach einigen Richtungen noch etwas weiter zu verfolgen.

Chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Karlsruhe.

#### 67. Gustav Heller: Ueber die Constitution des Fluoresceins und Eosins.

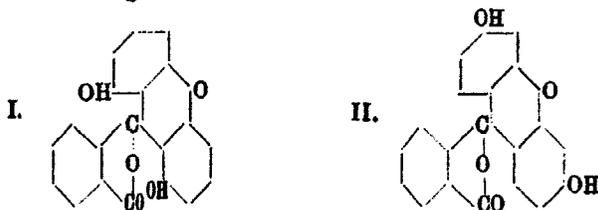
(Eingegangen am 7. Februar.)

C. Graebe<sup>2)</sup> theilt im vorletzten Heft dieser Berichte mit, dass es ihm nicht gelungen sei, die Dioxybenzoylbenzoësäure (Monoresorcinsäure) noch auch deren Ester zu Anthrachinonderivaten zu condensiren und kommt infolgedessen zur Vermuthung, dass das zweite Hydroxyl dieser Säure und demnach auch die Hydroxyle des Fluoresceins nicht in Parastellung zur Ketongruppe resp. zum Methankohlen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2238.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 28.

stoffatom stehen. Für das Fluorescein würde sich daraus nachstehende Formel I ergeben, Formel II ist die bisher angenommene. Die etwas abweichende Schreibweise zeigt deutlich die Möglichkeit des Ueberganges in ein Anthrachinonderivat bei Formel II, welche bei Formel I ausgeschlossen ist.



Ich habe schon vor einiger Zeit verschiedene substituirte Benzoylbenzoësäuren, unter anderen auch die hydroxylierten, auf ihre Condensationsfähigkeit hin untersucht und bin dabei zu einem Resultat gelangt, welches die von Graebe vermuthete Fluoresceinformel ausschliesst und einen weiteren positiven und entscheidenden Beweis für die Stellung der Hydroxyle des Fluoresceins, wie sie schon von Baeyer wahrscheinlich gemacht worden ist, giebt und zugleich die Lage der Bromatome im Eosin kennzeichnet.

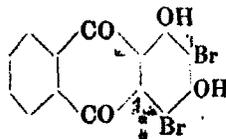
Es war mir ebenfalls nicht gelungen, die Dioxybenzoylbenzoësäure zu condensiren, um so in einfacher Weise zum Xanthopurpurin zu gelangen, aber auch die Monooxybenzoylbenzoësäure<sup>1)</sup>, welche das Hydroxyl sicher in Parastellung zur Ketongruppe enthält, ist nach meinen Versuchen unfähig, die Anthrachinoncondensation zu erleiden. Die Beobachtung von Nourisson, dass der Methyl ester dieser Säure, die durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Anisol erhaltene *p*-Methoxy-*o*-benzoylbenzoësäure, einer Ringschliessung unter Bildung von Oxyanthrachinon fähig ist, steht damit nur in scheinbarem Widerspruch, da die Reaction offenbar in zwei Phasen verläuft; zuerst bildet sich Oxyanthrachinonäther, welcher aber bei der Temperatur, die zur Condensation erforderlich ist, sogleich verseift wird. Der Grund, weshalb die Ringschliessung nicht gelingt, ist darin zu suchen, dass diese Oxy Säuren beim Erhitzen mit Schwefelsäure sulfurirt werden und dann einer Condensation nicht mehr zugänglich sind. Daraus ergab sich die Vermuthung, dass eine Dioxybenzoylbenzoësäure, welche noch weiter substituiert ist durch eine die Möglichkeit der Ringbildung nicht beeinflussende Gruppe, der Condensirung jetzt wieder fähig ist. Dies ist in der That der Fall.

Die Dioxybenzoylbenzoësäure geht durch Einwirkung von Brom in eine Dibromsäure über, welche auf diesem Wege bereits in den

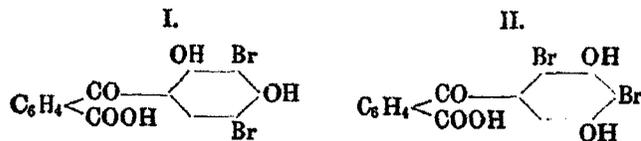
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 176.

Farbenfabriken Elberfeld<sup>1)</sup> dargestellt wurde. Diese Säure ist nun, wie ich gefunden habe, identisch mit dem von Baeyer aus dem Eosin durch Erhitzen mit concentrirter Natronlauge erhaltenen Dibrommonoresorcinphtalein<sup>2)</sup>.

Das Verhalten der Substanz gegen Condensationsmittel ist von Baeyer nicht weiter untersucht worden; er giebt nur an, dass beim Erhitzen derselben mit concentrirter Schwefelsäure Zersetzungsproducte entstehen. Erwärmt man die Säure in schwefelsaurer Lösung auf 100°, so findet allmählich Condensation statt, dieselbe verläuft jedoch nicht normal und unter theilweiser Rückbildung von Phtaleinen und bei wenig höherer Temperatur findet tiefergehende Einwirkung unter Bromwasserstoffentwicklung statt; aber die Zersetzung ist veranlasst durch das in der Schwefelsäure enthaltene Wasser. Die Ringschliessung erfolgt leicht und glatt, wenn man die Einwirkung des Wassers ausschliesst und die Substanz, in schwach rauchender Schwefelsäure gelöst, auf dem Wasserbade erhitzt<sup>3)</sup>; das entstehende Product erwies sich als identisch mit dem von Plath<sup>4)</sup> beschriebenen Dibromxanthopurpurin, dem nur die folgende Constitution zukommen kann.



Für die Dibromdioxybenzoylbenzoesäure ergibt sich hieraus eine der folgenden Formeln:



Formel II ist aber ausgeschlossen, weil die Orthostellung des einen Hydroxyls zum Methaukohlenstoff im Fluorescein und damit auch die analoge Anordnung in der Dioxybenzoylbenzoesäure und Dibromdioxybenzoylbenzoesäure sicher bewiesen ist.

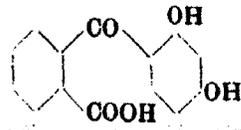
Durch diesen zum ersten Male durchgeführten Uebergang eines Derivates des Fluoresceins in ein solches der Anthrachinonreihe ist

<sup>1)</sup> Vgl. Friedländer, II, 84. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 183, 56.

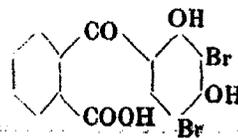
<sup>3)</sup> Die Monoxybenzoylbenzoesäure lässt sich in der gleichen Weise bromiren und condensiren. Das erhaltene Product ist identisch mit dem Dibromoxyanthrachinon, welches Baeyer (Ann. d. Chem. 202, 137) aus dem Tetrabromphenolphtalein durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erhielt.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 9, 1205.

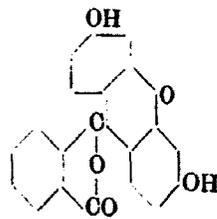
die Frage nach der Stellung des zweiten Hydroxyls in den vorhin genannten Verbindungen erledigt, aber zugleich ist auch für die Dibromdioxybenzoylbenzoesäure und das Eosin die Stellung der Halogene ermittelt. Die Anordnung des zweiten Resorcinrestes im Fluoresceïn und Eosin ist offenbar symmetrisch zum andern, wenigstens liegt keine Thatsache vor, welche dagegen spräche. Demnach findet die Constitution der besprochenen Verbindungen (soweit die Stellung der Substituenten in Betracht kommt; von einer Discussion der Chinonformel sehe ich hier ab) in folgenden Symbolen ihren definitiven Ausdruck.



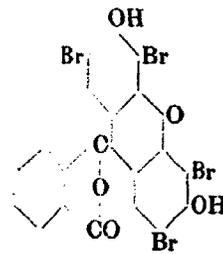
Dioxybenzoylbenzoesäure  
(Monoresorcinphtaleïn).



Dibromdioxybenzoylbenzoesäure  
(Dibrommonoresorcinphtaleïn).



Fluoresceïn.



Eosin.

Die Darstellung der Dibromdioxybenzoylbenzoesäure wurde nach der Vorschrift der Farbenfabriken in Elberfeld durch Bromiren in Eisessig ausgeführt. Die erhaltene Substanz zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig und Ausspritzen mit Wasser den Schmelzpunkt  $224^{\circ}$  und stimmte in ihren Eigenschaften mit dem Dibrommonoresorcinphtaleïn von Baeyer überein.

Um die Ringschliessung zu bewirken, wurden 5 g der Säure mit 40 g Oleum von 20 pCt. Anhydridgehalt 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Eingiessen der Masse in Eiswasser schied sich das Condensationsproduct in orangefarbenen, krystallinischen Flocken ab. Die Ausbeute entspricht der theoretischen. Die Substanz wurde dann in heissem Eisessig gelöst und krystallisirte beim Erkalten in feinen, roth-orangefarbenen Nadeln, welche bei  $227-30^{\circ}$  schmelzen und in ihren Eigenschaften mit dem von Plath durch directes Bromiren des Xanthopurpurins erhaltenen Dibromxanthopurpurin über-

einstimmen. Die Analyse von Dr. Hiepe ergab folgende Zusammensetzung:

Ber. für  $C_{14}H_8Br_2O_4$ .

Procente: C 42.21, H 1.51, Br 40.2.

Gef. » » 42.22, » 1.60, » 40.8.

Zum Vergleich wurde das Dibrommonoresorcinphtaleïn nach Baeyer dargestellt. Die aus reinem Eosin durch kurzes Erhitzen mit 8 Theilen 50 procentiger Natronlauge auf  $140^{\circ}$  und Ansäuern der mit Wasser verdünnten alkalischen Flüssigkeit erhaltene Säure zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren ebenfalls den Schmelzpunkt  $224^{\circ}$ . Sie wurde dann in gleicher Weise condensirt und lieferte dasselbe Dibromxanthopurpurin mit den gleichen Eigenschaften.

Höchst a. M. Centrallaboratorium der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning.

### 68. J. Bredt: Ueber Camphoronsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

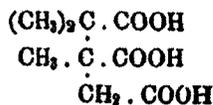
(Eingegangen am 21. Februar.)

Die vorläufige Notiz des Hrn. Aschan in Heft 1 dieser Berichte S. 20 über »Bromderivate der Camphoronsäure« veranlasst mich, einen kurzen Auszug aus einer grösseren, gemeinschaftlich mit Hrn. Arntz ausgeführten Arbeit zu geben, welche sich augenblicklich als Dissertationsschrift im Druck befindet.

Seit dem Jahre 1884 habe ich mich mit der Untersuchung der Camphoronsäure beschäftigt. Zunächst<sup>1)</sup> habe ich dargethan, dass diese Säure nicht, wie damals allgemein angenommen wurde, zu den zweibasischen, dreiatomigen Verbindungen zu zählen ist, sondern dass sie drei Carboxyle enthält. In Gemeinschaft mit Dr. Helle habe ich dann gezeigt<sup>2)</sup>, dass die Camphoronsäure bei der trockenen Destillation gespalten wird in:

1. Isobuttersäure, 2. Trimethylbernsteinsäure, 3. Kohlensäure, 4. Wasser, 5. Kohle;

Daraus wurde der Schluss gezogen, dass der Camphoronsäure wahrscheinlich die folgende Constitutionsformel zukommt:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 226, 251.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 3048.

Die neueste Untersuchung des Hrn. Arntz erstreckt sich nun auf folgende Derivate dieser Säure:

1. Anhydrocamphoronsäure-Chlorid.
2. Camphoronsäure-Methylester.
3. Anhydrocamphoronsäure-Anilid.
4. Brom-Anhydrocamphoronsäure-Chloride.
5. Brom-Anhydrocamphoronsäure.
6. Brom-Anhydrocamphoronsäure-Methylester.
7. Oxycamphoronsäure und Camphoronsäure.

Bei dieser Untersuchung wurde annähernd ein Kilo reiner Camphoronsäure verarbeitet. Die meisten der nachfolgend mit möglichster Kürze beschriebenen Verbindungen wurden in gut ausgebildeten Krystallen erhalten und von Hrn. Privatdozent Dr. Fock in Berlin gemessen. Selbstverständlich sind alle diese Körper auf das Sorgfältigste analysirt worden.

Das theoretisch bemerkenswerthe Endresultat dieser Untersuchung besteht in der Erkenntniss, dass die sog.  $\alpha$ -Oxycamphoronsäure zu der  $\beta$ -Oxycamphoronsäure in derselben Beziehung steht, wie ein Lacton zu der entsprechenden Oxyssäure. Die nähere Begründung dieser Annahme, sowie die Erklärung der verschiedenen, im Verlauf der Arbeit beobachteten Isomerieverhältnisse behalte ich mir für die demnächst erscheinende ausführliche Abhandlung vor.

1. Anhydrocamphoronsäure-Chloride,  $C_8H_{11} \begin{matrix} (CO)_2O \\ COCl \end{matrix}$ .

Ausgehend von dem bekannten Halbanhydrid der Camphoronsäure:  $C_8H_{11} \begin{matrix} (CO)_2O \\ COOH \end{matrix}$ , haben wir dasselbe mit einem Molekül Phosphor-pentachlorid in Reaction gebracht. Es entstehen zwei isomere Monochloride der Camphoronsäure:

$\alpha$ -Anhydrocamphoronsäure-Chlorid; bereits von Kachler erhalten; Schmp.  $131^\circ$ ; in Aether schwer löslich.

$\beta$ -Anhydrocamphoronsäure-Chlorid; mit dem  $\alpha$ -Chlorid isomer und bisher nicht bekannt. Schmp.  $38-39^\circ$ ; leicht löslich in Aether und Benzol. Es bildet schöne rhombische Krystalle und wurde gemessen.

Das  $\alpha$ -Chlorid siedet unter 13 mm Druck bei  $164-165^\circ$  und geht dabei grösstentheils in  $\beta$ -Chlorid über, welches unter 10 mm Druck bei  $151^\circ$  siedet.

2. Methylester der Camphoronsäure.

A) Camphoronsäure-Trimethylester,  $C_8H_{11}(COOCH_3)_3$ , wurde nach dem gebräuchlichen Verfahren aus Camphoronsäure mit Methylalkohol und Salzsäure erhalten. Sdp.  $155^\circ$  bei 12 mm Druck.

B) Camphoronsäure-Dimethylester,  $C_6H_{11} \begin{matrix} (COOCH_3)_2 \\ COOH \end{matrix}$

bildet sich a) bei der vorstehend angegebenen Darstellungsweise des Trimethylesters in überwiegender Menge b) aus dem  $\alpha$ -Anhydrocamphoronsäure-Chlorid vom Schmelzpunkt  $131^\circ$  bei der Einwirkung von Methylalkohol oder Natriummethylat.

C) Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester,  $C_6H_{11} \begin{matrix} COOCH_3 \\ (CO)_2O \end{matrix}$ . Bei der Destillation des Dimethylesters entstehen durch Abspaltung von Methylalkohol zwei isomere Monomethyl-Anhydridester <sup>1)</sup>.

$\alpha$ -Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester ist in Aethyläther schwer löslich und krystallisirt aus Methylalkohol in schönen rhombischen Krystallen, welche gemessen wurden. Schmelzpunkt  $138^\circ$ . Siedep.  $166-167^\circ$  bei 12 mm Druck.

$\beta$ -Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester ist in Aethyläther leicht löslich, krystallisirt aus Methylalkohol in rhombischen Krystallen, welche gemessen wurden. Schmp.  $45^\circ$ . Sdp.  $156^\circ$  bei 10 mm Druck.

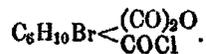
Dieser Ester entsteht auch aus dem vorher erwähnten  $\beta$ -Anhydrocamphoronsäure-Chlorid durch Umsetzung mit Methylalkohol.

D) Saurer Camphoronsäure-Monomethylester,  $C_6H_{11} \begin{matrix} COOCH_3 \\ (COOH)_2 \end{matrix}$ . Der  $\beta$ -Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester geht schon beim Stehen mit Wasser in der Kälte in den sauren Monomethylester über, der in Nadeln krystallisirt und bei  $125-126^\circ$  schmilzt. Dagegen ist es bisher nicht gelungen, aus dem  $\alpha$ -Anhydro-monomethylester einen sauren Ester zu gewinnen.

3. Anhydrocamphoronsäure-Anilid,  $C_6H_{11} \begin{matrix} (CO)_2O \\ CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ .

Durch Umsetzung sowohl des  $\alpha$ - wie des  $\beta$ -Anhydrocamphoronsäure-Chlorids mit Anilin entsteht anscheinend dasselbe Anilid, welches aus heissem Benzol umkrystallisirt bei  $202-203^\circ$  schmilzt.

4. Brom-Anhydrocamphoronsäure-Chloride,



Erhitzt man  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Anhydrocamphoronsäure-Chlorid mit der berechneten Menge Brom im geschlossenen Rohr auf  $120^\circ$ , so erhält man in beiden Fällen dieselben Producte in annähernd gleicher Aus-

<sup>1)</sup> Hjelt (Kamforonsyras Amider Helsingfors 1879) hat bei der Destillation des Diäthylesters der Camphoronsäure ebenfalls das Auftreten von zwei isomeren Monoäthylestern beobachtet.

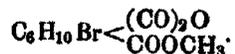
beate<sup>1)</sup>. Es entsteht ein in Aether schwer lösliches und ein in Aether leicht lösliches bromirtes Chlorid. Bisher ist es uns nicht gelungen, das in Aether leicht lösliche Chlorid in reinem Zustand zu gewinnen, da es nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Bei der Destillation im Vacuum geht dasselbe theilweise in das in Aether schwer lösliche bromirte Chlorid über. Letzteres wurde nach wiederholtem Auswaschen mit Aether aus Benzol umkrystallisirt und in wohl ausgebildeten monosymmetrischen Krystallen erhalten, welche gemessen worden sind. Schmp. 168°. Durch Kochen mit Wasser geht dieses bromirte Chlorid in die von Kachler als  $\alpha$ -Oxycamphoronsäure bezeichnete Verbindung über, während die Bildung der  $\beta$ -Oxycamphoronsäure hierbei nicht beobachtet wurde.

Dagegen entsteht aus dem vorerwähnten, in Aether leicht löslichen, bromirten Chlorid neben  $\alpha$ -Oxycamphoronsäure eine beträchtliche Menge von  $\beta$ -Oxycamphoronsäure. Weitere Versuche werden dahin gerichtet sein, auch das leicht lösliche bromirte Chlorid in reinem Zustand zu gewinnen.

5. Brom-Anhydrocamphoronsäure,  $C_6H_{10}Br \begin{matrix} (CO)_2O \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$ .

Das bei 168° schmelzende, in Aether schwer lösliche, bromirte Chlorid liefert beim Erhitzen mit Eisessig die bromirte Anhydrocamphoronsäure als ein weisses Pulver, welches sich aus Eisessig umkrystallisiren lässt und den Schmp. 154° zeigt.

6. Brom-Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester,



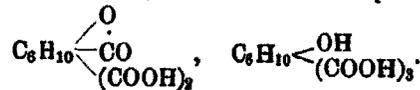
Bei Einwirkung von Methylalkohol auf das bei 168° schmelzende bromirte Chlorid bilden sich zwei isomere Monomethylester, deren Entstehung von den innegehaltenen Reaktionsbedingungen abhängt.

Wird das bromirte Chlorid mit Methylalkohol gekocht und dann die klare Lösung schnell abgekühlt, so scheidet sich ein Ester in glänzenden Blättchen ab, welcher bei 100° schmilzt und unter einem Druck von 15 mm bei 177° siedet. Aus Aether krystallisirt die Verbindung bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in sehr schön ausgebildeten rhombischen Krystallen, welche gemessen wurden. Trennt man diese Krystalle nicht sofort, wie vorher angegeben wurde, von

<sup>1)</sup> In entsprechender Weise habe ich auch reines Camphersäurechlorid vom Sdp. 140° bei 10 mm Druck mit der berechneten Menge Brom im geschlossenen Rohr in Bromcamphersäurechlorid (Sdp. 175° bei 15 mm, 170—171° bei 13 mm Druck) fast quantitativ übergeführt. Aus diesem Bromcamphersäurechlorid, ebenso wie aus dem Camphersäurechlorid selbst, wurden die Umsetzungsproducte mit Alkohol, Ammoniak, Anilin etc. gewonnen und sollen demnächst beschrieben werden.

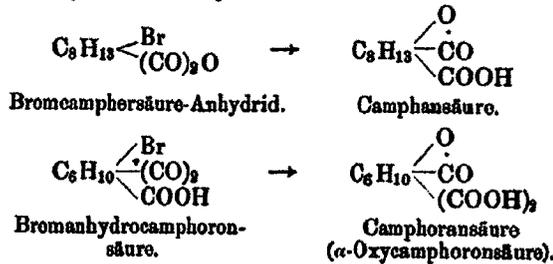
den Mutterlauge, oder versetzt man den reinen, bei 100° schmelzenden Ester mit salzsäurehaltigem Methylalkohol und lässt damit stehen, so löst er sich wieder auf. Beim Verdunsten des Methylalkohols scheidet sich dann ein isomerer Brom-Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester aus, welcher in Aethyläther ziemlich schwer löslich ist und daraus in schönen rhombischen Krystallen erhalten und gemessen wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 142°. Dieser bromirte Methylester zersetzt sich bei der Destillation im Vacuum unter Abspaltung von Brommethyl und liefert das bei 136—137° schmelzende, von Kachler so genannte  $\alpha$ -Oxycamphoronsäure-Anhydrid. Das Verhalten dieses bromirten Methylesters ist also dasselbe, wie das eines in  $\gamma$ -Stellung bromirten Esters. So spaltet z. B., wie ich früher gezeigt habe<sup>1)</sup>,  $\gamma$ -Bromisocaproinsäureester,  $(\text{CH}_2)_3\text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , beim Erhitzen Bromäthyl ab unter Bildung des Isocaproilactons,  $(\text{CH}_2)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ .

7.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxycamphoronsäure. Camphoronsäure,



Beim Bromiren der lufttrocknen Camphoronsäure erhielt Kachler<sup>2)</sup> zwei Säuren, welche er als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxycamphoronsäure bezeichnete. Das nähere Studium dieser Säuren lehrte, dass die  $\alpha$ -Säure zweibasisch, die  $\beta$ -Säure dagegen dreibasisch ist. Einen Grund für die verschiedene Basicität beider Verbindungen wusste Kachler nicht anzugeben.

Unsere Untersuchung hat nun ergeben, dass die  $\alpha$ -Säure eine Lactonsäure ist, in welche die  $\beta$ -Säure übergeführt werden kann, und dass die  $\alpha$ -Säure zu der im Vorhergehenden erwähnten Brom-Anhydrocamphoronsäure in demselben Verhältniss steht, wie die Camphansäure zum Bromcamphersäure-Anhydrid.

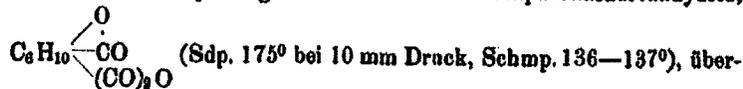


Es folgt hieraus, dass die Kachler'sche Bezeichnung  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxycamphoronsäure die Beziehung dieser beiden Verbindungen in unrichtiger Weise zum Ausdruck bringt. Ich schlage daher vor, die  $\alpha$ -Oxycamphoronsäure entsprechend der Camphansäure Camphoran-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 514.

<sup>2)</sup> Wiener Monatshefte 9, 708.

säure zu benennen. Dass die Camphoransäure das Lacton der Kachler'schen  $\beta$ -Oxycamphoronsäure ist, ergibt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit daraus, dass diese  $\beta$ -Oxysäure bei der Destillation unter Abspaltung von Wasser in Camphoransäureanhydrid,



geht. Die Camphoransäure entsteht ferner beim Kochen der Bromanhydrocamphoronsäure mit Wasser in analoger Weise wie aus Bromcamphersäureanhydrid sich Camphansäure bildet. Eine weitere Bildungswiese des Camphoransäureanhydrids aus Brom-Anhydrocamphoronsäure-Methylester, welche unter Abspaltung von Brommethyl erfolgt, ist vorher bereits angeführt und mit analogen Vorgängen der Lactonbildung verglichen worden.

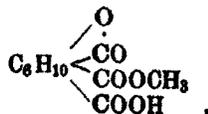
#### Methylester der Camphoransäure.

Bei Einwirkung von Salzsäure auf die methylalkoholische Lösung der Camphoransäure bildet sich entsprechend der zweibasischen Natur dieser Säure ein Mono- und ein Dimethylester.



krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche bei  $111^\circ$  schmelzen. Dieser Dimethylester bildet sich auch als Nebenproduct bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das bei  $168^\circ$  schmelzende Brom-Anhydrocamphoronsäurechlorid. Er krystallisirt aus Methylalkohol in rhombischen Krystallen, welche gemessen wurden.

#### Saurer Camphoransäure-Monomethylester,



bildet sich neben dem neutralen Ester mit Alkohol und Salzsäure. Er ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus mit einem Molekül Krystallwasser in schönen rhombisch-sphenoidisch-hemiëdrischen Krystallen, welche gemessen wurden. Schmp.  $81\text{--}83^\circ$ . Bei  $100^\circ$  entweicht das Krystallwasser. Der Ester schmilzt wasserfrei bei  $157^\circ$  und bildet, aus Aethyläther krystallisirt, wohl ausgebildete tetragonale Krystalle, welche ebenfalls gemessen wurden. Derselbe Monomethylester bildet sich, wenn man Camphoransäureanhydrid mit Methylalkohol einige Zeit in der Kälte stehen lässt. Beide Verbindungen erwiesen sich sowohl in ihren Eigenschaften als auch krystallographisch als identisch.

## 68. Reiniger, Gebbert und Schall:

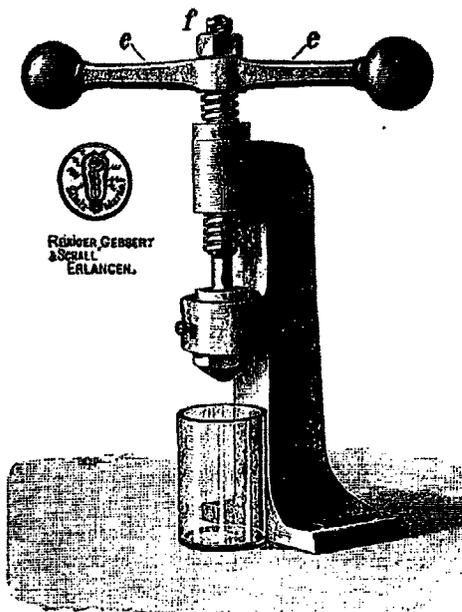
Natriumpresse, modificirt nach Angaben von Hrn. E. Beckmann.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Vor nunmehr 8 Jahren wurde nach den Angaben des Hrn. Prof. Emil Fischer, s. Z. Director des chemischen Universitätslaboratoriums zu Erlangen, von uns eine Natriumpresse construirt und auf den Markt gebracht, welche zur Herstellung von Natriumfaden und Natriumband dient und die sich seitdem in fast allen Universitätslaboratorien eingebürgert hat, demnach wohl allseitig bekannt sein dürfte.

Diese Presse erfuhr in Folge gütiger Angaben des Hrn. Prof. Beckmann, derzeitigen Directors des pharmaceutischen Instituts und Laboratoriums für angewandte Chemie an der hiesigen Universität,

Fig. 1.



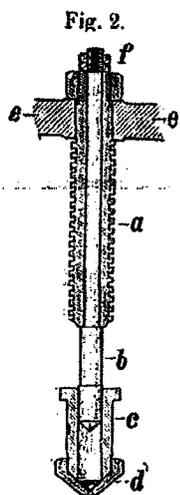
verschiedene Abänderungen resp. Verbesserungen, die aus den Erfahrungen resultirten, welche Hr. Beckmann mit den Pressen früherer Construction machte.

Nebenstehende Fig. 1 zeigt die vollständige Presse, bestehend aus einem Presstock mit zwei Ausbuchtungen, deren untere den Presscylinder aufnimmt, während die obere als Führung für die mit dem Pressbolzen verbundene Schraubenspindel dient, welche durch einen balanceförmigen Querarm *ee* auf und ab bewegt werden kann.

Während früher die Schraubenspindel *a* (Fig. 2) und der Pressbolzen *b* aus einem Stück gefertigt waren und sich zusammen drehten, sind diese Theile jetzt nicht mehr verbunden, sondern unabhängig von einander drehbar. Dadurch wird erreicht, dass der Pressbolzen sich beim Drehen der Schraubenspindel nur auf und nieder bewegt, wenn Natrium gepresst wird. Irgendwelche, etwa in den zu pressen-

den Metallen (Natrium, Kalium, Lithium) vorhandene Verunreinigungen, wie z. B. Theile der vielleicht nicht völlig entfernten oxydirten äusseren Kruste können sich nicht mehr in den Presscylinder einfressen, wie es bei drehender Bewegung des Pressbolzens bisweilen geschah.

Der Versuch, dem Pressbolzen nur am Untertheil Führung zu geben, führte zu keinem günstigen Resultate, indem sich die Führung nicht genügend solid erwies, weshalb der Pressbolzen durch die ganze



Schraubenspindel hindurch Führung erhielt und oberhalb derselben durch Mutter und Gegenmutter *f* befestigt wurde.

Dieselben verhindern auch im Verein mit der grösseren auf der Schraubenspindel sitzenden Mutter zugleich das früher mitunter vorgekommene Losdrehen des Querarmes *ee*.

Der Presscylinder *cd* (Fig. 2) ist jetzt gleichfalls aus zwei Theilen gefertigt.

Falls die Pressöffnung sich durch Unreinigkeiten des Metalls verstopft, kann der untere Theil *d* mit Hilfe des beigegebenen Schraubenschlüssels (Fig. 3) leicht abgeschraubt werden, während man den oberen Theil *c* mit dem gegabelten Schlüssel (Fig. 4) festhält.

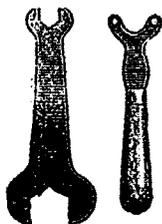
Man braucht dann blos durch Einlegen von *d* in Alkohol aus diesem das Metall zu lösen, wodurch gewöhnlich auch die die Oeffnung verstopfende Unreinigkeit entfernt wird, um dann nach dem Wiedereinschrauben von *d* mit dem Pressen des im Presscylinder verbliebenen Natriums fortfahren zu können.

Auch kann man durch Auswechseln des Untertheiles gegen solches mit anderer Oeffnung leicht einen Natriumfaden oder Band von anderen Dimensionen erzielen.

Sowohl der Presscylinder als auch das diesen umgebende Gussstück des Pressenständers und dieser selbst sind stärker als früher hergestellt, so dass ein vorgekommenes Ausweiten des Cylinders und Reissen des Gussstückes oder des Pressenständers nunmehr ausgeschlossen sind.

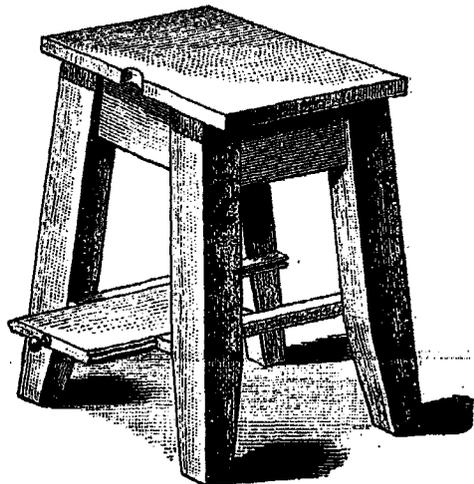
Die Presse wird am vortheilhaftesten auf einem niederen soliden Holztischchen (Fig. 5) am Rand so aufgeschraubt, dass der Querarm der Presse *ee* (Fig. 1) für den Pressenden in bequemer Höhe liegt und Gefässe von beliebiger Form und Grösse unter die Pressöffnung gebracht werden können. Durch Hervorziehen eines im Untertheil

Fig. 3. Fig. 4.



des Tisches angebrachten Schiebers erhält man eine bequeme Unter-

Fig. 5.



lage zum Aufstellen der Gefässe. Den Tisch selbst befestigt man mittels Bankhaken an Wand und Fussboden.

Während des Nichtgebrauches der Presse entfernt man den Presscylinder, bringt an dessen Stelle ein mit Paraffinöl gefülltes in einem Kork steckendes Glasröhrchen an und lässt den Pressbolzen soweit nieder, dass er vom Oel bedeckt bleibt.

Eine derartige Presse ist im hiesigen Laboratorium für angewandte

Chemie seit zwei Jahren andauernd zur Zufriedenheit des Hrn. Beckmann in Gebrauch.

Erlangen, den 7. Februar 1895.

70. R. Möhlau und A. Neubert: Ueber die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf tertiäre und secundäre aromatische Amine in Gegenwart von concentrirter Salzsäure (und Formaldehyd).

(Eingegangen am 23. Februar.)

Die Veröffentlichungen von H. Weil<sup>1)</sup> und von F. Bender<sup>2)</sup> veranlassen uns zu der folgenden Mittheilung:

Vor 2 Jahren haben Möhlau und Fritzsche<sup>3)</sup> über zwei Farbstoffe berichtet, welche ihre Entstehung der Wechselwirkung von Nitrosodimethylanilin und Dimethylanilin in Gegenwart eines Ueberschusses von concentrirter Salzsäure (und von Formaldehyd) verdanken. Die eine der Farbbasen wurde vorläufig als Hexamethyltriamidophenylacridin, die andere als Octomethyltetramidophenylacridin angesprochen. Zugleich aber wurden die Bedenken hervorgehoben, welche einer derartigen Auf-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3316.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 109.

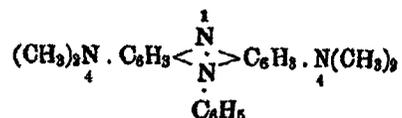
<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 1034.

fassung entgegenstanden. Dieselben waren einerseits durch die mangelnde Fluorescenz der Lösungen dieser Körper, andererseits durch die bei Acridinen noch nicht beobachtete leichte Spaltbarkeit des Moleküls durch Wasserstoffzufuhr veranlasst, welche hier zu Dimethyl-*p*-toluidin und *p*-Phenylendiamin bezw. *p*-Amidodimethylanilin als Spaltungsproducten führte. Beide Thatsachen glaubten Möhlau und Fritzsche auf die Metastellung der basischen Gruppen zum die Benzolkerne verkettenden Kohlenstoffatom im Phenylacridinmolekül zurückführen zu sollen.

Inzwischen haben wir bei der Fortsetzung der Untersuchung einige Beobachtungen gemacht, welche die Auffassung der in Rede stehenden Verbindungen als Phenylacridinderivate nicht länger zulassen.

Zunächst fanden wir, dass die aus der farblosen concentrirten, salzsauren Lösung des sogen. Hexamethyltriamidophenylacridins sich abscheidenden Krystalle<sup>1)</sup> zum Theil aus *p*-Phenylendiamin bestanden. Vorher<sup>2)</sup> war schon die Abscheidung von Chinondichloridimid auf Zugabe von Chlorkalksolution zur salzsauren Lösung der Farbbase bemerkt worden.

Sodann blieb der Versuch, die Synthese<sup>3)</sup> des Farbstoffes durch Condensation von Dimethylphenylengrün, Dimethylanilin und Ameisensäure zu bewirken, ohne das gewünschte Resultat. Den gleichen Misserfolg hatte der Versuch, die Synthese einer um die Gruppe  $N(CH_3)_2$  minus H ärmeren Verbindung durch Condensation des aus Benzoylchlorid und Leukodimethylphenylengrün gebildeten Benzoyltetramethyldi-*p*-diamidodiphenylamins zu einem Tetramethyldiamidophenylacridin von der Constitution



nach der Methode von Bernthsen auszuführen.

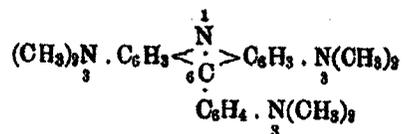
Die Ausdehnung der Reaction, bestehend in der Wechselwirkung von Nitrosodimethylanilin und Diäthylanilin bezw. Monoäthyl-*o*-toluidin mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure (und Formaldehyd) liess uns zudem Farbkörper kennen lernen, deren analytische Daten sich mehrfach mit den von der Theorie verlangten Werthen nicht in Uebereinstimmung befanden.

Der Wunsch, das sogen. Hexamethyltriamidophenylacridin von Möhlau und Fritzsche mit der ihr isomeren Farbbase von der Constitution

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1040.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1036.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 1039.



zu vergleichen, veranlasste uns, letztere nach der Methode von Rudolph aus Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd und *m*-Amidodimethylanilin darzustellen. Es ergab sich, dass diese Farbbase in ihrem Verhalten von der angeblichen Isomeren wesentlich durch die starke grünlich gelbe Fluorescenz ihrer Lösungen, durch die leichte Löslichkeit und Stabilität ihrer gelben Salze (die mehrsaurigen sind in Lösung lachs- bis fuchsroth und werden durch Wasser dissociirt), insbesondere aber durch die Beständigkeit gegenüber Reductionsmitteln, welche nur die Bildung des Leukokörpers herbeiführen, verschieden war.

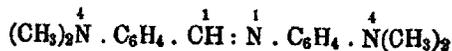
Da nun Möhlau und Fritzsche gefunden hatten, dass ihre Farbbasen durch nasirenden Wasserstoff in *p*-Phenylendiamin bezw. *p*-Amidodimethylanilin und Dimethyl-*p*-toluidin gespalten werden, so konnte letzteres Amin durch Reduction primär gebildeten Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyds entstanden sein. War dies aber der Fall, so waren die in Rede stehenden Farbbasen vermuthlich als Benzylidenverbindungen zu betrachten.

Die Versuche, den Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd mit *p*-Phenylendiamin und *p*-Amidodimethylanilin zu condensiren, so wie sie F. Bender näher beschrieben hat, ergaben zu unserer Ueberraschung in der That die auf andere Weise gewonnenen Farbstoffe.

Es steht nunmehr fest, dass die früher als Phenylacridinderivate aufgefassten Farbbasen jetzt als Anhydrodimethyl-*p*-amidobenzaldehyd-*p*-phenylendiamin,



und als Anhydrodimethyl-*p*-amidobenzaldehyd-*p*-amidodimethylanilin,



zu bezeichnen sind. Mit dieser Auffassung befinden sich alle That- sachen in genügender Uebereinstimmung.

Was die Entstehung dieser Verbindungen bei der Wechselwirkung von Nitrosodimethylanilin, Dimethylanilin, concentrirter Salzsäure (und Formaldehyd) anbelangt, so beruht dieselbe einerseits auf der interessanten Synthese des Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyds aus Dimethylanilin und Formaldehyd bezw. Ameisensäure, andererseits auf der Bildung von *p*-Phenylendiamin und *p*-Amidodimethylanilin aus Nitrosodimethylanilin und Salzsäure <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2010.

Dass die aus der Condensation des Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyde mit den *p*-Diaminen hervorgehenden Körper ausgeprägten Farbstoffcharakter besitzen, dürfte entgegen der Ansicht Bender's<sup>1)</sup> nichts Auffallendes bieten, wenn man bedenkt, dass dieselben ihre Chromogene im hellgelben Benzylidenanilin,  $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$  und, wie wir gefunden haben, gleichfalls hellgelben Anhydrobenzaldehyd-*p*-phenylendiamin,  $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N:OH \cdot C_6H_5$  finden. Es kann nicht befremden, dass durch den Eintritt des stark basischen (auxochromen) Dimethylaminrestes der Farbstoffcharakter dieser Benzylidenverbindungen wesentlich gehoben wird.

Interessante Beziehungen ergeben sich aus dem Vergleich derjenigen Substanzen, welche durch successiven Ersatz des Stickstoffs durch die gleichwerthige Methingruppe aus Azoverbindungen hervorgehen.

Aus der Zusammenstellung

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5$ ,	$C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ ,	$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$
Azobenzol,	Benzylidenanilin,	Stilben,
orange gelb	hellgelb	farblos

ergiebt sich eine Abnahme der Färbung im Verhältniss zum wachsenden Kohlenstoff- bzw. abnehmenden Stickstoffgehalt. Sämmtliche drei Verbindungen lösen sich jedoch in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Einführung auxochromer, z. B. basischer Gruppen führt zu analogfarbigen Verbindungen mit Farbstoffcharakter. Die Lösungen der entsprechenden Farbstoffe in der Folge Azokörper → Benzylidenverbindung → Stilbenderivat mit einander verglichen, zeigen die Farben bläulich- bis lachsroth → orange → gelb, z. B.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$	$C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$
Dimethylamidoazobenzol,	Anhydrobenzaldehyd- <i>p</i> -amido-
gelb, Lösung in conc. Schwefelsäure	dimethylanilin, gelb, Lösung in
gelb, verdünnte Lösung bläulichroth.	conc. Schwefelsäure gelb, verdünnte
	Lösung orange.

$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$   
Dimethylamidostilben,  
unbekannt,

aber Diamidostilben ist als Base und als Salz gelb.

Sobald der eine von uns (N.) mit seiner Untersuchung zum Abschluss gelangt sein wird, werden wir über die experimentellen Ergebnisse eingehender berichten.

Dresden, im Februar 1895.

Laboratorium für Farbenchemie der Techn. Hochschule.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 111.

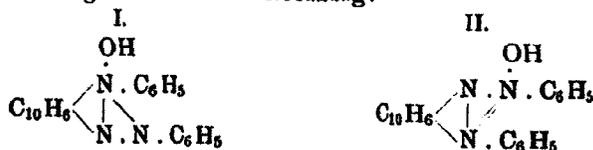
71. Th. Zincke: Untersuchungen über Azoderivate des  
Phenyl- $\beta$ -naphthylamins III.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

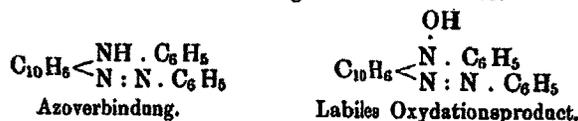
(Eingegangen am 23. Februar.)

Wie ich vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit Lawson gezeigt habe<sup>1)</sup>, giebt das Benzolazo- $\beta$ -naphthylphenylamin bei der Oxydation mit Chromsäure das Chromat einer Ammoniumbase. Die Oxydation erstreckt sich hierbei nur auf das in der einen Seitenkette stehende Wasserstoffatom, welches in Hydroxyl übergeht, die entstehende Verbindung enthält 1 Atom Sauerstoff mehr. Dass sie das Verhalten einer Ammoniumbase zeigt, kann nur durch die Annahme erklärt werden, dass das mit der OH-Gruppe verbundene Stickstoffatom fünfwerthig geworden ist. Merkwürdigerweise kann die Reaction sehr leicht rückläufig gemacht werden; verschiedene Reductionsmittel entziehen der Ammoniumbase 1 Atom Sauerstoff und regeneriren die Azoverbindung.

Diesen Verhältnissen tragen, wie schon gezeigt wurde, am besten die beiden folgenden Formeln Rechnung:



von welchen die erstere als die wahrscheinlichste bezeichnet werden muss; sie ergibt sich sofort aus der gewöhnlichen Auffassung der Azoverbindungen. Das directe Oxydationsproduct muss man sich labil denken, es geht durch Verschiebung der Bindungen in die stabile Ammoniumbase mit 5werthigem Stickstoff über.



Umgekehrt muss bei der Reduction als labiles Zwischenproduct die Verbindung

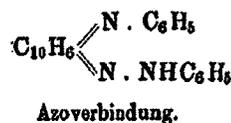
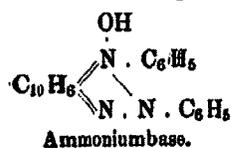


angenommen werden, welche sich in die stabile Azoverbindung umlagert.

Unwesentlich ist die Bindung der beiden in Orthostellung befindlichen Stickstoffatome unter sich; man kann ebenso gut annehmen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1167 und 23, 1315.

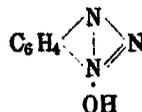
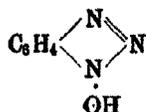
dass sie nicht zusammenhängen, dafür aber doppelt an Kohlenstoff gebunden sind. Sobald man Azoverbindungen, wie die oben formulierten, als Hydrazine ansieht und von den Chinonen ableitet, wird man dieser Auffassung den Vorzug geben:



Bei der Oxydation wird dann eine Wanderung der entstandenen OH-Gruppe eintreten und das eine Stickstoffatom fünfwerthig werden.

Sehr nahe liegt es, von dieser Hydrazinformel der Azoverbindung oder der gleichbedeutenden Hydrazimidoformel<sup>1)</sup> auf eine Ammoniumbase von der Formel II (vergl. oben) zu schliessen<sup>2)</sup>. Für wahrscheinlich kann ich eine solche Formel nicht halten, ich glaube nicht, dass ein so gestelltes N.OH der Verbindung den Charakter einer Ammoniumbase zu verleihen vermag, es müssten sonst auch andere N.OH enthaltende Verbindungen Ammoniumbasen sein.

Die *o*-Nitrohydrazine zeichnen sich, wie ich kürzlich fand<sup>3)</sup> dadurch aus, dass sie beim Behandeln mit Alkali Wasser verlieren und in Verbindungen vom Typus  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{OH}$  übergehen, welche schwache Säuren sind. Auch hier könnte ganz gut der Stickstoff fünfwerthig fungiren:



Die Bindungsverhältnisse des einen Stickstoffatoms entsprechen bei der letzten Formel genau den oben bei II gegebenen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1317.

<sup>2)</sup> Die Stickstoffatome können bei der Gruppierung, wie sie Formel II ausdrückt, ebenfalls doppelt an Kohlenstoff gebunden angenommen werden.

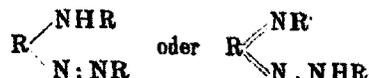
<sup>3)</sup> Diese Verbindungen sind inzwischen von Nietzki und Braunschweig beschrieben und Azimidole genannt worden (diese Berichte 27, 3381). Im Hinblick auf diese Publication erwähne ich hier, dass die Untersuchung der *o*-Nitrohydrazine fortgesetzt wird. Es soll versucht werden, sie in *o*-Amidohydrazine umzuwandeln, welche nach verschiedenen Richtungen Interesse haben. Vielleicht geben sie mit salpetriger Säure Verbindungen, welche den Diazohydruren nahestehen und ihre Diazoimide könnten sich verhalten wie die Diazoimide von *o*-Amidoazoverbindungen, welche in  $\text{N}_2$  und Pseudoazimide zerfallen; hier müsste allerdings noch Wasserstoff austreten. Die *o*-Nitrodiazoimide gleichen vollständig denen aus *o*-Amidoverbindungen, sie zerfallen glatt in  $\text{N}_2$  und Verbindungen der Formel  $\text{RN}_2\text{O}_2$  (R = Phenyl, Tölyl etc.). Diese letzteren werden jetzt untersucht.

Ebenso wie das Benzolazo- $\beta$ -naphthylphenylamin verhalten sich andere Azoverbindungen derselben Base; auch die Azoderivate des *p*-Tolyl- $\beta$ -naphthylamins zeigen ein gleiches Verhalten und wahrscheinlich werden sich auch die Methyl- und Aethyl-derivate des  $\beta$ -Naphthylamins in Ammoniumbasen umwandeln lassen, so dass ganz allgemein Verbindungen von der Formel:



worin R einen Rest der Benzolreihe oder der Fettreihe bedeutet; bei der Oxydation Ammoniumbasen liefern.

Schwerlich dürfte sich diese Reaction aber auf Verbindungen der Naphthalinreihe beschränken, auch Orthoderivate der Benzolreihe von entsprechender Constitution und ebenso Fettderivate, welche NHR und N:NR, oder, was dasselbe ist, NR und N:NHR in  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung enthalten, werden ihr unterliegen, sie wird sich ganz allgemein auf Verbindungen vom Typus:



erstrecken, worin R ein Benzolrest oder ein Fettrest sein kann, doch müssen die stickstoffhaltigen Gruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sein.

Eine Stütze für diese Verallgemeinerungen liefern die vor Kurzem von v. Pechmann<sup>1)</sup> ausgeführten Oxydationen der Formazyilverbindungen; der Verlauf der Reaction ist der gleiche, die entstehenden Derivate, welche v. Pechmann Tetrazoliumverbindungen nennt, sind Ammoniumverbindungen, die eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit den Ammoniumverbindungen aus den Azoderivaten zeigen. So lassen sie sich durch Reductionsmittel mit Leichtigkeit wieder in die ursprüngliche Formazyilverbindung zurückverwandeln, ganz in Uebereinstimmung mit den oben erörterten Ammoniumbasen, ihre löslichen Salze schmecken intensiv bitter und sind giftig; ein Verhalten, welches die von mir untersuchten Verbindungen ebenfalls zeigen.

Auch in den physikalischen Eigenschaften findet eine gewisse Aehnlichkeit statt, so sind z. B. die Nitrate allgemein schwerer löslich wie die Chloride, sie können aus diesen durch Fällung erhalten werden.

In den folgenden Formeln tritt die Analogie beider Reihen in Bezug auf Bildung und Constitution deutlich hervor.

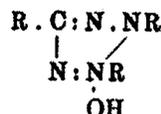
<sup>1)</sup> Diess Berichte 27, 2920.



Formazylverbindung.



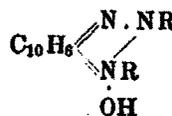
Zwischenproduct.



Tetrazoliumverbindung.

Azoverbindung als Hydrazin  
aufgefasst.

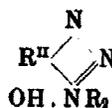
Zwischenproduct.



Ammoniumbase.

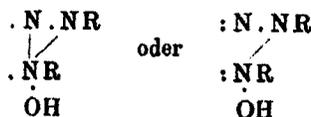
Die Gruppe R.C.N spielt bei diesen Umsetzungen dieselbe Rolle wie der Naphtalinrest C<sub>10</sub>H<sub>6</sub> in den Azoderivaten.

Eine einfache Bezeichnung für die Oxydationsproducte der Azoverbindungen fehlt noch, man könnte sie jetzt im Anschluss an die von v. Pechmann gewählte Nomenclatur Triazoliumverbindungen nennen. Eine Verwechslung mit den sehr nahe stehenden Azammoniumverbindungen, welchen nach meinen Untersuchungen die allgemeine Formel:



zukommt, ist ausgeschlossen.

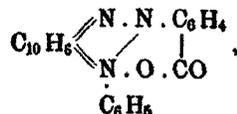
Fraglich bleibt für die Tri- und Tetrazoliumverbindungen noch die Bindung innerhalb der Gruppe: N<sub>3</sub>; man wird vorläufig nicht entscheiden können, ob dieselbe durch



auszudrücken ist.

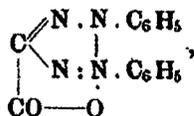
Interessant ist auch ein Vergleich der Triazoliumverbindung aus den Benzoesäure-Azoverbindungen des β-Naphtylphenylamins mit der Tetrazoliumverbindung aus Formazylcarbonsäure.

Diese Triazoliumbasen sind von Marshall dargestellt und in der folgenden Abhandlung beschrieben worden, sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie leicht in Betaine:



übergehen, welche aus Wasser in schönen glänzenden Krystallen sich abscheiden, basischer Natur sind und nicht durch Natriumcarbonat in Salze der Säure übergeführt werden können. Aehnliche Eigen-

-schaften hat v. Pechmann bei dem aus Formazylcarbonsäure erhaltenen Betaïn,



beobachtet; ein völliges Analogon der obigen Verbindung stellt dasselbe natürlich nicht vor.

Auch bei complicirteren Zersetzungen zeigen die Tetrazoliumverbindungen mit den Triazoliumbasen Uebereinstimmung; so hat v. Pechmann aus ihnen Azobenzol abspalten können, das Gleiche gelingt, wenn auch weniger einfach und leicht, bei den Basen aus den Azoverbindungen des  $\beta$ -Naphtylphenylamins. Bei diesen letzteren ist dann noch eine eigenartige Zersetzung beobachtet worden<sup>1)</sup>; die freien Basen regenerieren beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung die Azoverbindungen unter gleichzeitiger Bildung einer um 2 Atome Wasserstoff ärmeren basischen Verbindung. Die Chloride zeigen dasselbe Verhalten beim Erwärmen mit Alkali.

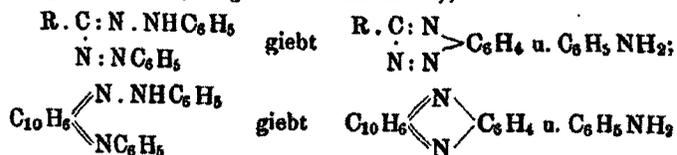
Für die Base aus Benzolazo- $\beta$ -Naphtylphenylamin kann die stattfindende Reaction durch die Gleichung:



ausgedrückt werden; die entstehenden beiden Verbindungen scheiden sich in Form eines rothen Harzes ab.

Anscheinend ganz gleich verhalten sich die Tetrazoliumverbindungen; wenigstens hat v. Pechmann beobachtet, dass sie beim Erwärmen mit alkoholischem Kali roth werden und dass das oben erwähnte Betaïn mit verdünntem Alkali erhitzt ein rothes Harz abscheidet.

Die nahen Beziehungen zwischen den Formazylverbindungen und den Azoderivaten secundärer  $\beta$ -Naphtylamine treten ausser in dem gleichen Verhalten bei der Oxydation auch noch in einer anderen Reaction zu Tage. Wie Bamberger gefunden hat<sup>2)</sup>, zersetzen sich die Formazylverbindungen unter dem Einfluss starker Säuren in Amidoverbindungen — Anilin etc. — und Triazine. Ganz ebenso verhalten sich die genannten Azoverbindungen, diese geben nach den Beobachtungen von Witt, von Lawson und mir neben Amidoverbindungen Diazine (die gewöhnlichen Azine),



<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1318.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 3205 u. 3540.

Selbstverständlich können auch hier die Stickstoffatome einfach an den Rest  $C_6H_4$  gebunden sein und dafür unter sich in Bindung stehen.

Schliesslich möchte ich noch auf die von O. Fischer<sup>1)</sup> beobachtete Bildung von Azoniumbasen durch Oxydation von hydrirten Chinoxalinen hinweisen, auch diese Reaction kann mit der Bildung der Triazoliumbasen aus den Azoderivaten verglichen werden; die Salze dieser Azoniumbasen schmecken, wie Kehrman und Messinger angeben, ebenfalls intensiv bitter.

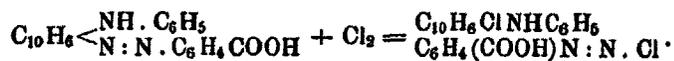
72. J. W. Marshall: Ueber Benzoesäureazo- $\beta$ -naphthylphenyl- und  $p$ -tolylamine und deren Oxydationsproducte.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 23. Februar.)

Die leicht darstellbaren Benzoesäureazoderivate des Phenyl- und  $p$ -Tolyl- $\beta$ -naphthylamins verhalten sich im Wesentlichen genau so wie die Benzolazoverbindungen der genannten beiden Basen. Beim Kochen mit Mineralsäuren spalten sie Amidbenzoesäure ab und geben Azine. Durch Einwirkung von Brom tritt Spaltung ein, man erhält die Tetrabromderivate des Phenyl- und Tolylnaphthylamins, genau wie bei dem einfacheren Derivat; gleichzeitig wird Brombenzoesäure gebildet, welche leicht isolirt werden konnte.

Der Verlauf dieser Spaltung liess sich nicht verfolgen, da Zwischenproducte nicht isolirt werden konnten. Besser gelang dieses, wie eine Beobachtung von Prof. Zincke zeigte, bei der Einwirkung von Chlor, es stellte sich dabei das überraschende Resultat heraus, dass Diazobenzoësäurechlorid regenerirt wurde. Die Reaction kann also jedenfalls durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

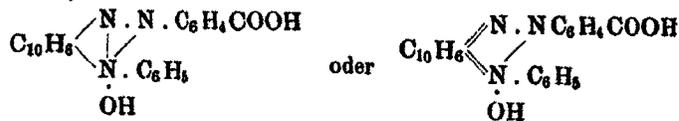


Das gechlorte  $\beta$ -Phenylnaphthylamin konnte leider nicht isolirt werden, es verharzte.

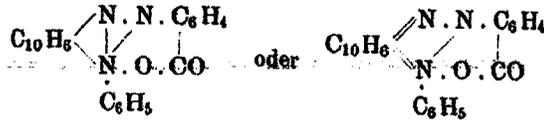
Aehnlich dürfte nun auch die Einwirkung von Brom verlaufen, neben dem Diazobromid entsteht Bromphenyl- $\beta$ -naphthylamin, welches der weiteren Substitution unterliegt und schliesslich in das Tetrabromid übergeht, während das Diazobromid zunächst das Perbromid bilden wird, welches dann in bekannter Weise das Substitutionsproduct liefert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1671.

Auch in Bezug auf das Verhalten bei der Oxydation schliessen sich die Benzoësäurederivate den Benzolderivaten an; untersucht sind in dieser Beziehung die drei Benzoësäureazo- $\beta$ -phenylnaphtylamine, alle drei liefern bei der Oxydation Ammoniumbasen von der Formel<sup>1)</sup>



welche mit Säuren Salze bilden, nicht aber mit Basen; sie gehen in wässriger Lösung auch bei Anwesenheit von Basen leicht in ihre gut charakterisirten Anhydride oder Betaïne über:

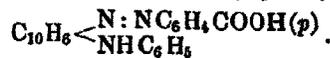


Durch Reduction mit Schwefelammonium oder Natriumamalgam können aus diesen Betaïnen die ursprünglichen Azoverbindungen zurückgebildet werden.

#### Experimenteller Theil.

Die Darstellung der sechs Benzoësäureazoverbindungen wurde in derselben Weise ausgeführt wie die des Benzolazophenyl- $\beta$ -naphtylamine. Man löst das Phenyl- resp. Toly- $\beta$ -naphtylamin in 20—25 Thl. warmem Alkohol, kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser ab und setzt unter Umrühren die nöthige Quantität einer wässrigen Lösung von Diazobenzoësäurechlorid hinzu. Meist scheidet sich das Azoderivat sofort ab, wenn nicht, so lässt man einige Zeit stehen. Zur Reinigung kann man meistens die schwerlöslichen Natriumsalze benutzen.

*p*-Benzoësäureazo- $\beta$ -naphtylphenylamin<sup>2)</sup>,



Mit Hilfe des Natriumsalzes leicht zu reinigen; aus heissem Eisessig in schönen dunkelrothen, metallisch glänzenden Nadeln krystallisirend. In Alkohol schwer löslich, auch in der Hitze, leichter in Eisessig, sehr leicht löslich in Anilin. Schmp. 258°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ .

Procente: C 75.16, H 4.64, N 11.47.

Gef. » » 75.30, » 4.52, » 11.63.

<sup>1)</sup> Bezüglich der Formeln und einiger allgemeiner Beziehungen vergl. die vorhergehende Mittheilung.

<sup>2)</sup> Wegen einer andern Auffassung dieser Azoverbindungen vergl. die vorhergehende Abhandlung.

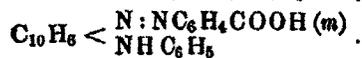
Das Natriumsalz krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen tiefrothen Blättchen, in Wasser ist es schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: Na 5.92.

Gef. » » 5.47

Die Salze von Baryum und Calcium, sowie die der schweren Metalle sind fast unlöslich und können leicht durch Fällung erhalten werden; sie sind roth oder rothbraun.

*m*-Benzoësäureazo- $\beta$ -naphtylphenylamin,



Ebenfalls durch das Natriumsalz gereinigt. Hellrothe, glänzende Nadelchen, in heissem Eisessig ziemlich löslich und leicht daraus krystallisirend, weniger löslich in Alkohol. Schmelzpunkt: 235°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ .

Procente: C 75.16, H 4.64, N 11.47.

Gef. » » 75.58, » 4.47, » 11.62.

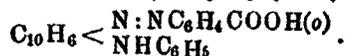
Das Natriumsalz krystallisirt aus Alkohol in kleinen hellrothen Blättchen; in kaltem Wasser ist es schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: Na 5.92.

Gef. » » 5.82.

Die Salze der Schwermetalle sind rothe oder rothbraune Niederschläge, ebenso die von Calcium und Baryum.

*o*-Benzoësäureazo- $\beta$ -naphtylphenylamin,



Zur Reinigung löst man das Rohproduct in heissem Alkohol unter Zusatz von genügender Natronlauge, fällt mit Salzsäure aus und krystallisirt aus heissem Alkohol oder heissem Eisessig um. Schöne rothe Nadeln, bei 215° schmelzend, leichter löslich wie die *p*- und *m*-Verbindung.

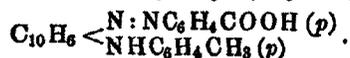
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ .

Procente: C 75.16, H 4.64, N 11.47.

Gef. » » 75.05, » 5.00, » 11.51.

Die Alkalisalze sind in Wasser und in Alkohol leicht löslich; durch Fällung können die Salze der Schwermetalle erhalten werden.

*p*-Benzoësäureazo- $\beta$ -naphtyl-*p*-tolylamin,



Mit Hülfe des Natriumsalzes gereinigt und aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Dunkelrothe, kleine, krystallinische Körner oder Nadelchen, bei 262° schmelzend. In Eisessig und in Alkohol sehr schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{19}N_3O_2$ .

Procente: C 75.56, H 4.99, N 11.05.

Gef. » » 75.39, » 5.17, » 11.06.

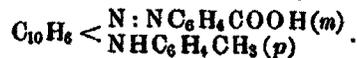
Das Natriumsalz krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen dunkelrothen, metallisch glänzenden Blättchen; in Wasser ist es schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: Na 5.71.

Gef. » » 5.29.

Die durch Fällung zu erhaltenden Salze von Baryum, Calcium und den schweren Metallen sind roth oder braunroth.

*m*-Benzoësäureazo- $\beta$ -naphtyl-*p*-tolylamin,



Aus dem Natriumsalz abgeschieden, schön rothe, kleine krystallinische Körner bildend, in heissem Alkohol und heisser Essigsäure ziemlich löslich, beim Erkalten sich in kleinen Krystallaggregaten oder Nadelchen abscheidend. Schmelzpunkt: 245°.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{19}N_3O_2$ .

Procente: C 75.56, H 4.99, N 11.05.

Gef. » » 75.67, » 4.74, » 11.25.

Das Natriumsalz ist in Alkohol und in Wasser bedeutend leichter löslich wie die vorher beschriebenen. Es krystallisirt in kleinen, lebhaft rothen Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: Na 5.71.

Gef. » » 5.47.

Die anderen Salze gleichen denen der entsprechenden Phenylverbindung.

*o*-Benzoësäureazo- $\beta$ -naphtyl-*p*-tolylamin,



Wird wie die entsprechende Phenylverbindung gereinigt. Lange rothe Nadeln, bei 221° schmelzend, in heissem Alkohol und heisser Essigsäure ziemlich löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{19}N_3O_2$ .

Procente: C 75.56, H 4.99, N 11.05.

Gef. » » 75.68, » 5.32, » 11.29.

Bezüglich der Salze stimmt sie mit der Phenylverbindung überein.

In ihrem Verhalten zeigen die verschiedenen Azoverbindungen, soweit sich beurtheilen lässt, keine nennenswerthen Verschiedenheiten. Die Spaltung in Azine verläuft bei allen leicht und rasch, es genügt ein kurzes Kochen mit Eisessig unter Zusatz von etwas Salzsäure. Aus den Azoverbindungen des  $\beta$ -Naphtylphenylamins entsteht

natürlich Benzonaphtazin  $C_{10}H_6N_2C_6H_4$  (Schmelzpunkt  $142^\circ$ ), bei denen aus der *p*-Tolylverbindung Tolunaphtazin  $C_{10}H_6N_2C_6H_3CH_3$  (Schmelzpunkt  $169^\circ$ ).

#### Einwirkung von Brom.

Durch überschüssiges Brom tritt Spaltung der Benzoesäureazoderivate ein; immer wird Monobrombenzoesäure (*o*-, *m*- oder *p*- je nach der angewandten Azoverbindung) und ein Tetrabromderivat des Phenyl- oder Tolyl- $\beta$ -naphthylamins gebildet, welches leicht in reinem Zustand erhalten werden kann.

Man vertheilt die Azoverbindungen in Eisessig, setzt überschüssiges Brom hinzu und lässt einige Zeit stehen. Das Tetrabromderivat scheidet sich dann ab, während die gebromte Benzoesäure in Lösung bleibt. Man filtrirt, kocht den Rückstand wiederholt mit Alkohol aus und krystallisirt schliesslich aus heissem Eisessig um.

Das so erhaltene Tetrabrom- $\beta$ -Naphthylphenylamin,  $C_{16}H_9Br_4N$ , stimmt in allen Eigenschaften mit dem von Zincke und Lawson<sup>1)</sup> beschriebenen überein. Es bildet schöne weisse, glänzende Nadeln, welche bei  $202\text{--}203^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_9Br_4N$

Procente: C 35.89, H 1.69, Br 59.80, N 2.62.

Gef. » » 35.72, » 2.11, » 59.02, » 3.03.

Das Tetrabrom- $\beta$ -Naphthyl-*p*-tolylamin,  $C_{17}H_{11}Br_4N$ , gleicht im Aeusseren der Phenylverbindung, sie krystallisirt wie diese aus heissem Eisessig in feinen glänzenden Nadeln, welche bei  $168^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{11}Br_4N$ .

Procente: C 37.17, H 2.00, Br 58.28, N 2.55.

Gef. » » 37.63, » 2.29, » 57.82, » 2.89.

Um die bei diesen Reactionen entstehenden Brombenzoesäuren zu isoliren, destillirt man von dem Filtrat der rohen Tetrabromverbindungen im luftverdünnten Raum den Eisessig ab, setzt zum Rückstand Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die so erhaltenen Säuren werden durch Lösen in Soda, Wiederausfällen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle gereinigt. Durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften liessen sie sich leicht identificiren.

#### Einwirkung von Chlor.

Die Einwirkung von Chlor ist vorläufig nur bei der *p*-Phenylverbindung studirt worden, sie verdient insofern ein grösseres Interesse, als dabei Diazobenzoësäurechlorid gebildet wird, also eine

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1170.

einfache Spaltung eintritt. Das auf jeden Fall zugleich entstehende Chlornaphtylphenylamin konnte nicht isolirt werden.

Man suspendirt die Azoverbindung in der zehnfachen Menge Chloroform und leitet unter Abkühlung Chlor ein; die Reaction vollzieht sich rasch, die Azoverbindung löst sich und eine weisse krystallinische Masse scheidet sich ab. Man filtrirt, wäscht mit etwas Chloroform, löst in Eisessig und fällt mit Aether aus. Man erhält so weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln, welche *p*-Diazobenzoësäurechlorid sind.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.24.  
Gef. » » 19.18.

Beim Erhitzen verpuffen die Krystalle; beim Kochen mit Wasser tritt Entwicklung von Stickstoff ein, wobei *p*-Oxybenzoësäure gebildet wurde, welche mit Aether ausgezogen, nach dem Umkrystallisiren bei 210° schmolz.

Wurde die weisse Verbindung mit Jodwasserstoff behandelt, so trat ebenfalls Stickgasentwicklung ein unter Abscheidung eines Niederschlages, welcher nach dem Reinigen und Umkrystallisiren bei 261° schmolz; er enthielt 50.43 pCt. J (ber. 51.16); es war also *p*-Jodbenzoësäure entstanden.

#### Oxydation der Azoverbindungen.

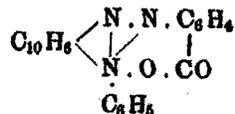
Die Versuche erstrecken sich auf die drei Benzoësäureazonaphtylphenylamine, als Oxydationsmittel diente, wie bei früheren Versuchen, Kaliumdichromat bei Gegenwart von Eisessig. Man erhielt Chromate carboxylirter Ammoniumbasen, welche im freien Zustande leicht Wasser verlieren und in charakteristische Betaine übergehen.

Das Verfahren bei der Oxydation ist bei den drei Azoverbindungen das gleiche; man vertheilt die fein gepulverte, sorgfältig gereinigte Azoverbindung in 10 Th. Eisessig und fügt eine gesättigte wässrige Lösung von Kaliumdichromat im starken Ueberschuss zu. Nun wird im Wasserbade solange erhitzt bis die Azoverbindung fast ganz in Lösung gegangen ist und die Flüssigkeit bräunlich erscheint; gegebenenfalls muss noch etwas Dichromatlösung zugefügt werden. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich jetzt das Chromsäuresalz der entstandenen Base in gelben Flocken aus, man filtrirt, löst in wässrigem Ammoniak, kocht längere Zeit mit Thierkohle und dampft nach dem Filtriren ein. In der Regel scheidet sich jetzt das Betain der entstandenen Ammoniumbase nahezu rein ab und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht vollständig gereinigt werden.

Gelingt die Reindarstellung auf diesem einfachen Wege nicht, so fällt man die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure aus und digerirt

das sich ausscheidende Gemenge von salzsaurem und chromsaurem Salz mit wässriger schwefliger Säure, um Chromsäure zu entfernen und löst dann wieder in Ammoniak und kocht.

Die Betaïne entsprechen der Formel:



krystallisiren aber mit Wasser; im Aussehen und Verhalten zeigen sie grosse Aehnlichkeit. Die wässrige Lösung schmeckt intensiv bitter, beim Kochen mit wässrigem Ammoniak oder mit Sodalösung wird die Betaïnbindung nicht gelöst, die Verbindung krystallisirt unverändert wieder aus. Mit Mineralsäuren tritt leicht Salzbildung ein. Reductionsmittel, wie Natriumamalgam, Schwefelammonium führen glatt und leicht Rückbildung der ursprünglichen Azoverbindungen herbei. Beim Erhitzen mit Natronlauge tritt Rothfärbung ein; wahrscheinlich findet auch hierbei eine theilweise Rückbildung der Azoverbindung statt, genauer verfolgt ist die Reaction noch nicht. Beim Erhitzen für sich zersetzen sich die Betaïne unter starker Rothfärbung. Ihre wässrigen Lösungen verändern Lakmuspapier nicht, während die freien Ammoniumbasen, aus den salzsauren Salzen mit Silberoxyd abgeschieden, stark alkalisch reagiren.

Betaïn aus *p*-Azoverbindung,  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt aus heissem Wasser in gut ausgebildeten diamantglänzenden prismatischen Krystallen von schwach gelblicher Farbe, sie sind anscheinend monoklin. In Alkohol und Eisessig ist das Betaïn leicht löslich, weit schwerer löst es sich in Wasser, namentlich in kaltem.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 65.86, H 5.01, N 10.04.  
Gef. » » 65.94, » 4.98, » 10.15.

Wasserbestimmung: ber. 12.87, gef. 12.91.

Das Chlorid,  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{Cl}$  krystallisirt aus heissem Wasser oder aus Alkohol in schwach gelblichen Nadeln oder Blättern.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}$ .

Procente: C 68.73, H 3.99, N 10.42, Cl 8.82.  
Gef. » » 69.07, » 4.21, » 10.93, » 9.01.

Mit Platinchlorid entsteht ein schwer löslicher, gelblicher Niederschlag, mit Quecksilberchlorid rein weisser krystallinischer Niederschlag.

Das Nitrat bildet weisse Nadeln. Das Sulfat krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln mit einem Stich ins Gelbliche.

Betaïn aus *m*-Azoverbindung,  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt aus heissem Wasser in stark glänzenden dicken, gelbstichigen Nadeln von monoklinem Habitus. Es ist leichter löslich wie die *p*- und *o*-Verbindung.

Analyse: Ber. Procente: C 65.86, H 5.01, N 10.04.

Gef. » » 65.33, » 5.37, » 10.32.

Das Chlorid,  $C_{23}H_{16}N_3O_2 \cdot Cl$  krystallisirt aus heissem Wasser in grossen Nadeln von schwach gelblicher Farbe.

Analyse: Ber. Procente: Cl 8.84.

Gef. » » 9.24.

Gegen Platinchlorid und gegen Quecksilberchlorid verhält es sich wie die *p*-Verbindung.

Das Nitrat aus dem Betaïn mit verdünnter Salpetersäure dargestellt bildet breite lange, etwas in's Gelbliche gehende Nadeln.

Betaïn aus *o*-Azoverbindung,  $C_{23}H_{16}N_3O_2 \cdot 2H_2O$  bildet kleine monokline Krystalle, welche starken Diamantglanz zeigen; es ist ebenfalls schwach gefärbt, doch weniger als die beiden anderen Verbindungen. In den Löslichkeitsverhältnissen gleicht es der *p*-Verbindung.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{16}N_3O_2 \cdot 2H_2O$ .

Procente: C 68.80, H 4.74, N 10.49.

Gef. » » 68.84, » 4.74, » 10.74.

Das Chlorid,  $C_{23}H_{16}N_3O_2 \cdot Cl$  scheidet sich zunächst meist harzig ab, wird aber beim Stehen der Flüssigkeit krystallinisch und bildet dann fast weisse, aus kleinen Blättern bestehende Aggregate.

Analyse: Ber. Procente: Cl 8.84.

Gef. » » 8.85.

Gegen Platinchlorid und gegen Quecksilberchlorid verhält es sich wie die *p*- und *m*-Verbindung.

Das Nitrat und das Sulfat sind nur schwer krystallisirt zu erhalten, sie bleiben meist lange harzig. Ersteres geht allmählich in Krystallwarzen über, letzteres bildet Nadeln.

### 78. F. Kehrman: Ueber raumisomere Ester von Chinon-dioximen.

(Eingegangen am 21. Februar.)

Nachdem die von Bridge<sup>1)</sup> entdeckten isomeren Ester und Aether des 2-Chlor-1.4-Chinonoxims als raumisomer erkannt waren<sup>2)</sup>, habe ich nach neuen Fällen gesucht. Bis heute haben diese Forschungen bereits eine ansehnliche Reihe von Thatsachen zu Tage gefördert, welche die Raumisomerie der Chinonmonoxime sicher begründen. An den betreffenden Versuchen haben sich die HH. C. Rüst, H. Grab und M. Tikhvinsky bethelligt und sind z. Th. noch damit beschäftigt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 277, 79.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 217.

Inzwischen habe ich in zwei Fällen raumisomere Ester von Chinondioximen aufgefunden.

Während Nietzki und Guitermann<sup>1)</sup>, welche Chinondioxim acetyliert haben, nur ein Diacetyl-Derivat beschreiben, hat sich gezeigt, dass sich deren zwei bilden, wenn man folgendermassen arbeitet.

Man erhitzt fein gepulvertes Chinondioxim mit dem halben Gewicht entwässerten Natriumacetats und dem dreifachen an Essiganzhydrit schnell bis zum Sieden und kühlt sofort ab. Die ausgeschiedene, abgessugte und getrocknete Krystallmasse wird wiederholt mit kleinen Mengen siedendem Benzol ausgezogen, welches das eine Isomere leicht, das andere nur in geringen Mengen löst. Die vereinigten Benzol-Auszüge werden bis zur Wiederauflösung der ausgeschiedenen Nadeln erwärmt und die von den ungelöst bleibenden Krystallkörnern des zweiten Isomeren abgossene Lösung erkalten gelassen. Man erhält eine Ausscheidung langer, stark glänzender, Krystallbenzol enthaltender Nadeln, die an der Luft innerhalb einiger Minuten verwitern. Bei 100° getrocknet schmelzen sie, rasch erhitzt, bei 147°, erhöhen aber den Schmelzpunkt schnell unter Verwandlung in das Isomere.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}N_2O_4$ .

Procente: C 54.05, H 4.50, N 12.61.

Gef. » » 53.23, » 4.29, » 13.26.

Molecular-Gewicht in Eisessig:

Ang. 0.2172 Subst. und 26.71 Eisessig; Beob. Erniedr. 0.31°.

Gef. Moleculargewicht 244, Ber. 222.

Leicht löslich in Benzol, Toluol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und kalter verdünnter Lauge. Kocht man die fein gepulverte Substanz kurze Zeit mit verdünnter Natronlauge, so tritt Lösung ein, indem sich gleichzeitig eine geringe Menge aus Dinitrosobenzol bestehender gelber Flocken abscheidet. Aus dem gelben Filtrat fällt Essigsäure Chinondioxim in hellgelben Nadelchen. Erhitzt man eine Benzol-Lösung des reinen Körpers einige Stunden rückfliessend zum Sieden, oder verdampft zur Trockne und löst den Rückstand von Neuem in Benzol, so erhält man eine reichliche Ausscheidung des schwerlöslichen Isomeren. Die gleiche Umwandlung findet bei kurzem Erhitzen über den Schmelzpunkt statt.

Um das in Benzol schwerlösliche Isomere rein zu erhalten, krystallisirt man es einmal aus siedendem Toluol um, aus welchem es in Gestalt compacter blättriger Krystalle erhalten wird. Es schmilzt unter Zersetzung bei 190° und repräsentirt die stabile Form, da es sich unverändert umkrystallisiren lässt und ausschliesslich er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 428.

halten wird, wenn man das Gemisch des Oxims mit Essigäthydrat und Natriumacetat 10 Minuten hindurch zum Sieden erhitzt.

Analys: Ber. für  $C_{10}H_{10}N_2O_4$ .

Procente: C 54.05, H 4.50, N 12.61.

Gef. » » 53.63, » 4.35, » 13.01.

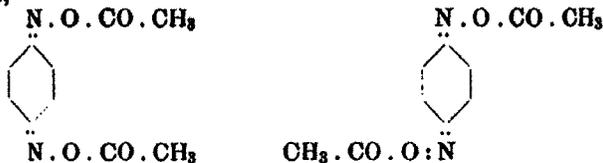
Molekulargewicht in Phenol:

Ang. 0.2273 Substanz und 14.84 Phenol, Beob. Erniedr. 0.495.

Gef. Molekulargewicht 231. Ber. 222.

In Alkohol, Eisessig, Benzol und Toluol viel schwerer löslich als das Isomere. Bildet keine Verbindung mit Benzol. Durch verdünnte kochende Natronlauge erfolgt Verseifung unter Bildung eines in nichts von dem aus leicht löslichem Acetylderivat abgeschiedenen Dioxim sich unterscheidenden Productes<sup>1)</sup>.

Da beide Substanzen einfach molecular sind und im chemischen Verhalten keine Verschiedenheiten zeigen, ist man wohl berechtigt, dieselben als raumisomer im Sinne beider folgenden Formeln aufzufassen,



Syn-Derivat, Schmp. 147°.

Anti-Derivat, Schmp. 190°.

wobei man voraussetzen darf, dass das niedrig schmelzende labile Isomere der Syn-Form, dagegen das stabile hochschmelzende, der einen höheren Symmetrie-Grad aufweisenden Anti-Form entsprechen wird.

Nach früheren Beobachtungen<sup>2)</sup> existirt das Chinondioxim selbst ebenfalls in zwei Formen. Dieselben unterscheiden sich indessen lediglich dadurch, dass die eine Form, hellgraue körnige Krystalle, aus siedendem Wasser und ohne Krystallwasser erhalten wird, während die zweite Form, lange hellgelbe Nadeln, aus lauwarmen bis kalten Lösungen krystallisirt und Krystallwasser enthält, welches sie beim Liegen an der Luft unter Entfärbung allmählich abgibt. Beide Formen lassen sich durch Umkrystallisiren aus Wasser von verschiedener Temperatur nach Belieben in einander verwandeln. Ob Raumisomerie als Ursache dieser Erscheinung mit in Frage kommt, ist daher mindestens zweifelhaft.

Vorläufige Versuche mit dem Dioxim des Thymochinons haben ebenfalls zur Auffindung verschiedener Diacetylderivate geführt. Der

<sup>1)</sup> Welches von beiden vorstehend beschriebenen Acetyl-Derivaten Nietzki und Guitermann erhalten haben, ist aus der von ihnen gegebenen Beschreibung nicht ersichtlich.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 613; 21, 428.

Fall erscheint insofern besonders interessant, als die Hantzsch-Werner'sche Theorie nicht weniger als vier raumisomere Thymochinondioxime voraussehen lässt.

Hrn. Hugo Grab, welcher mich durch Ausführung der in dieser Arbeit mitgetheilten Analysen unterstützt hat, sage ich hiermit verbindlichsten Dank.

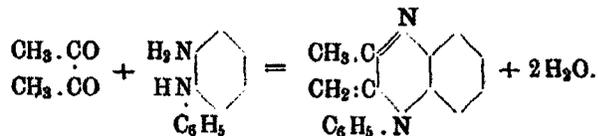
Genf, Universitäts-Laboratorium, Januar 1895.

74. F. Kehrman: Ueber die Einwirkung von Orthoaminophenol auf Orthodiketone.

(Eingegangen am 21. Februar.)

Die Beobachtung, dass sich Orthoaminophenol in seinem Verhalten zu Oxychinonen<sup>1)</sup> und Pikrylchlorid<sup>2)</sup> den monalkylylirten Orthodiaminen durchaus an die Seite stellt, veranlasste mich, zu untersuchen, ob diese Analogie auch im Verhalten zu den Orthodiketonen zu Tage tritt.

Orthodiketone liefern bekanntlich mit *o*-Diaminen Azine, während mit monalkylylirten *o*-Diaminen Azoniumverbindungen<sup>3)</sup> entstehen. Eine Ausnahme macht das einfachste *o*-Diketon der Fettreihe, das Diacetyl, welches mit Phenyl-*o*-phenylendiamin einen sauerstofffreien Körper der Formel C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> liefert<sup>4)</sup>, den man sich nach folgender Gleichung entstanden denken kann.



Ein Blick auf diese Gleichung zeigt, dass eine entsprechende Reaction denkbar ist, wenn man das *o*-Diamin durch *o*-Aminophenol ersetzt. Thatsächlich verläuft jedoch die Einwirkung des Diacetyls auf Letzteres in ganz anderer Weise.

Erhitzt man eine wässrige Diacetylösung mit 2 Mol. *o*-Aminophenol eine Stunde lang rückfließend zum Sieden, so trübt sich die Lösung schnell unter Ausscheidung farbloser blättriger Krystalle, deren Menge langsam zunimmt. Dieselben wurden nach beendigter Reaction abgesaugt und zweimal aus viel siedendem Benzol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. So wurden farblose

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2375.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 1183.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2372.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 1627.

altasglänzende, blättrige Krystalle erhalten, welche bei 239—240° unter Bräunung schmelzen und zur Analyse bei 120° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{16}N_2O_2$ .

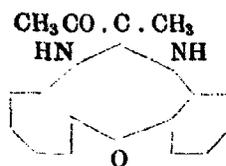
Procente: C 71.64, H 5.97, N 10.45.  
Gef. » » 71.79, 71.69, 71.85, » 6.07, 6.14, 6.13, » 10.86.

Moleculargewicht in Phenol:

Ang. 0.1157 Subst. und 5.9320 Phenol; gef. Erniedr. 0.51°.

Ber. für  $C_{16}H_{16}N_2O_2$  Moleculargewicht 268; gef. 236.

Der Körper ist danach aus 2 Molekeln *o*-Aminophenol und 1 Mol. Diacetyl unter Austritt von 2 Molekeln Wasser gebildet. Er ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren; die grünlich-gelbe Lösung in englischer Schwefelsäure wird durch Wasser farblos gefällt. Die folgende, einen 8gliedrigen Ring enthaltende Formel befindet sich mit den Eigenschaften der Substanz im Einklang:



Jedenfalls verläuft die Reaction zwischen *o*-Aminophenol und Diacetyl durchaus anders, wie diejenige zwischen Diacetyl und *o*-Aminodiphenylamin. Die Prüfung der gegebenen Structurformel bleibt natürlich weiteren Versuchen vorbehalten.

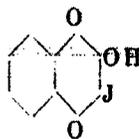
Bisher ist es nicht gelungen, aus Benzil ein entsprechendes Product zu erhalten, dagegen liefert Phenanthrenchinon in Eisessiglösung mit *o*-Aminophenol ein fast farbloses Condensationsproduct, welches sich in englischer Schwefelsäure mit prachtvoller, sehr intensiver, blauvioletter Farbe löst. Hrn. C. Rüst, welcher mich durch Ausführung der Analysen unterstützte, sage ich verbindlichsten Dank.

Genf, Januar 1895. Universitäts-Laboratorium.

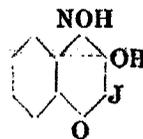
## 75. F. Kehrmann und B. Mascioni: Ueber einige Derivate der Jodnaphtalinsäure.

(Eingegangen am 21. Februar.)

Die Jodirung des Oxynaphtochinons gelingt leicht nach demselben Verfahren, welches früher zur Jodchloranilsäure<sup>1)</sup> geführt hat. Die Jodnaphtalinsäure (Formel I) ähnelt in vielen Punkten der Chlornaphtalinsäure, in anderen weicht sie von derselben ab. Ihr Silbersalz liefert mit Jodmethyl und Jodäthyl die entsprechenden Aether, welche durch alkoholisches Ammoniak in Jodaminonaphtochinon verwandelt werden. Letzteres geht durch Reduction und Wiederoxydation in das kürzlich beschriebene 2-Amino-1.4-naphtochinon<sup>2)</sup> über

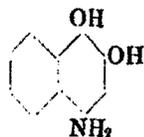


I.

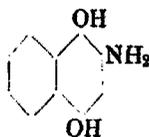


II.

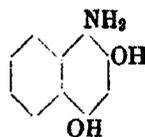
Das Oxim des Jodoxy-naphtochinons entspricht der Formel II, da es durch Reduction unter Eliminirung des Jods in 1-Amino-2.4-dioxy-naphtalin, identisch mit dem Reductionsproduct des Oxynaphtochinonoxims, übergeführt wird. Letzteres ist sowohl verschieden von dem Reductionsproduct des Oxynaphtochinonimids III, wie von demjenigen des Aminonaphtochinons IV. Hieraus



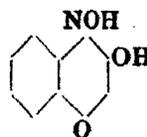
III.



IV.



V.



VI.

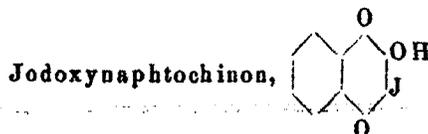
folgt, dass es der Formel V entsprechen muss, da nur 3 verschiedene Monoaminodioxy-naphtaline möglich sind, deren Amino- und Hydroxyl-Gruppen die Stellen 1, 2, 4 im Naphtalin inne haben. Das Oxim des Oxynaphtochinons entspricht demnach der Formel VI.

Das 1-Amino-2.4-dioxy-naphtalin liefert ein bei 156° schmelzendes Triacetylderivat, welches durch partielle Verseifung mittels Alkali in 1-Acetamino-2.4-dioxy-naphtalin übergeht. Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, verwandeln dieses in schwach saurer Lösung glatt in Oxynaphtochinon. Das 1-Amino-2.4-dioxy-naphtalin selbst wird je nach den Versuchsbedingungen entweder in Oxynaphtochinon oder in ein Dinaphtoresorufin übergeführt (vergl. die folgende Mittheilung). Auf Anilin, *o*-Phenylendiamin und *o*-Aminodiphenylamin wirkt Jodoxy-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (II) 40, 487.<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3337.

naphthochinon oxydirend, unter Bildung von Jodwasserstoff, der Oxydationsproducte der *o*-Diamine, sowie derselben Condensationsproducte, welche Oxynaphthochinon mit denselben Aminen giebt. So entsteht aus Anilin und Jodoxynaphthochinon Anilinoxynaphthochinon und Jodanilin; aus *o*-Phenylendiamin erhält man Diaminophenazin,  $\alpha$ -Naphteurhodol und Jodwasserstoff, aus Phenyl-*o*-Phenylendiamin endlich dessen zu den Azonium-Verbindungen gehörendes Oxydationsproduct als Jodhydrat neben Rosindon.

#### Experimenteller Theil.



Eine bei 50° gesättigte Lösung von Oxynaphthochinon in Eisessig wird mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure und dann unter Umschütteln portionsweise mit der gemischten wässrigen Lösung der theoretischen Menge Jodnatrium und Natriumjodat versetzt. Das anfangs ausgeschiedene Jod verschwindet fast momentan und die Jodnaphthalinsäure scheidet sich als braungelbes sandiges Krystallpulver aus. Der Rest wird durch Wasserzusatz ausgefällt, der Niederschlag abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so dicke, gelbbraune, stark glänzende Prismen, welche zur Analyse bei 120° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6J O_3$ .

Procente: C 40.—, H 1.66, J 42.33.

Gef. » » 40.29, » 1.81, » 41.80.

Die Jodnaphthalinsäure schmilzt unter Zersetzung oberhalb 170°, ist fast unlöslich in Wasser, gut löslich in Alkohol, Eisessig, Aether mit goldgelber Farbe. Die alkalischen Lösungen sind blutroth. Das Natriumsalz krystallisirt langsam in dunkelrothen, blumenkohlartigen Aggregaten, wenn man seine concentrirte wässrige Lösung längere Zeit stehen lässt. Zur Analyse wurde dasselbe bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_4NaJO_3$ .

Procente: Na 7.14.

Gef. » » 7.37.

Mit den Salzlösungen vieler Schwermetalle erhält man in Wasser schwer lösliche Niederschläge. Das Silbersalz bildet ein dunkel zinnoberrothes krystallinisches Pulver.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_4AgJO_3$ .

Procente: J 31.2.

Gef. » » 30.99.

Zur Darstellung des Methyl- und Aethyläthers erhitzt man dasselbe gut getrocknet mit einem kleinen Ueberschuss von Jodalkyl und etwas Aether 2 bis 3 Stunden im Rohre auf 100°, extrahirt mit Alkohol und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel um.

Beide Aether bilden hellgelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Der Methyläther schmilzt bei 156—157°, der Aethyläther bei 128—129°. Zur Analyse wurden beide bei 110° getrocknet.

Methyläther. Analyse: Ber. für  $C_{11}H_7JO_3$ .

Procente: C 42.04, H 2.23, J 40.44.

Gef. » » 41.73, » 2.29, » 40.10.

Aethyläther. Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9JO_3$ .

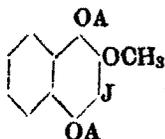
Procente: C 43.90, H 2.74, J 38.72.

Gef. » » 43.65, » 2.74, » 39.00.

Erhitzt man das Silbersalz mit Wasser oder verdünntem Ammoniak eine Stunde auf 120°, so tritt tiefgreifende Zersetzung ein, unter Ausscheidung dunkelgefärbter unkrystallisirbarer Massen, während bei 100° keine Einwirkung stattfindet. Es gelingt demnach nicht, auf diesem Wege das Jod durch Hydroxyl oder Amino zu ersetzen. Man hätte sonst die Bildung von Isonaphtazarin oder Aminonaphtalinsäure erwarten können.

Behandelt man Jodnaphtalinsäure in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure, so bildet sich unter Abspaltung des Jods als Jodwasserstoff glatt 1.2.4-Trioxynaphtalin, welches durch den Luft-Sauerstoff in Naphtalinsäure übergeht.

Der Methyläther liefert bei gleicher Behandlung eine farblose Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser grosse farblose Blätter, offenbar das entsprechende Hydrochinon, ausscheidet. Versucht man dasselbe zu trocknen oder umzukrystallisiren, so tritt Oxydation und Rückbildung des Chinonäthers ein. Es gelang jedoch, das entsprechende Diacetylderivat darzustellen:

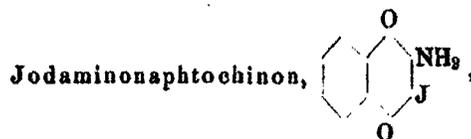


Dasselbe wird erhalten, wenn man das mit Wasser gefällte und scharf abgesaugte Hydrochinon sofort mit trockenem Natriumacetat und Essigäther erwärmt. Es entsteht eine hellgelbe Lösung, welche während des Erkaltens das Acetylderivat in Gestalt farbloser dicker Prismen ausscheidet, die einmal aus Alkohol umkrystallisirt bei 162—163° schmolzen und für die Analyse bei 110° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}JO_5$ .

Procente: C 45.00, H 3.25, J 31.75.

Gef. » » 45.29, » 3.20, » 31.31.

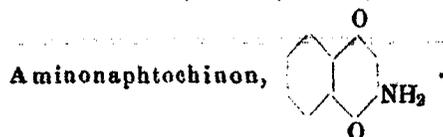


krystallisirt langsam in dunkelrothen Nadeln aus, wenn man eine mit alkoholischem Ammoniak versetzte concentrirte Lösung des Methyläthers in starkem Alkohol 12 Stunden stehen lässt. Es schmilzt bei 192—193°, ist fast unlöslich in Wasser, gut löslich in Alkohol und Eisessig. Wurde bei 110° getrocknet analysirt:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6NJO_2$ .

Procente: C 40.13, H 2.11, J 42.48, N 4.69.

Gef. » » 40.34, » 2.10, » 41.90, » 4.71.



Reducirt man das Jodaminochinon mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung, dampft zur Trockne, löst den Rückstand in wenig Wasser, fällt das gebildete Chlorhydrat durch gasförmige Salzsäure, löst dieses in Wasser, versetzt mit Ammoniak und schüttelt mit Luft, so erhält man einen rothgelben krystallinischen Niederschlag, welcher aus Alkohol in Nadelchen vom Schmelzpunkt 202—203° krystallisirt und nach Analyse und directem Vergleich mit dem von Meerson<sup>1)</sup> und Markusfeld<sup>2)</sup> beschriebenen 2-Amino-1.4-naphtochinon identisch ist.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_7NO_2$ .

Procente: C 69.36, H 4.05.

Gef. » » 69.11, » 4.19.

Nach der hier beschriebenen Bildungsweise aus Oxynaphtochinon durch Vermittlung von Jodoxy-naphtochinon, dessen Methyläther und Jodaminonaphtochinon enthält das Aminonaphtochinon die Amino-Gruppe an derselben  $\beta$ -Stelle wie das Oxynaphtochinon selbst. Der hierin liegende Beweis für dessen Constitution ist unabhängig von dem früher gegebenen, mit dem er im Resultat übereinstimmt.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Jodnaphtalinsäure mit Anilin und dann tropfenweise mit Wasser, so krystallisirt ein Anilinsalz in glänzenden dunkelrothen Blättern, welche durch Salzsäure sofort die Jodnaphtalinsäure regeneriren.

Erhitzt man aber die mit Anilin versetzte alkoholische oder noch besser die mit ziemlich viel dieser Base vermischte essigsäure Lösung einige Minuten zum Sieden und lässt dann erkalten, so

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1195 und 2516.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3337.

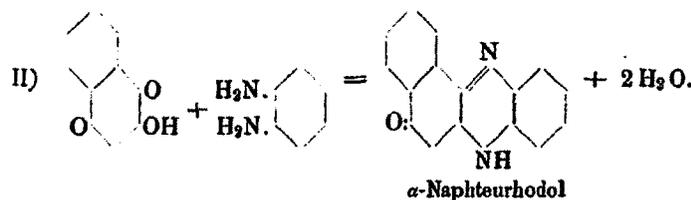
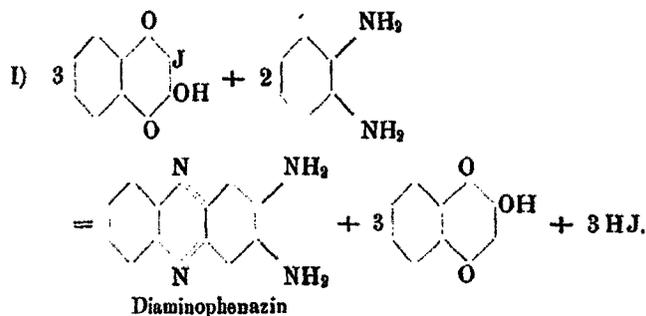
krystallisirt Anilino- $\alpha$ -naphthochinon in langen rothen Nadeln. Dasselbe schmilzt wie das Product aus  $\alpha$ -Naphthochinon und Anilin bei 190–191° und stimmt auch in Farbe und Löslichkeitsverhältnissen mit jenem durchaus überein. Eine zur Controle ausgeführte Stickstoffbestimmung bestätigte die Identität.

Analysae: Ber. für  $C_{15}H_{11}NO_2$ .

Procente: N 5.65.

Gef. » » 5.87.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Jodnaphthalinsäure mit überschüssigem *o*-Phenylendiamin und erhitzt zum Sieden, so färbt sich die Lösung intensiv dunkel-rothbraun und scheidet sehr bald ein krystallinisches Pulver ab, dessen Menge sich durch Abkühlen der Lösung vergrößert. Dasselbe erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig als das bekannte 4-Oxy-1,2-naphthophenazin. Das Filtrat gab auf Zusatz von Wasser und Salzsäure eine aus braunen Nadeln bestehende Ausscheidung, welche nichts anderes war, als das durch Oxydation des *o*-Phenylendiamins mit verschiedenen Oxydationsmitteln gebildete Diaminophenazin. In der hiervon resultirenden Mutterlauge war Jodwasserstoff nachweisbar. Die Einwirkung des *o*-Phenylendiamins auf Jodnaphthalinsäure lässt sich durch die folgenden Gleichungen wiedergeben:



Durchaus analog wie Phenylendiamin wirkt Phenyl-*o*-phenylendiamin auf Jodnaphthalinsäure unter Bildung von Rosindon<sup>1)</sup> und dem Jodhydrat des Oxydationsproductes des phenylirten *o*-Diamins.

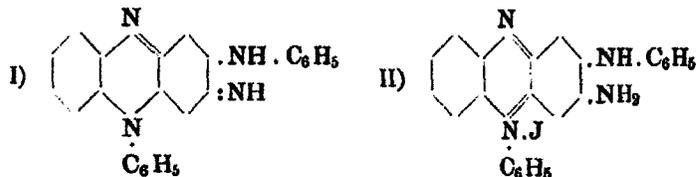
<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 584.

Erhitzt man eine mit überschüssigem Phenylphenylendiamin versetzte, concentrirte, alkoholische Lösung der Jodnaphtalinsäure eben bis zum Sieden, so färbt sich die Lösung dunkelroth, indem sich gleichzeitig prächtig grün schillernde lange Nadeln in reichlicher Menge absetzen. Dieselben wurden nach dem Erkalten abgeseugt, mit Alkohol abgewaschen und zur Analyse bei 110° getrocknet.

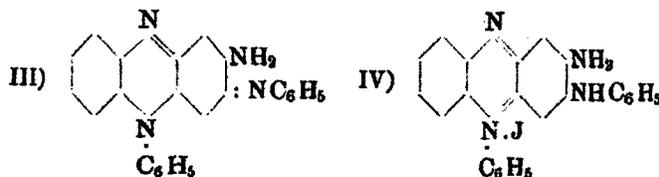
Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{19}N_4J$ .

Procente: C 58.77, H 3.88, N 11.43, J 25.92.  
Gef. » » 58.43, 58.72, » 3.88, 3.88, » 11.36, 11.29, » 26.05.

Die Analysen stimmen scharf auf das Monojodid des von Fischer und Heiler<sup>1)</sup> genauer studirten Oxydationsproductes des *o*-Aminodiphenylamins, welches als Base nur in der sauerstofffreien Indulinform existirt (I), dessen Salze jedoch ihrem ganzen chemischen Charakter zufolge als Azoniumverbindungen aufgefasst werden müssen<sup>2)</sup>. Das Jodhydrat besitzt demgemäss die Formel II). Dasselbe ist un-



löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Es mag hier eingeschaltet werden, dass die alkylirten *o*-Diamine durch Oxydation in zwei stellungsisomere Derivate übergehen können, sodass die Formeln III) und IV) für das Oxydationsproduct des *o*-Aminodiphenylamins und dessen Jodhydrat ebenfalls in Betracht kommen.



Die alkoholische Mutterlange hinterliess nach dem Eindampfen unreines Rosindon, welches dem trocknen Rückstand durch Auskochen mit Benzol entzogen und aus diesem in den charakteristischen sechseitigen Täfelchen vom richtigen Schmp. 261 — 262° erhalten wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 378.

<sup>2)</sup> Die Gründe, welche mich veranlassen, die Salze dieser und vieler anderer Induline als echte Azonium-Verbindungen aufzufassen, dieselben also als mit den eigentlichen Safraninen in eine Kategorie gehörig zu betrachten, werde ich bei anderer Gelegenheit ausführlich darlegen. F. K.

## Oxim der Jodnaphtalinsäure.

Eine alkalische Lösung des Chinons wird mit 1 Mol. Hydroxylamin versetzt, wobei die Farbe langsam in Braungelb überschlägt. Nach einer halben Stunde fällt man das Oxim durch Essigsäure als Brei hellgelber Nadeln, die aus Alkohol von 50 pCt. umkrystallisirt werden. Man erhält glänzende, gelbe, nadelförmige, 2 Mol. Krystallwasser enthaltende Prismen, welche zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6NJO_2$ .

Procente: N 4.45, J 40.48.

Gef. » » 4.48, » 40.78.

Berechnet für 2 Moleküle Krystallwasser.

Procente:  $H_2O$  10.74.

Gef. » » 10.24.

Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in Benzol und Ligroin. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen bei 160° unter Aufblähen.



Man erhitzt das Oxim in alkoholischer Lösung mit Salzsäure und etwas überschüssigem Zinnchlorür zum Sieden und kocht den Alkohol weg. Nach dem Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat der genannten Base besonders auf Zusatz des halben Volums rauchender Salzsäure grösstentheils aus. Dasselbe verliert während des Trocknens über Aetzkalk etwas Salzsäure unter gleichzeitiger Oxydation, so dass die Analyse ein etwas zu niedriges Resultat gab.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}NCl$ .

Procente: Cl 16.78.

Gef. » » 15.84 und 15.19.

Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol und wird aus beiden Lösungen durch rauchende Salzsäure in Gestalt farbloser Nadeln gefällt. Eisenchlorid fällt aus der concentrirten wässrigen Lösung Oxynaphtochinon, welches durch seine Eigenschaften identificirt wurde. Die mit Alkalien neutralisirte wässrige Lösung oxydirt sich dagegen zu dem in der nachfolgenden Mittheilung beschriebenen Naphtoresorufin, während eine stark alkalisch gemachte Lösung durch Luftoxydation reines Oxynaphtochinon liefert.

## 1-Acetamino-2.4-dioxynaphtalindiacetat

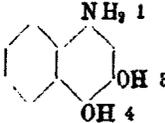
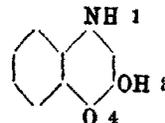
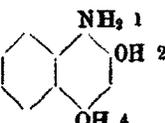
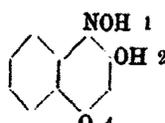
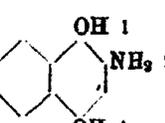
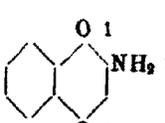
entsteht durch Erhitzen des Chlorhydrats mit Natriumacetat und Essig-anhydrid nach bekannter Methode. Dasselbe wird nach dem Fällen mit Wasser und Trocknen aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält farblose dicke Tafeln vom Schmp. 155—156° etwas löslich in

Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{15}NO_5$ .

Procente: C 63.78, H 4.98, N 4.65.  
Gef. » » 63.39, » 4.73, » 4.26.

Das Oxim der Jodnaphtalinsäure verliert demnach ebenfalls bei der Einwirkung reducirender Mittel das Jod. Das erhaltene Aminonaphtoresorcin ist nun identisch mit demjenigen, welches man durch Reduction des von Kostanecki beschriebenen Oxims des Oxynaphtochinons erhält. Letzteres liefert die gleichen Oxydations-Producte, sowie das beschriebene Triacetylderivat vom Schmp. 155—156°. Wie in der Einleitung bewiesen ist, kommt demselben die Formel des 1-Amino-2,4-dioxynaphtalins zu, woraus folgt, dass bei der Einwirkung von alkalischem Hydroxylamin auf Oxynaphtochinon und dessen Jodderivat das neben dem Hydroxyl stehende Chinon-Sauerstoffatom durch Oximide ersetzt wird. Die nachfolgende kleine Tabelle enthält in der ersten Rubrik die 3 isomeren Dioxyaminonaphtaline, in der zweiten Eigenschaften und Schmelzpunkte ihrer Triacetylivate, und in der dritten die Formeln der Chinoderivate, welche durch Reduction die 3 isomeren Basen liefern.

 <p>1-Amino-3,4-dioxy-naphtalin.</p>	<p>Triacetylivate Schmp. 193° Farblose Prismen aus Alkohol.</p>	 <p>3-Oxy-4.1-naphtochinonimid.</p>
 <p>1-Amino-2,4-dioxy-naphtalin.</p>	<p>Schmp. 155—156° Farblose Tafeln aus Benzol.</p>	 <p>2-Oxy-4.1-naphtochinonoxim.</p>
 <p>2-Amino-1,4-dioxy-naphtalin.</p>	<p>Schmp. 259—260° Farblose Nadeln aus Eisessig.</p>	 <p>2-Amino-1,4-naphtochinon.</p>

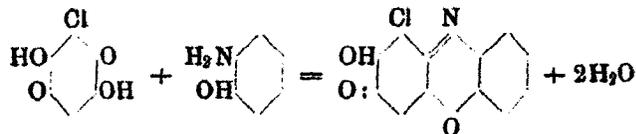
Genf, Januar 1895, Universitätslaboratorium.

76. F. Kehrman: Ueber einige Oxazinderivate der  
Naphtalinreihe.

[Nach gemeinschaftlich mit J. Markusfeld und B. Mascioni ausgeführten  
Versuchen.]

(Eingegangen am 21. Februar.)

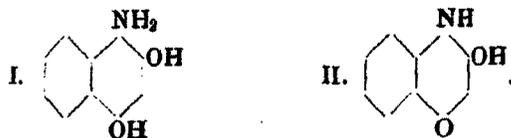
Vor längerer Zeit wurde mitgetheilt, dass sich *o*-Aminophenol  
mit Chlordioxychinon nach der folgenden Gleichung



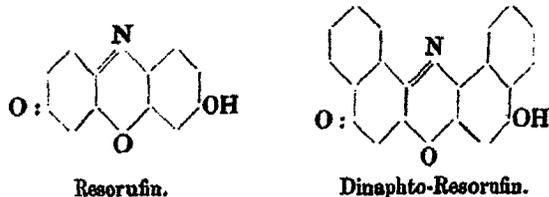
zu Chloroxyphenoxazon<sup>1)</sup> condensirt.

Hr. J. Markusfeld hat diese Reaction auf Oxynaphtochinon,  
Chlornaphtalinsäure und Oxynaphtochinonimid übertragen. Derselbe  
hat ferner die Einwirkung von Benzoyl-*o*-phenylendiamin auf Oxy-  
chinone studirt.

In der Absicht, zum dritten Isomeren des Oxynaphtochinonimids  
zu gelangen, hat Hr. B. Mascioni das Oxynaphtochinonoxim, dessen  
Formel in der vorbergehenden Arbeit bewiesen ist, mit Zinnchlorür  
und Salzsäure reducirt. Die so erhaltene Base (Formel I) sollte  
durch Oxydation in das genannte Isomere (Formel II) überführ-  
bar sein:



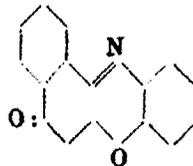
Gegen Erwarten gelingt diese Oxydation nicht, weil das vorüber-  
gehend gebildete Imid eine ausserordentliche Neigung zeigt, sich mit  
einem Molekül unoxydirter Base zu einem Oxazinderivat zu conden-  
siren, welches durch die weitere Untersuchung als das Naphtalin-  
analoge des Resorufins, als Dinaphto-Resorufin erkannt wurde.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2375.

## Experimenteller Theil.

Naphthophenoxazon,



5 g Oxynaphtochinon und 7 g *o*-Aminophenol werden mit 50 cem 80procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich rasch dunkel-gelbbraun und scheidet dunkelgrüne Krystallchuppen ab. Dieselben werden nach einer Stunde abgesaugt und unter Anwendung von Thierkohle aus Benzol umkrystallisirt. Die goldgelbe Benzollösung scheidet während des Abkühlens zuerst gelbrothe glänzende Prismen ab, welche kein Krystallbenzol enthalten; lässt man die Flüssigkeit einige Zeit über den Krystallen stehen, so verschwinden dieselben, um benzolhaltigen gelben Nadeln Platz zu machen. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. der Theorie. Zur Analyse wurde der Körper bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_9NO_2$ .

Procente: C 77.74, H 3.64, N 5.66.

Gef. » » 77.80, 77.82, » 3.88, 3.94, » 5.63.

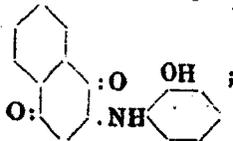
Der Körper schmilzt scharf bei 191—192°, ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, ziemlich löslich in Alkohol, gut löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform. Aus der rothvioletten Lösung in englischer Schwefelsäure fällt Wasser die Substanz unverändert in gelben Flocken. Kalte concentrirte Salpetersäure löst mit rother Farbe, die durch Erhitzen gelb wird. Wasser fällt nun ein in Alkohol fast unlösliches Nitroderivat, das aus Eisessig in gelbbraunen Nadelchen krystallisirt und bei 232° schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_9N_2O_4$ .

Procente: N 9.52.

Gef. » » 9.78.

Es liegt demnach ein Mononitroderivat des Naphthophenoxazons vor. Stellt man Naphthophenoxazon in alkoholischer Lösung dar, so bildet sich daneben in beträchtlicher Menge eine in Benzol unlösliche, in rothen Nadeln aus Alkohol krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 187—188°, die in Natronlauge mit grünlich-gelber, beim Erhitzen blaugrüner Farbe löslich ist, durch Essigsäure aus dieser Lösung in dunkelrothen Flocken gefällt wird, und nach diesen Eigenschaften zu urtheilen, das dem Naphtochinonanilid entsprechende Anilid aus Oxynaphtochinon und *o*-Aminophenol ist:



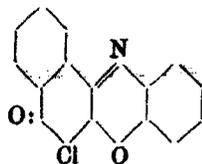
dasselbe sollte durch Reduction und Wasserabspaltung in ein Oxynaphtophenoxazin verwandelt werden können.

Chlornaphtophenoxazon erhält man genau wie Naphtophenoxazon aus *o*-Aminophenol und dem gewöhnlichen Chloroxynaphtochinon. Es krystallisirt aus Benzol in gelbrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 194 bis 195° und ist in diesem Lösungsmittel sehr leicht löslich. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig-violetter Farbe.

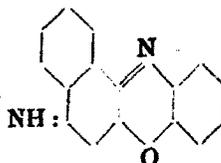
Analyse: Ber. für  $C_{16}H_8ClNO_2$ .

Procente: C 68.20, H 2.34.  
Gef. » » 68.63, » 3.34.

Entsprechend der Bildungsweise besitzt die Substanz die folgende Formel:



Naphtophenoxazin,



5g Oxynaphtochinonimid und 10g *o*-Aminophenol wurden während einer Stunde mit 50ccm 80procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung dunkelbrauner Blättchen, welche die Flüssigkeit breiartig erstarren machen. Dieselben werden abgesaugt, mit Eisessig und Alkohol gewaschen, getrocknet und aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt. Zur Analyse wurden diese Krystalle mit Alkohol ausgekocht und bei 120° getrocknet. Schmelzpunkt 242—243°.

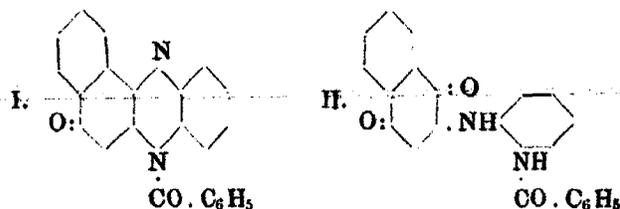
Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{10}N_2O$ .

Procente: C 78.04, H 4.06, N 11.33.  
Gef. » » 78.06, » 4.38, » 10.56.

Die Substanz bildet rothbraune, metallisch glänzende Blättchen aus Nitrobenzol, ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, ziemlich löslich in siedendem Eisessig, leicht in Nitrobenzol, Anilin und Phenol. Kocht man die Lösung in Eisessig einige Zeit, so wird dieselbe gelbbraun und enthält dann Naphtophenoxazon, welches durch Wasser gefällt und durch den Schmelzpunkt erkannt wurde. Daher findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Azims regelmässig das Azon und zwar umso mehr, je länger nach beendeter Azimbildung erhitzt wird.

Oxynaphtochinon und Benzoyl-*o*-phenylendiamin.

Benzoyl-*o*-phenylendiamin wurde nach dem Vorgang von Mixer<sup>1)</sup> durch Redaction von Benzoyl-*o*-nitranilin mit alkoholischem Schwefelammonium dargestellt. Wir hofften, durch Condensation dieser Base mit dem genannten Oxychinon ein dem Rosindon entsprechendes Benzoylrosindon I zu erhalten und wollten sehen, was aus diesem werde, wenn die Benzoylgruppe durch Wasserstoff ersetzt würde. Ein derart gebildetes Product konnte entweder isomer oder auch, in Folge desmotropen Platzwechsels des am Stickstoff befindlichen Wasserstoffs, identisch mit dem aus Oxynaphtochinon und *o*-Phenylendiamin erhaltenen Eurhodol<sup>2)</sup> sein:



Man erhält nun leicht ein Product, welches nach seinen Eigenschaften das vorausgesetzte Benzoylrosindon sein könnte, allein die Analyse hat ergeben, dass demselben eher die Formel eines Anilids der Formel II zukommt. Benzoyl-*o*-phenylendiamin verhält sich im letzteren Falle gegen Oxychinone als Monamin, wie z. B. Anilin.

5 g Chinon wurden mit 10 g Base, 25—30 ccm 40procentiger Essigsäure und einigen Cubiccentimetern Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Nach  $\frac{1}{3}$  Stunde war der Inhalt der Röhre in eine Masse rother Nadeln verwandelt, welche abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus siedendem Toluol umkrystallisirt wurden. So wurden gelblich-rothe, glänzende Nadeln erhalten, welche bei 238 bis 239° schmolzen und zur Analyse bei 120° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: C 75.00, H 4.34, N 7.61.

Gef. » » 74.65, 74.81, » 4.67, 4.72, » 8.13.

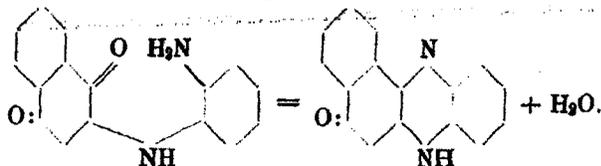
Die Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge; alkoholische Natronlauge löst dagegen mit violetter Farbe, welche durch kurzes Kochen in Blutroth übergeht. Lässt man nun erkalten und setzt etwas concentrirte wässrige Lauge zu, so krystallisiren goldglänzende Blättchen von  $\alpha$ -Naphteurhodolnatrium. Demnach wird die Benzoyl-Gruppe leicht abgespalten. Wir glaubten zunächst diese Bildung von Eurhodol als Beweis dafür ansehen zu dürfen, dass obiges Condensationsproduct eine dem Rosindon analoge Constitution besitzen müsse,

<sup>1)</sup> Am. chem. Journ. 6, 27.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 2452.

obwohl die Analysen gut auf einen um 1 Molekül Wasser reicheren Körper stimmen. Eine nähere Ueberlegung zeigt aber, dass sich diese Reaction auch mit der durch die Analyse gestützten Formel eines Anilids des Oxynaphtochinons in Einklang bringen lässt.

Für die Anilid-Formel spricht ferner die Löslichkeit in alkoholischer Natronlauge. Rosindon ist darin ebenfalls zwar löslich, aber ohne Veränderung der Farbe, und nicht mehr, wie in reinem Alkohol. Auch lässt sich das vermeintliche Molekül Wasser durch blosses Erhitzen nicht aus der Substanz entfernen. Die Bildung des Eurhodols aus dem Anilid kann man durch die Annahme erklären, dass in erster Phase der Benzoyl-Rest durch Wasserstoff ersetzt wird, und das so primär gebildete offene Anilid des Orthophenylendiamins sich in alkalischer Lösung zum Ringe schliesst.



Als bewiesen kann jedoch die Anilid-Formel nicht gelten, da man auch annehmen kann, dass ein Benzoylrosindon in Folge der Gegenwart zweier CO-Gruppen die Fähigkeit besitze, ein Molekül Wasser in Form von Hydroxyl fest zu binden. Ein ganz ähnliches Product wird aus Chlordioxychinon und Benzoyl-*o*-phenylendiamin erhalten. Dasselbe scheidet sich in Gestalt violetter Nadelchen aus, wenn gleiche Moleküle Chinon und Base in mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerter wässriger Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt werden. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man violette glänzende Täfelchen vom Schmp. 237°, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht löslich in siedendem Eisessig. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz stimmt auf die Formel des Anilids.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{13}ClN_2O_4$ .

Procente: C 61.87, H 2.98.

Gef. » » 61.92, » 3.47.

Durch Verseifung mit alkoholischer Natronlauge erhält man das früher<sup>1)</sup> beschriebene Eurhodol aus Chlordioxychinon und *o*-Phenylendiamin.

Naphtoresorufin (nach Versuchen von Hrn. B. Mascioni).

Löst man das in der vorhergehenden Arbeit<sup>2)</sup> beschriebene Reductionsproduct des Oxynaphtochinonoxims, welches als Chlorhydrat des 1-Amino-2.4-dioxynaphtalins aufzufassen ist, in Wasser unter Zu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2452.

<sup>2)</sup> Ueber Derivate der Jodnaphtalinsäure.

satz einiger Tropfen Ammoniak, oder noch besser, von überschüssigem Natriumacetat und leitet Luft durch die Flüssigkeit, so bildet sich sofort ein anfangs hellgelber, schnell chokoladefarben werdender flockiger Niederschlag. Starke Salzsäure verwandelt denselben in grün-glänzende, dunkelblaue Nadelchen eines Chlorhydrats, welches durch Wasser unter Bildung der rothbraunen Base dissociirt wird. Durch Ammoniak verwandelt sich diese in indigblaue, in Wasser wenig lösliche krystallinische Salze. Während alle diese Salze zur Reinigung durch Umkrystallisiren zu wenig löslich waren, liess sich die Fähigkeit der Base, durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in ein aus Toluol in zinnberrothen Nadeln krystallisirendes Acetylderivat verwandelt zu werden, gut zur Reindarstellung benutzen. Kalte englische Schwefelsäure verseift reines Acetylderivat schon auf Zusatz einiger Tropfen Wasser unter Bildung metallisch grüner Nadeln des Sulfats, welches durch Kochen mit viel Wasser die reine Base liefert. Zur Analyse wurde diese bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{11}NO_2$ .

Procente: C 76.68, H 3.51, N 4.47.

Gef. » » 76.22, » 3.69, » 4.51.

Aus sehr viel siedendem Alkohol krystallisirt die Base in grün-glänzenden, dunkelrothen Nadeln, welche sich in Alkohol, Aether und Benzol wenig, aber mit prachtvoll hell-carminrother Farbe und feuerrother Fluorescenz auflösen. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak tiefblau mit purpurrother Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit blauer Farbe und dunkelrother Fluorescenz. Zusatz von wenig Wasser fällt das Sulfat. Erwärmt man die schwefelsaure Lösung einige Zeit auf 100°, so wird dieselbe violett und nach dem Verdünnen mit Wasser purpurroth, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Die entstandene Sulfosäure ist in Wasser leicht löslich und bildet mit Alkalien ebenfalls leicht lösliche, kornblumenblaue Salze, deren Lösungen eine sehr intensive, rothe Fluorescenz zeigen.

Das bereits erwähnte Acetylderivat, durch kurzes Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat leicht zu erhalten, krystallisirt aus siedendem Toluol in alizarinrothen Nadelchen. Die Lösungen sind gelbroth, mit deutlicher gelber Fluorescenz. Der Schmelzpunkt liegt bei 200° (unscharf). Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{13}NO_4$ .

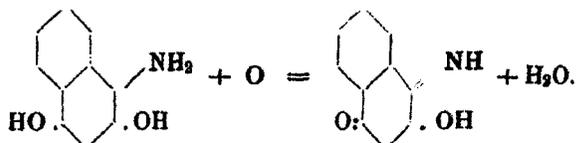
Procente: C 74.37, H 3.66, N 3.94.

Gef. » » 74.21, » 3.81, » 3.58.

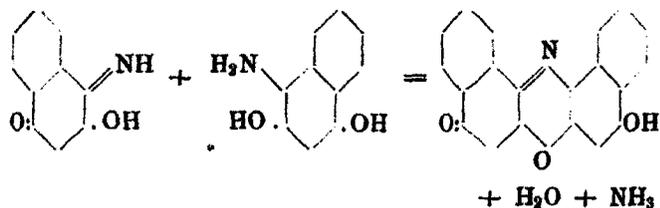
Eine Chlorbestimmung des aus reiner Base dargestellten und über Kalk getrockneten Chlorhydrates ergab 9.34 pCt. Chlor, während sich 10.16 pCt. berechnen.

Die soeben mitgetheilten Eigenschaften des Oxydationsproductes aus 1-Amino-2.4-dioxynaphtalin erinnerten sehr an diejenigen des von Weselsky<sup>1)</sup> aus Resorcin erhaltenen Resorufins, dessen Constitution als die eines Oxyphenoxazons durch die schöne Untersuchung von Nietzki, Dietze und Mäckler<sup>2)</sup> aufgeklärt ist. Besonders das zuerst von Weselsky und Benedikt erhaltene Tetrabromresorufin ist dem neuen Körper fast zum Verwechseln ähnlich. In der That stimmen Eigenschaften und Zusammensetzung sowohl der Base wie ihres Acetylderivates genau auf ein Dinaphtoresorufin, dessen Bildung durch Oxydation von 1-Amino-2.4-dioxynaphtalin sich in folgender Weise leicht erklärt.

Der Luftsauerstoff verwandelt die Base zuerst in ein Isomeres des Oxynaphtochinonimids, offenbar der unbeständige gelbe Körper:



Dieser condensirt sich mit noch nicht oxydirt Base in der schwach sauren Flüssigkeit nach folgender Gleichung:



und bildet Dinaphtoresorufin, rationell Oxydinaphtoxazon.

Genf, Januar 1895. Universitäts-Laboratorium.

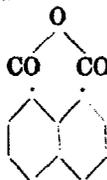
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 162, 273.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 3020.

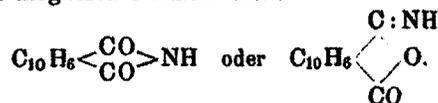
77. George F. Jaubert: Ueber Derivate der Naphtalsäure  
(1:8. Naphtalindicarbonsäure).

(Eingegangen am 25. Februar.)

Die Naphtalsäure (1. 8. Naphtalindicarbonsäure), auf 180° erhitzt, verliert 1 Mol. Wasser und geht in ihr Anhydrid über.



Der Phtalimidbildung entsprechend, bildet das Naphtalsäureanhydrid, mit Ammoniak behandelt, das Naphtalimid, welches eine der folgenden möglichen Formeln besitzt:



Wird in dieser Reaction das Ammoniak durch ein fettes oder aromatisches Amin oder Hydroxylamin ersetzt, so entstehen mit Leichtigkeit am Stickstoff substituirte Naphtalimide.

Speziell habe ich die Verbindungen des Naphtalsäureanhydrids mit Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin studirt und theile im Folgenden die erhaltenen Resultate mit<sup>1)</sup>.

Das für diese Untersuchung nöthige Naphtalsäureanhydrid wurde durch Oxydation des Acenaphtens nach der Methode von Graebe und Gfeller<sup>2)</sup> dargestellt. — Die Säure wurde durch Krystallisiren aus concentrirter Salpetersäure gereinigt. — 100 g Naphtalsäureanhydrid lösen sich in 600 ccm kochender concentrirter Salpetersäure (d = 1.48). — Nach dem Erkalten scheidet sich das Anhydrid in weissen, centimeterlangen Nadeln aus, welche bei 274° (corrigirt) schmelzen.

Naphtalimid,  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CO})_2\text{NH}$ .

Das Naphtalimid ist zuerst von Behr und v. Dorp<sup>3)</sup> dargestellt worden. — Ich habe es folgendermaassen dargestellt: Naphtalsäureanhydrid wird mit Ammoniakflüssigkeit unter Erneuern derselben 2 bis 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann wird das Rohproduct, um die Spuren des unveränderten Naphtalsäureanhydrids auszu-

<sup>1)</sup> Diese Resultate sind schon in meiner Dissertation publicirt worden. — Recherches sur l'acide Naphtalique et ses dérivés. — Laboratorium des Prof. C. Graebe. Genf, 1893.

<sup>2)</sup> Graebe und Gfeller, diese Berichte 25, 652.

<sup>3)</sup> Behr und van Dorp, Ann. d. Chem. 172, 270.

ziehen, mit Sodalösung ausgekocht. — Der in Sodalösung unlösliche Rückstand bildet das schon sehr reine Naphtalimid. — Die Ausbeute ist beinahe quantitativ. — Das Naphtalimid lässt sich sehr schwer verseifen, deswegen kann man es ohne Bedenken aus kochender concentrirter Salpetersäure krystallisiren, so erhält man es in schönen, centimeterlangen Nadeln.

Das Naphtalimid ist ganz unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, sogar in der Hitze, weniger noch in Benzol, Aether, Ligroin oder Schwefelkohlenstoff. — Das Naphtalimid löst sich in Eisessig, und wie schon gesagt, in concentrirter Salpetersäure, ohne dabei ein Nitroproduct zu bilden. — In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit einer charakteristischen violetten Fluorescenz.

Das Naphtalimid destillirt und sublimirt ohne Zersetzung. Das sublimirte Naphtalimid schmilzt bei 300°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8(CO)_2.NH$ .

Procente: C 73.10, H 3.55, N 7.11.

Gef. » » 73.20, 73.19, » 3.70, 3.60, » 7.00.

Das Naphtalimid besitzt saure Eigenschaften und bildet Salze. — Das Silbersalz wurde schon von Behr und van Dorp dargestellt.

Kaliumsalz,  $C_{10}H_8(CO)_2.NK$ . — Naphtalimid wird in kochendem Alkohol gelöst und zu der Lösung die berechnete Menge alkoholische Kalilauge zugesetzt. — Beim Erkalten scheidet sich das Naphtalimidkalium aus.

Kleine ungefärbte Nadeln, in kaltem Alkohol wenig löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8(CO)_2.N.K$ .

Procente: K 16.59.

Gef. » » 16.50.

Natriumsalz,  $C_{10}H_8(CO)_2.N.Na$ . Wird wie das Kaliumsalz dargestellt, — weisse Nadeln, etwas löslich in Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8(CO)_2.N.Na$ .

Procente: Na 10.50.

Gef. » » 10.60.

Calcium-, Baryum-, Magnesium- und Bleisalz stellen weisse krystallinische Pulver dar. Durch Behandeln der Naphtalimidsalze mit Halogenalkylen im Rohr auf 150° werden die entsprechenden Alkylderivate erhalten.

Methylnaphtalimid,  $C_{10}H_8(CO)_2.N.CH_3$ . Naphtalimidkalium wird mit der berechneten Menge Jodmethyl im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 150° erhitzt. — Das Reactionsproduct wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Kleine weisse Nadeln — Schmp. 205°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8(CO)_2.N.CH_3$ .

Procente: N 6.63.

Gef. » » 6.80.

Das Methylnaphtalimid wird auch erhalten durch die Einwirkung von Monomethylamin auf Naphtalsäureanhydrid. — Man verfährt folgendermaassen: Naphtalsäureanhydrid wird mit 10 proc. Methylaminlösung 3 Std. auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit Soda extrahirt, um die unveränderte Naphtalsäure zu entfernen, und der Rückstand aus Alkohol krystallisirt.

Aethylnaphtalimid,  $C_{10}H_6(CO)_2N.C_2H_5$ , wurde wie das Methylnaphtalimid dargestellt. — Kleine Nadeln — Schmelzpunkt 148°.

Analyse: Ber. für  $(C_{10}H_6(CO)_2N.C_2H_5)$ .

Procente: N 6.22.

Gef. » » 6.01.

Phenylnaphtalimid (Naphtalanil),  $C_{10}H_6(CO)_2N.C_6H_5$ , wurde durch Einwirkung von Naphtalsäureanhydrid auf Anilin erhalten. — 20 g Naphtalsäureanhydrid und 100 g Anilin werden 3 Std. auf 175° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Anilin mit verdünnter Salzsäure entfernt, das unveränderte Naphtalsäureanhydrid mit Soda extrahirt und der Rückstand aus Alkohol krystallisirt. — Kleine weisse Nadeln — Schmp. 202°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N.C_6H_5$ .

Procente: N 5.13.

Gef. » » 5.00, 5.05.

o-Tolylnaphtalimid. Schmelzpunkt 214.2°.

Benzylnaphtalimid. Schmelzpunkt 196.6°.

Naphtaloxim (Naphtalhydroxamsäure),  $C_{10}H_6(CO)_2N.OH$ , wurde folgendermaassen dargestellt: 8 g Naphtalsäureanhydrid, 3.6 g salzsaures Hydroxylamin, 4 g Natriumcarbonat, 200 ccm Wasser werden 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. — Dann wird, um das Naphtaloxim in Lösung zu bringen, mit Soda stark alkalisch gemacht, die scharlachrothe Lösung wird heiss filtrirt, der Rückstand mit heissem Wasser extrahirt und die Filtrate nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure gefällt. — Das Naphtaloxim wird aus Alkohol krystallisirt und bildet eine weisse, verfilzte, krystallinische Masse, welche bei 284° schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N.OH$ .

Procente: C 79.44, H 4.53, N 6.56.

Gef. » » 79.55, » 4.52, » 6.48, 6.45.

Das Naphtaloxim ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — Es bildet mit grosser Leichtigkeit Metallsalze, welche alle stark gefärbt sind, dagegen sind die Aether, wie das Oxim selbst ungefärbt.

Natriumsalz,  $C_{10}H_6(CO)_2N.ONa$ . Kleine, zinnberrothe Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N.O.Na$ .

Procente: Na 9.09.

Gef. » » 9.29, 9.20.

Kaliumsalz,  $C_{10}H_6(CO)_2N.OK$ . Centimeterlange zinnberrothe Blättchen, weniger löslich in Wasser, wie das Natriumsalz.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N.OK$ .

Procente: K 15.54.

Gef. » » 15.93, 16.00.

Silbersalz,  $C_{10}H_6(CO)_2N.OAg$ . Aus Naphtaloximnatrium und Silbernitrat. Rothbraunes krystallinisches Pulver.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N.OAg$ .

Procente: Ag 33.75.

Gef. » » 33.75, 34.00.

In der Kälte mit Jodmethyl behandelt, giebt es nach einigen Tagen das Methylnaphtaloxim,  $C_{10}H_6(CO)_2N.O.CH_3$ . Denselben Körper erhält man durch Erhitzen eines Gemisches von Naphtaloximnatrium und Jodmethyl auf  $150^\circ$  im geschlossenen Rohr. Kleine weisse Nadeln Schmp.  $211^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn etc.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N.OCH_3$ .

Procente: N 6.17.

Gef. » » 6.10, 6.00.

Aethylnaphtaloxim,  $C_{10}H_6(CO)_2N.OC_2H_5$ . Kleine Nadeln. Schmp.  $160^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N.OC_2H_5$ .

Procente: N 5.79.

Gef. » » 5.60, 5.70.

Naphtalphenylhydrazon,  $C_{10}H_6(CO)_2N.NH.C_6H_5$ . Aequivalente Mengen von Naphtalsäureanhydrid und Phenylhydrazin werden auf  $170^\circ$  erhitzt. Nach einer Stunde ist die Reaction beendet. Nach dem Erkalten wird die krystallinische Masse mit heissem Benzol behandelt, dabei geht Alles in Lösung und nach dem Erkalten scheidet sich das Hydrazon als krystallinisches Pulver aus. Man saugt es ab und wäscht mit wenig kaltem Alkohol. — Das erhaltene Hydrazon ist schon rein und die Ausbeute theoretisch.

Das Naphtalphenylhydrazon ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Ligroïn und Chloroform, wenig löslich in Alkohol und Aether. Aus Eisessig krystallisirt das Hydrazon in derben Prismen, welche bei  $218.5^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N_2H.C_6H_5$ .

Procente: C 75.00, H 4.16, N 9.72.

Gef. » » 74.60, » 4.50, » 9.50.

Acetylnaphtalphenylhydrazon,  $C_{10}H_6(CO)_2N.N.C_6H_5$ .  
CO. CH<sub>3</sub>.

Aus Naphtalphenylhydrazon und Acetylchlorid bei  $100^\circ$ . Kleine weisse Blättchen aus Alkohol. Schmp.  $230^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2 \cdot N_2 C_6H_5(COCH_3)$ .

Procente: N 8.48.

Gef. » » 8.30, 8.15.

Benzoylnaphtalphenylhydrazon,  $C_{10}H_6(CO)_2N \cdot N \cdot C_6H_5$ .  
CO.  $C_6H_5$ .

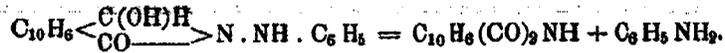
Aus Naphtalphenylhydrazon und Benzoylchlorid bei 100°. Kleine Nadeln. Schmp. 235°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N_2 \cdot C_6H_5 \cdot (CO \cdot C_6H_5)$ .

Procente: N 7.14.

Gef. » » 7.00, 6.98.

Durch die Einwirkung von Reductionsmitteln giebt das Naphtalphenylhydrazon ein Reductionsproduct, welches anscheinend das Hydrazon des Oxynaphtalids bildet<sup>1)</sup>, da es sich bei der trocknen Destillation in Naphtalimid und Anilin spaltet.



Genf-Rom, Februar 1895.

### 78. Victor Meyer: Ueber Calomel.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Um die Discussion über den Molecularzustand des Calomel-Dampfes, welche sich zwischen Hrn. M. Fileti und mir entsponnen hat<sup>2)</sup>, nicht allzu weit auszudehnen, beantworte ich die neuste ausführliche Entgegnung des verehrten Collegen<sup>3)</sup> in möglichster Kürze:

I. Mein Versuch der gleichzeitigen Verdampfung von Quecksilber und Sublimat hat den entscheidenden Beweis erbracht, dass bei dem Fileti'schen Experimente mit der heisskalten Goldröhre eine Amalgamirung unmöglich eintreten konnte, welches auch immer der Molecularzustand des Calomel-Dampfes sei. Zwei Fälle sind möglich: Entweder der Dampf von Calomel, bei Gegenwart von überschüssigem Sublimat entwickelt, enthält kein Quecksilber — dann vermag er natürlich Gold nicht zu amalgamiren; oder er enthält Quecksilber — dann vermag er es, nach dem Ergebnisse meines Versuches, ebenso wenig zu amalgamiren.

Natürlich ist bei meinem Experimente die Fähigkeit des angewandten Quecksilbers, zu amalgamiren, nur dadurch aufgehoben, dass

<sup>1)</sup> Graebe und Gfeller, diese Berichte 25, 652.

<sup>2)</sup> Harris u. V. Meyer, diese Berichte 27, 1433; Fileti, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 50, 222; V. Meyer, diese Berichte 27, 3143.

<sup>3)</sup> Fileti, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 51, 197.

es sich mit dem überschüssigen Sublimat an der Goldröhre in Calomel verwandelt. Fileti's Annahme, dass diese Umwandlung schon in dem Dampfe stattfindet, ist durch nichts bewiesen und setzt gerade das, was er erst beweisen will, voraus, nämlich, dass Calomel im Dampfzustande überhaupt bestehen kann. Sein Versuch ist daher für die vorliegende Frage ohne jede Beweiskraft.

II. Die Ansicht Fileti's, es ergebe sich a priori, dass zugefügter Sublimatdampf die Dampfichte eines dissociirenden Salzes von der Formel  $Hg_2Cl_2$  beeinflussen müsste, ist unrichtig — worauf mich mein Colleague, Prof. Horstmann, freundlichst aufmerksam macht.

Die Dampfichte von Substanzen, welche beim Verdampfen Dissociation erleiden, wird nämlich nur in dem Falle durch Zusatz eines der Dissociationsproducte beeinflusst, dass die in Frage stehenden Körper zum Theil unverändert in den Gaszustand übergehen. Bei denjenigen Substanzen aber, welche im Augenblicke des Verdampfens, merkbar vollständig, zerfallen, ist ein solcher Zusatz wirkungslos. Typische Beispiele derart bilden Phosphorpentachlorid einerseits, Ammoniumsulfhydrat andererseits — Körper, welche Fileti irrthümlich in Bezug auf die vorliegende Frage auf gleiche Linie stellt. Phosphorpentachlorid verdampft zum Theil unzersetzt — seine Dampfichte wird durch Zusatz von Phosphortrichlorid vergrößert; Ammoniumsulfhydrat zerfällt beim Verdampfen vollständig in Ammoniak und Schwefelwasserstoff — demgemäss wird seine Dampfichte durch Zusatz eines dieser Gase nicht verändert<sup>1)</sup>.

Verhält sich nun das Calomel dem Ammoniumsulfhydrat analog, d. h. wird es schon im Momente des Verdampfens in Quecksilber und Sublimat zersetzt, so wird seine Dampfichte durch Zusatz von Sublimat keine Beeinflussung erleiden können.

III. Was meine chemischen und Diffusions-Versuche anbetrifft, so erkennt Fileti denselben wenig Beweiskraft zu. Ich theile diese Ansicht nicht, halte aber eine erneute Discussion derselben nicht für erspriesslich, nachdem beide Theile nunmehr ihre Meinung hierüber ausführlich dargelegt haben.

IV. Schliesslich möchte ich ausdrücklich hervorheben, dass meine Versuche selbstverständlich über die Werthigkeit des Mercurio-Ions nichts aussagen, da sie sich lediglich mit dem Molecularzustande des Calomeldampfes beschäftigen. Aus der Dampfichte eines Salzes aber, welches sich beim Verdampfen zersetzt, kann natürlich ein directer Schluss auf die Formel desselben nicht gezogen werden. Ein Gemisch von Hg und  $HgCl_2$  kann ebenso gut aus einem Salze  $Hg_1Cl_1$ , wie aus einem solchen von der Formel  $Hg_nCl_n$  entstehen. In

<sup>1)</sup> Horstmann, Ann. d. Chem. Suppl. 6, 74.

meiner ersten Abhandlung drückte ich meine Schlussfolgerung wörtlich folgendermaassen aus:

»Die Dampfdichtbestimmungen desselben (des Calomels) 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.«  
In der zweiten Abhandlung fügte ich hinzu:

»Diese Formel entspricht derjenigen des dem Calomel sehr ähnlichen Kupferchlorürs, welches sicher  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  zu formuliren ist, da es in weiten Temperaturintervallen constant die für  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  berechnete Dampfdichte zeigt.«

Man sieht hieraus, dass ich niemals den Fehlschluss gezogen habe, meine Versuche über Calomel für einen Beweis der verdoppelten Calomelformel zu halten, sondern dass ich durch sie nur gewisse Einwände gegen dieselbe entkräftet habe. Argumente für diese Formel habe ich nicht meinen Versuchen entnommen, sondern auf anderen Gebieten gesucht; ein Argument gegen dieselbe mag, wie ich jetzt hinzufüge, in der, auf Nernst's Untersuchungen fussenden Arbeit von Goodwin<sup>1)</sup> enthalten sein, auf welche mich Ostwald in seinem Referate<sup>2)</sup> hingewiesen hat, wofür ich demselben zu bestem Danke verpflichtet bin.

#### 79. Ulrich Dühring: Erklärung betreffend die Allgemeingültigkeit des Siedecorrespondenzgesetzes.

(Eingeg. am 21. Februar.)

Um die Leser des im vorigen Jahrgange dieser Berichte, S. 3366 bis 3373 gedruckten Aufsatzes, welcher neue Ausstellungen gegen die Allgemeingültigkeit meines Siedecorrespondenzgesetzes enthält, nicht durch Schweigen meinerseits zu der Annahme zu veranlassen, als wüsste ich diese Ausführungen überhaupt nicht oder nicht zureichend zu widerlegen, erlaube ich mir, auf Folgendes hinzuweisen. Eine, wie ich meine, vollständige und gründliche Widerlegung, die gleichwohl so knapp gehalten war, dass sie das Maass des meinen Herren Gegnern zugebilligten Raumes nicht einmal ganz in Anspruch nahm, sondern noch um wenigstens eine Seite kürzer war als jener Aufsatz, ist von der Publicationscommission effectiv abgelehnt worden, indem diese die Bedingung stellte, dass die »Abhandlung« vor ihrer Veröffentlichung in den Berichten einer sehr erheblichen Kürzung zu

<sup>1)</sup> Zeitschr. phys. Chem. 13, 577.    <sup>2)</sup> Zeitschr. phys. Chem. 15, 500.

unterziehen ist. Diese Bedingung ist nämlich bei dem fraglichen Manuscript für mich nicht erfüllbar, da die darin enthaltenen Nachweisungen bereits auf das durchaus Nothwendige beschränkt waren und durch Streichungen in blosser Behauptungen und Versicherungen verwandelt werden müssten; eine derartige Form der Polemik muss ich aber als eine unzulängliche und als eine gegenüber dem Lesepublicum unbescheidene vermeiden. Es bleibt mir daher nur übrig, die Leser der »Berichte« darauf aufmerksam zu machen, dass die betreffende Discussion, obwohl sie an dieser Stelle nicht fortgesetzt werden darf, darum nicht für erledigt anzusehen ist.

Neuendorf bei Potsdam, 20. Februar 1895.

#### 80. W. Will: Ueber Nitroverbindungen des Naphtalins.

(Eingeg. am 18. Februar.)

Bis jetzt ist aus dem  $\alpha$ -Dinitronaphtalin (Schmp.  $212^{\circ}$ ) nur ein vierfach nitrites Naphtalin erhalten worden. Es ist dies das zuerst von de Aguiar beschriebene  $\alpha$ -Tetranitronaphtalin  $259^{\circ}$ , das durch Kochen mit Salpetersäure 1.45 s. G. aus  $\alpha$ -Dinitronaphtalin neben  $\alpha$ -Trinitronaphtalin in relativ geringer Menge entsteht.

Beilstein und Kuhlberg geben an (Lieb. Ann. 169, 99), dass man dieses Tetranitronaphtalin mit der grössten Leichtigkeit darstellen könne, wenn man ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure in grösserer Menge und lange andauernd auf das  $\alpha$ -Dinitronaphtalin einwirken lasse.

Ich habe nach den Angaben der letzteren diesen Körper darzustellen versucht, bin aber dabei zu anderen Resultaten gekommen.

Wird  $\alpha$ -Dinitronaphtalin (Schmp.  $212^{\circ}$ ) (zweckmässig nach den Angaben von Beilstein und Kurbatow, Lieb. Ann. 202, 219, dargestellt) mit einem grossen Ueberschuss rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure, wie es Beilstein und Kuhlberg l. c. angeben, mehrere Stunden im Sieden erhalten; dann mit Wasser ausgefällt und das gefällte Product mit Eisessig behandelt, so erhält man allerdings in guter Ausbeute ein sehr schwer lösliches Product, das die Zusammensetzung eines Tetranitronaphtalins zeigt.

Eingehendere Untersuchung zeigt aber, dass hier nicht das bei  $259^{\circ}$  schmelzende Tetranitronaphtalin von de Aguiar vorliegt, sondern im Wesentlichen ein Gemenge zweier bis jetzt noch nicht bekannter Tetranitronaphtaline, welche ich vorläufig als  $\gamma$ - und  $\delta$ -Verbindung bezeichnen will.

Die Isolirung beider Körper bot anfangs Schwierigkeiten. Das Gemenge ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether,

Benzol, Chloroform nur wenig löslich. Durch Auskochen mit diesen Flüssigkeiten wurde wohl ein Gehalt an leichter löslichen, gefärbten Verunreinigungen entfernt, aber eine Trennung des schwer löslichen Gemisches nicht erreicht. Eine solche lässt sich aber leicht mit Hilfe von Aceton durchführen, in welchem der eine Bestandtheil schon leicht in der Kälte, noch leichter beim Erwärmen löslich ist, während der andere, selbst bei Anwendung höherer Temperatur, sich hierin nur wenig löst.

Es hat sich bald gezeigt, dass die Herstellung der fraglichen Verbindungen nicht nur beim Kochen mit den höchst concentrirten Säuren gelingt. Man kann wenigstens die Concentration der Salpetersäure, innerhalb ziemlich weiter Grenzen spec. Gew. 1.45—1.52 abändern. Als Schwefelsäure diente bei meinen Versuchen eine solche vom spec. Gew. 1.88. Es ist zweckmässig, einen grossen Ueberschuss der Säuren zu nehmen. Die Reaction tritt nach meinen Erfahrungen schon bei gelindem Erwärmen ein und verläuft dann oft ziemlich stürmisch, sodass es nöthig ist, um Ueberschäumen zu vermeiden, in geräumigen Gefässen zu arbeiten. Die Reaction findet übrigens auch statt mit etwa gleicher Ausbeute, wenn man das  $\alpha$ -Dinitronaphtalin mit dem Säuregemenge  $\text{HNO}_3$  s. G. 1.52,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s. G. 1.88 sehr lange (14 Tage) bei niederer Temperatur (sie kam bei einem Versuch nicht über  $0^\circ$ ) stehen lässt.

Zweckmässig werden auf 1 Theil  $\alpha$ -Dinitronaphtalin mindestens 10 Theile des Säuregemisches angewandt. Es wurden im 3 L-Kolben 100 g  $\alpha$ -Dinitronaphtalin langsam zu dem Säuregemisch zugefügt, wobei, wenn die Reaction nicht sofort eintrat, vorsichtig bis zum Beginn der Reaction erwärmt und schliesslich mit der Weiterverarbeitung gewartet wurde, bis keine rothen Dämpfe mehr auftraten.

Anfangs löst sich beim Erwärmen das  $\alpha$ -Dinitronaphtalin, später findet Abscheidung von farblosen Nadeln statt. Das Reactionsproduct wird in Eiswasser gegossen und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  wird der Niederschlag mit Aceton übergossen, das sich dabei rasch dunkel färbt, einige Zeit damit, am besten unter öfterem Umschütteln, in Berührung gelassen, abfiltrirt und mit Aceton ausgewaschen, bis die Lösung farblos abläuft. Auf dem Filter bleibt das als  $\delta$ -Tetranitronaphtalin bezeichnete Product, während das  $\gamma$ -Tetranitronaphtalin in Lösung geht.

#### $\gamma$ -Tetranitronaphtalin, Schmp. 194—195°.

Die wie oben beschrieben erhaltene Acetonlösung wird zweckmässig zuerst mit Thierkohle behandelt und dann nach dem Einengen langsam verdunstet. Es scheiden sich hellgelbe, glänzende, schön ausgebildete Tetraëder mit abgestumpften Ecken ab, welche bei 194—195° schmelzen.

Die Analyse zeigt, dass ein 4fach nitrirtes Naphtalin vorliegt.

Analyse: Ber. Proc.: C 38.96, H 1.30, N 18.18.

Gef. » » 38.98, » 1.46, » 18.13.

Die Substanz löst sich nur schwierig in Aethyl- und Methylalkohol, Chloroform und Eisessig, dagegen leicht in Aceton. Auch von concentrirter Salpetersäure wird sie leicht gelöst und aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ausgefällt. Auf diese Weise kann die Substanz bequem von etwaigen färbenden Verunreinigungen befreit werden. Auch in heisser concentrirter Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich. Mit Alkalien färbt sich der Körper allmählich in der Kälte, rascher beim Erwärmen, offenbar unter Bildung von phenolartigen Producten, roth.

#### δ-Tetranitronaphtalin.

Der von Aceton nicht gelöste Antheil des Nitroproductes bildet eine weisse, sandartige, krystallinische Masse, welche in den genannten organischen Lösungsmitteln kaum löslich ist. Nur aus siedendem Aethylbenzoat und aus heisser concentrirter Salpetersäure 1.52 spec. Gew. liess sich die Verbindung umkrystallisiren. Man erhält sie dann aus ersterem Lösungsmittel in feinen Nadeln, aus letzterem in derben glasglänzenden Prismen, welche bei etwa 270° sich unter Bräunung zu zersetzen beginnen, aber selbst bei 310° noch nicht geschmolzen sind. Die Analyse stimmt auf ein Tetranitronaphtalin.

Analyse: Ber. Proc.: C 38.96, H 1.30, N 18.18.

Gef. » » 39.24, » 1.46, » 18.34 (aus HNO<sub>3</sub> kryst.).

» » » 39.23, » 1.47 (aus Aethylbenzoat kryst.).

Das in vorbeschriebener Weise erhaltene Gemenge der zwei neuen Tetranitronaphtaline beträgt etwa 70 pCt. des angewandten α-Dinitronaphtalins und besteht aus etwa gleichen Theilen des γ- und δ-Productes.

Ausser diesen Verbindungen (und einer Anzahl in Alkohol leicht löslicher naphtholartiger Verbindungen) bildet sich bei der Nitrirung eine beträchtliche Menge von Dinitrophtalsäure. Dieselbe scheidet sich nach dem Concentriren der sauren Mutterlaugen nach Eindampfen beim Erkalten in farblosen Nadeln ab, wobei oft die ganze Mutterlauge zu einem Krystallbrei erstarrt.

Die Säure, welche sich leicht in Wasser, Alkohol, Aceton und Aether löst, lässt sich durch Ausfällen mittels Ligroin aus der ätherischen Lösung reinigen.

Man erhält so glänzende, farblose Nadeln, welche beim Lagern an der Luft rasch den Glanz verlieren. Sie schmelzen bei 201—202°.

Analyse: Ber. für Dinitrophtalsäure:

Proc.: C 37.50, H 1.56, N 10.94.

Gef. » » 37.73, » 1.83, » 11.27.

Die Säure ist identisch mit der von Merz und Weith (diese Berichte 15, 2708) aus  $\alpha$ -Bromtetranitronaphtalin gewonnenen *p*-Dinitrophthalsäure. Barytsalz und Bleisalz sind in Wasser unlöslich, letzteres explodirt heftig beim Erhitzen im Reagensglase.

Bei den sehr zahlreichen, zur Herstellung der beiden Tetranitronaphtaline unternommenen Versuchen wurde zuweilen eine Verbindung erhalten, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden konnte und daraus in gelben Nadeln krystallisirt. Der Körper schmolz bei 200°, gab bei der Analyse 38.23 pCt. (38.08 pCt.) C, 1.96 pCt. H und 15.99 N. Die Verbindung ist in Alkali mit gelber Farbe löslich. Zur Aufklärung der Natur derselben bedarf es noch weiterer Untersuchung.

Die vorstehenden Resultate gaben Veranlassung, auch das  $\beta$ -Dinitronaphtalin nochmals höher zu nitriren.

De Aguiar hat durch 8 stündiges Kochen des  $\beta$ -Dinitronaphtalins mit der 15fachen Menge rauchender  $\text{HNO}_3$  spec. Gew. 1.45, das bei 200° schmelzende  $\beta$ -Tetranitronaphtalin als Nebenproduct bei der Darstellung von  $\beta$ -Trinitronaphtalin oder auch beim Erhitzen von Trinitronaphtalin mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr erhalten.

Bei einer Wiederholung dieser Versuche konnte ich diese Angabe bestätigen. Die Ausbeute war aber bei diesem Verfahren nur eine geringe. Dagegen wurde bei Anwendung concentrirterer Salpetersäure s. G. 1.52 und Schwefelsäure s. G. 1.88 in der Kälte ein weit besseres Resultat erzielt. Aus 20 g  $\beta$ -Dinitronaphtalin wurden auf diese Weise 13 g rohen  $\beta$ -Tetranitronaphtalins erhalten, das 11–12 g reinen Products (Schmp. 203°) ergab.

Es entsteht also hier im Wesentlichen nur ein Tetranitroproduct neben einer beträchtlichen Menge von Dinitrophthalsäure, die sich in der von dem rohen Tetranitronaphtalin abfiltrirten sauren wässrigen Lösung findet und daraus leicht durch Eindampfen isolirt werden kann.

Die Untersuchung zeigte, dass hier reine *m*-Dinitrophthalsäure (Schmp. 226°) vorliegt.

Analyse: Ber. Proc.: N 10.94.

Gef. \* \* 11.06.

Die Säure wurde zur sicheren Identificirung durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung in den Aethyläther übergeführt. Dabei entsteht glatt der schon von Beilstein und Kurbatow (Lieb. Ann. 202, 227) beschriebene, bei 187° C. schmelzende Monoäthyläther.

Es wurde versucht, auch die obengenannte *p*-Dinitrophthalsäure in gleicher Weise zu ätherificiren, um sie besser zu charakterisiren, resp. in einem Gemenge beider Säuren erkennen zu können, aber trotz mannigfacher Abänderung der Versuche ohne Erfolg. Die Säure bleibt beim Einleiten von Salzsäure in ihre alkoholische Lösung un-

verändert, eine Thatsache, welche gestattet, sie leicht von der *m*-Säure zu trennen. Das beschriebene Verhalten beider Säuren steht im Einklang mit der von Victor Meyer und Sudborough (diese Berichte 27, 1580), betreffend Esterbildung aromatischer Säuren, angegebenen Hypothese.

Mit beiden Tetranitronaphtalinen aus dem  $\alpha$ -Dinitronaphtalin sind einige Reductionsversuche ausgeführt worden.

Beide lassen sich leicht reduciren.

So lässt sich das Jodhydrat des  $\gamma$ -Naphtyltetramins leicht erhalten, wenn man das bei 194° schmelzende Tetranitronaphtalin fein zerrieben (1 g) mit Jodphosphor (ca. 20 g) zusammenbringt und mit Wasser (15 g) übergiesst. Es tritt heftige Reaction ein, nach deren Beendigung die Lösung durch Asbest abgesaugt wird. Aus dem Filtrat scheiden sich schwach gelb gefärbte Krystallblättchen eines jodwasserstoffsäuren Salzes ab, das, einmal trocken, sich an trockner Luft lange unverändert erhält, feucht sich aber rasch zersetzt und zumal beim Lösen in Wasser sofort oxydirt wird, indem die Lösung eine prächtig violette Färbung annimmt.

Auf Zusatz von Alkalien oder kohlensauren Alkalien zur Lösung werden gefärbte Niederschläge erhalten, aus denen es bis jetzt nicht gelang, eine einheitliche Substanz zu isoliren.

Ein ganz analoges Verhalten zeigt das  $\delta$ -Tetranitronaphtalin.

Auch hier gelingt es in vorbeschriebener Weise leicht, ein jodwasserstoffsäures Salz eines offenbar 4fach-amidirten Naphtalins zu erhalten.

Es war möglich, die Krystalle dieses Salzes aus wenig Wasser umzukrystallisiren und so dasselbe in gut ausgebildeten, stahlglänzenden Krystallen zu erhalten. Aber auch hier gelang es nicht, die entsprechende Base zu isoliren. Schon das Salz wird beim Lösen in Wasser rasch zersetzt, indem es letzterem eine prächtige, intensiv blaue Farbe ertheilt. Eisenchlorid befördert die Farbbildung, die auch in sehr grosser Verdünnung noch erscheint. Auf Zusatz von Alkalien oder Alkalicarbonaten entstehen unlösliche, gefärbte, bis jetzt nicht charakterisierbare Producte.

Es sind zahlreiche Versuche ausgeführt worden, eine partielle Reduction der Tetranitrokörper zu erreichen z. B. mit Hilfe von Schwefelammonium, berechneten Mengen von Zinnchlorür, alkoholischem Ammoniak unter den verschiedensten Bedingungen. Es wurden aber stets unerquickliche, durch Wasser in braunen Flocken fällbare Substanzen erhalten. Dagegen gelang eine theilweise Eliminirung der Nitrogruppen mit Hilfe von Natriumalkoholat.

Lobry de Bruyn hat in einer interessanten Arbeit (diese Berichte 26, 267; Rec. trav. chim. 2, 236, 9, 211) gezeigt, dass in Nitro-

verbindungen durch Einwirkung von Natriummethylat und -äthylat eine Nitrogruppe leicht durch Oxymethyl(äthyl) ersetzt werden kann. Dabei wurde festgestellt, dass sich *o*- und *p*-Dinitroverbindungen verhältnissmässig glatt umsetzen, während die Reaction bei den Meta-verbindungen meist versagt.

Ich habe zunächst bei den zwei neuen Tetranitronaphtalinen die Einwirkung der Alkoholate geprüft.

Fein zertheiltes, durch Wasser aus einer Lösung in concentrirter Salpetersäure gefälltes und gut ausgewaschenes  $\gamma$ -Tetranitronaphtalin (10 g), wurde mit Methylalkohol  $\frac{1}{2}$  L. übergossen und allmählich mit 1 g Natrium in Methylalkohol versetzt. Es tritt Rothfärbung der Flüssigkeit und Lösung ein, aus der sich allmählich, zumal bei längerem Digeriren bei 50° feine Nadeln absetzen. Diese bestehen aus fast reinem

$\gamma$ -Trinitronaphtoläther, Schmp. 186°.

Beim Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure scheidet sich noch eine grössere Menge des Körpers als flockiger, gelber Niederschlag ab, der zur Reinigung zunächst durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure gelöst wird und nach der Fällung mit Wasser aus Aceton unter Anwendung von etwas Thierkohle umkrystallisirt wird.

Im reinen Zustande bildet der Körper goldgelbe Nadeln, welche in Alkohol, Eisessig und namentlich Aceton leicht löslich sind und aus diesen Lösungen mit Ligroin gefällt werden können.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_4(NO_2)_3OCH_3$ .

Proc.: C 45.05, H 2.39.

Gef. » » 45.14, » 2.87.

Unter ähnlichen Bedingungen setzt sich die  $\delta$ -Tetranitroverbindung mit Natriummethylat um.

Man erhält durch Ausfällen der entsprechenden Lösung in alkohol. Natriummethylat gelbe Flocken, welche aus Eisessig in gelben, bei 191° schmelzenden Nadeln des  $\delta$ -Trinitronaphtolmethyläthers krystallisiren..

Analyse: Ber. Proc.: C 45.05, H 2.39, N 14.33.

Gef. » » 45.28, » 2.65, » 14.70.

In Ansehen und Verhalten gleicht die Substanz dem vorbeschriebenen Product.

Versuche, aus dem durch die Untersuchungen von Lautemann und de Aguiar (Zeitschr. f. Chem. 1865, 365) bekannt gewordenen  $\beta$ -Tetranitronaphtalin einen analogen Aether mit Hülfe von Natriummethylat darzustellen, haben vorläufig zu keinem Resultat geführt.

Einigen Aufschluss über die Constitution der vorbeschriebenen Verbindungen haben einige Oxydationsversuche ergeben.

Ich gebe zunächst kurz das experimentelle Material.

Oxydation von  $\gamma$ -Tetranitronaphtalin (194° Schmp.)

## a) Oxydation mit verdünnter Salpetersäure spec. Gew. 1.18.

Wird die Verbindung mit der 10fachen Menge verdünnter Salpetersäure spec. Gew. 1.18 im zugeschmolzenen Rohre etwa 8 Stunden auf 150° erhitzt, so erhält man eine klare Lösung, welche auch beim Verdünnen mit Wasser nur geringe Mengen des unveränderten Ausgangsproductes abscheidet. Man verdunstet das Filtrat zur Trockne, kocht den Rückstand zur Entfernung von etwas Pikrinsäure mit Benzol aus, nimmt in Aether auf und fällt mit Ligroin.

Eine Wiederholung dieser Operation liefert die entstandene Säure in farblosen, bei 201° schmelzenden Nadeln. Sie ist identisch mit der *p*-Dinitrophthalsäure.

Analyse: Ber. Proc.: N 10.94.

Gef. » » 11.43.

Abgesehen von der erwähnten Bildung geringer Mengen von Pikrinsäure verläuft die Oxydation in glatter Weise, ohne sonstige Nebenproducte.

In analoger Weise wurde der aus dem  $\gamma$ -Tetranitronaphtalin erhaltene  $\gamma$ -Trinitronaphtoläther mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Zur vollständigen Zersetzung war ein 8stündiges Erhitzen auf mindestens 160° nothwendig. Das entstandene Product wurde in gleicher Weise wie vorbeschrieben verarbeitet. Man erhielt neben wenig Pikrinsäure, die durch Benzol ausgezogen und als Kaliumsalz identificirt wurde, eine wasserlösliche Säure, welche zunächst in das Baryumsalz übergeführt wurde. Nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure wurde in Aether aufgenommen und mit Ligroin gefällt.

Die so rein erhaltene Säure schmilzt bei 226° und ist identisch mit der *m*-Dinitrophthalsäure.

Sie lässt sich leicht und glatt in den oben beschriebenen Monoäthyläther, Schmelzpunkt 187°, überführen.

Analyse: Ber. für das Barytsalz Proc. Ba 35.

Gef. » » 34.5.

Es war erwünscht, vorstehende Oxydationsresultate unter Anwendung eines Oxydationsmittels zu controliren, bei welchem jede gleichzeitige Nitrirwirkung, wie sie etwa einer selbst verdünnten Salpetersäure zugeschrieben werden kann, ausgeschlossen ist.

Nach zahlreichen Versuchen mit Kaliumpermanganat und mit Chromsäure, welche kein günstiges Resultat ergaben, gelang

b) die Oxydation des  $\gamma$ -Tetranitronaphtalins mit Hilfe von Natriumsuperoxyd. 5 g des fein zertheilten Nitroproductes wurden in 1 L Wasser suspendirt und unter Umrühren 10 g gepulvertes Natriumsuperoxyd zugesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelroth. Man kocht, bis Alles in Lösung gegangen ist, lässt er-

kalten und säuert mit Salzsäure an, filtrirt von etwas unzersetztem Product ab und dampft zur Trockne ein. Nachdem der Rückstand mit Benzol ausgekocht ist, wird mit Aether extrahirt, der Rückstand der ätherischen Lösung in Wasser gelöst und mit Baryumacetat erhitzt. Aus dem Barytsalz wurde wiederum die Säure isolirt.

Beim Behandeln der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure gelang es nicht, ein ätherificirtes Product zu erhalten.

Nach nochmaliger Ueberführung in das Barytsalz, Auskochen desselben mit Wasser, nochmaliger Abscheidung der Säure, Lösung derselben in Aether und Fällung mit Ligroin wurde die Säure rein erhalten.

Glänzende, beim Liegen an der Luft matt werdende farblose Nadeln vom Schmp.  $202^{\circ}$ . Sie ist identisch mit der *p*-Dinitrophthalsäure, welche auch bei der Oxydation des Tetranitrokörpers mit verdünnter Salpetersäure gebildet wurde.

Der entsprechende  $\gamma$ -Trinitronaphtoläther wurde durch Natrium-superoxyd unter den angegebenen Bedingungen nicht merklich oxydirt. Weder in der Kälte, noch beim Erhitzen mit wässrigen Lösungen von Natrium-superoxyd gelang es bis jetzt, die Substanz in eine Säure überzuführen. Der Aether wurde in der Kälte durch die alkalische Flüssigkeit nicht aufgenommen, in der Wärme theilweise gelöst, aber beim Ausäuern der Lösung grösstentheils unverändert wieder abgeschieden. Es wurde indess auch bei dieser Substanz eine Oxydation schliesslich erreicht durch Anwendung von Chromsäure und Essigsäure (90 pCt.).

1 g des Aethers wurde in 30 ccm Essigsäure heiss gelöst und allmählich Chromsäureanhydrid zugesetzt. Nach längerem Erhitzen, bis auf Verdünnen mit Wasser keine Flocken des Ausgangsmaterials mehr gefällt werden, wird die verdünnte und erkaltete Lösung mit Aether ausgeschüttelt, die Rückstände der ätherischen Lösung bis zur Entfernung der Essigsäure bei  $100^{\circ}$  erhitzt, mit Wasser aufgenommen, nochmals mit Aether ausgeschüttelt und mit Ligroin gefällt. Man erhielt ein bei  $224^{\circ}$  schmelzendes Product, das durch Ueberführung in den Monoäthyläther Schmelzpunkt  $187^{\circ}$  leicht als *m*-Dinitrophthalsäure erkannt wurde.

Für die Natur des wesentlichsten Oxydationsproductes ist es also gleichgültig, welches der zur Oxydation tauglichen Oxydationsmittel angewandt wird. Das  $\gamma$ -Tetranitronaphtalin liefert bei der Oxydation die *p*-Dinitrophthalsäure, der  $\gamma$ -Trinitronaphtoläther die *m*-Dinitrophthalsäure.

#### Oxydation des $\delta$ -Tetranitronaphtalins.

Die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht selbst bei sehr hoher Temperatur nur sehr langsam vor sich. Es wurde aus salpetersaurer Lösung ausgefällte, also fein vertheilte Substanz (2 g) in

zugeschmolzener Röhre mit 20 g Salpetersäure 1.18 spec. Gew. 12 Stunden bei 170–180° erhitzt. Dadurch wird etwa die Hälfte der angewandten Menge in eine wasserlösliche Substanz umgewandelt. Diese wurde nach dem Trocknen mit Benzol extrahirt. In Lösung geht ausser Pikrinsäure eine sehr geringe Quantität einer bei 202° schmelzenden Substanz (*p*-Dinitrophthalsäure?) und eine bei 178–179° schmelzende Säure, deren Analyse auf eine Dinitrobenzoesäure stimmt.

Analyse: Ber. für  $C_7H_4N_2O_6$ .

Proc.: C 39.61, H 1.89, N 13.21.

Gef. » » 39.94, » 2.05, » 13.35

In der Litteratur sind zwei bei dieser Temperatur schmelzende Dinitrobenzoesäuren verzeichnet; 1. *m*-Dinitrobenzoesäure Schmelzpunkt 179° und 2. *p*-Dinitrobenzoesäure Schmelzpunkt 177°. Es wurde bei den Versuchen so wenig des Körpers erhalten, dass eine bestimmte Identificirung mit einer dieser so nahe verwandten Säuren nicht wohl möglich war, aber die folgenden Versuche machen es sehr wahrscheinlich, dass die *p*-Säure vorliegt.

Das  $\delta$ -Tetranitronaphtalin lässt sich auch mit Natriumsuperoxyd in der für die *p*-Verbindung vorstehend angegebenen Weise oxydiren.

Die dabei gebildete wasserlösliche Säure wird durch Ueberführung in das Barytsalz und darauf nach Abscheidung der Säure durch Lösen derselben in Aether und Fällen mit Ligroin gereinigt. Dabei entsteht *p*-Dinitrophthalsäure (Schmp. 202°) und zwar, wie es scheint, als alleiniges Oxydationsproduct, sodass die Reindarstellung sehr leicht gelingt.

Der entsprechende  $\delta$ -Trinitronaphtolmethyläther (Schmp. 191°) lässt sich leichter, wie das  $\delta$ -Tetranitronaphtalin, mit verdünnter Salpetersäure oxydiren. Dabei wird ebenfalls diese *p*-Dinitrophthalsäure (Schmp. 202°) erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_8H_4N_2O_6$ .

Proc.: N 10.94.

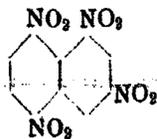
Gef. » » 11.55.

Die Oxydation des  $\beta$ -Tetranitronaphtalins mit verdünnter Salpetersäure in einer der vorbeschriebenen analogen Weise ergab leicht zu isolirende *m*-Dinitrophthalsäure als wesentlichstes Product neben geringen Mengen von Pikrinsäure.

Die vorstehenden Versuchsergebnisse geben Anhaltspunkte für die Ermittlung der Constitution der genannten Verbindungen. Die Oxydation des  $\gamma$ -Tetranitronaphtalins (Schmp. 194°) zu einer *p*-Dinitrophthalsäure lehrt zunächst, dass in dieser Verbindung die Nitrogruppen gleichmässig auf beide Hälften des Naphtalinrings vertheilt sind und dass zwei derselben in der *p*-Stellung zu einander stehen. Wird eine der 4 Nitrogruppen durch Oxymethyl ersetzt und wieder oxy-

dirt, so bildet sich nunmehr die *m*-Dinitroptalsäure, d. h. im Einklang mit den Angaben von Lobry de Bruyn wird eine der in *p*-Stellung zu einander befindlichen Nitrogruppen zunächst durch Oxy-methyl substituiert. Dadurch wird die vorher beständigere Hälfte durch die Oxydation leichter angreifbar und es wird nunmehr der vorher intakt gebliebene Ring aboxydirt. Das Resultat ist jetzt eine *m*-Dinitroptalsäure d. h. in dem bei der Oxydation des  $\gamma$ -Tetranitronaphtalins wegoxydirten Ring befinden sich die Nitrogruppen in der *m*-Stellung.

Hiernach kann diesem Tetranitronaphtalin nur die Constitution 1:3:5:8

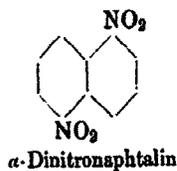


zukommen.

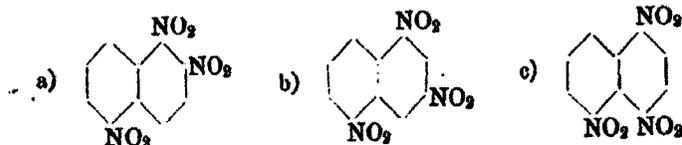
Das  $\delta$ -Tetranitronaphtalin lässt sich zu einer *p*-Dinitroptalsäure oxydiren. Dieselbe Säure entsteht, wenn der durch Ersatz einer Nitrogruppe entstehende  $\delta$ -Trinitrooxymethyläther des Naphtalins oxydirt wird, wenigstens, wenn bei der Oxydation der die beiden Nitrogruppen enthaltende Kern intakt bleibt. Die Verbindung ist wie die vorgepaunte erhalten durch Nitriren des  $\alpha$ -Dinitronaphtalins, dem nach Atterberg (diese Berichte 9, 1188) die Constitution ( $\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:5$ ) zukommt. Danach ist zunächst die Stellung von 3 Nitrogruppen (als 1:4:5) bekannt. Bezüglich der Stellung der 4ten Nitrogruppe geben die folgenden Resultate Aufschluss.

Die Untersuchung ist auf die aus dem  $\alpha$ -Dinitronaphtalin sich ableitenden Trinitronaphtaline ausgedehnt worden.

Der Theorie nach lässt sich erwarten, dass durch Nitrirung von  $\alpha$ -Dinitronaphtalin (1:5) drei verschiedene Trinitronaphtaline entstehen, wie ein Blick auf die nachstehenden Formelbilder lehrt. Aus



können sich bilden:



Bis jetzt sind nur zwei derselben in reinem Zustand bekannt geworden, von denen das  $\alpha$ -Product (Schmp. 122°) zuerst von de Aguiar<sup>1)</sup>, das  $\gamma$ -Product (Schmp. 154°) von Beilstein und Kuhlberg<sup>2)</sup> dargestellt worden ist.

De Aguiar erwähnt (l. c. S. 902), dass das erstere in verschiedenen Krystallformen und von wechselndem Schmelzpunkt erhalten wird. Beilstein und Kuhlberg sprechen l. c. schon von einem  $\delta$ -Trinitronaphtalin Schmp. 101°, das aber in reinem Zustand nicht isolirt werden konnte. Ich habe diese Arbeiten wiederholt. Es ist mir gelungen, das dritte noch nicht genauer charakterisirte Trinitronaphtalin in etwas grösserer Menge zu erhalten.

Dieses  $\delta$ -Trinitronaphtalin entsteht neben dem  $\alpha$ -Trinitronaphtalin, von welchem es nur schwer zu trennen ist. Erst durch Anwendung von sehr verdünntem Alkohol (70procentig), in welchem der neue Körper leichter löslich ist, als das  $\alpha$ -Product, gelang es, ihn zu isoliren.

Er bildet sich in etwa gleicher Menge neben dem  $\alpha$ -Körper, wenn man das  $\alpha$ -Dinitronaphtalin mit der 40fachen Menge einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1.42 solange auf 110° erhitzt, bis sich aus der Säure unverändertes  $\alpha$ -Dinitronaphtalin nicht mehr abscheidet.

Im reinen Zustand schmilzt er bei 112—113° C. Er krystallisirt aus Alkohol in feinen farblosen, meist baumförmig verästelten Krystallnadeln.

Ueber das Resultat eines näheren Studiums der Verbindung soll später berichtet werden.

Hier sollen vorläufig nur die Erfahrungen mitgetheilt werden, welche einstweilen über die Constitution der genannten Verbindungen Aufschluss geben. Zunächst ist das  $\gamma$ -Trinitronaphtalin Schmp. 154° C der Oxydation unterworfen worden. 1) durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure im Rohr, wobei ziemlich glatt die  $p$ -Dinitrophtalsäure ( $\text{NO}_2 : \text{CO}_2\text{H} . \text{CO}_2\text{H} . \text{NO}_2$  1.2.3.4) entsteht und 2) durch Behandeln mit Natriumsuperoxyd. Im letzteren Falle entsteht eine Mononitrophtalsäure, Schmp. 218°, welche identisch ist mit der  $o$ -Nitrophtalsäure ( $\text{NO}_2 . \text{CO}_2 . \text{CO}_2$  1.2.3) von Marignac (Lieb. Ann. 38, 7).

Hieraus ergibt sich, dass in dem bei 154° schmelzenden Trinitronaphtalin die Nitrogruppen die Stellung 1:4:5 einnehmen. Wird diese Verbindung mittels eines Gemenges von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure weiter nitrirt, so entsteht ein Gemenge von  $\gamma$ - und  $\delta$ -Tetranitronaphtalin und zwar bilden sich diese beiden Körper stets zu etwa gleichen Theilen, auch wenn die Mengen der angewandten Nitrirsäure verschieden gewählt werden. Es werden dabei etwa 60 pCt. des angewandten Trinitronaphtalins in Form der Tetranitroverbindungen erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 5, 373. <sup>2)</sup> Diese Berichte 6, 647 u. Lieb. Ann. 169, 94.

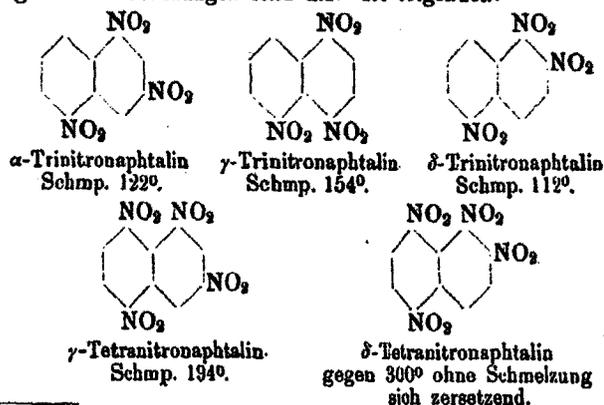
Der Rest wird zu nitrierten Phtalsäuren oxydirt. Das bei 123° schmelzende Trinitronaphthalin liefert, in gleicher Weise nitriert, das  $\gamma$ -Tetranitronaphthalin, Schmp. 194°. Es entsteht dabei keine Spur des  $\delta$ -Tetranitronaphthalins. Dies ist allerdings nur der Fall wenn das Trinitroproduct sehr sorgfältig gereinigt, zumal von dem leicht einem auch richtig schmelzenden Product noch beigemengten  $\delta$ -Trinitronaphthalin befreit ist<sup>1)</sup>.

Bei der Oxydation entsteht aus dem  $\alpha$ -Trinitronaphthalin bei Anwendung von Natrimsuperoxyd nur *o*-Mononitroptalsäure Schmp. 218°. Die Oxydation mit Salpetersäure ist noch nicht genügend studirt.

Das neue Trinitronaphthalin (Schmp. 112°) endlich liefert bei der Nitriung in erster Linie das  $\delta$ -Tetranitronaphthalin und, wie es scheint, noch ein weiteres noch nicht in reinem Zustand isolirtes Product, wahrscheinlich ein neues Tetranitronaphthalin.

Die vorstehenden Resultate genügen zur Aufklärung der Constitution der fraglichen Verbindungen.

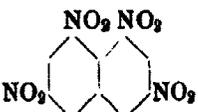
Das  $\gamma$ -Tetranitronaphthalin (Schmp. 194°) von der Constitution (1.3.5.8 s. oben) kann nur aus den Trinitronaphthalinen 1.3.5 und 1.5.8 = 1.4.5 entstehen. Da das  $\gamma$ -Trinitronaphthalin, wie vorstehend gezeigt, die Constitution 1.4.5 besitzt, so muss also dem  $\alpha$ -Trinitroproduct (Schmp. 122°) die Stellung 1.3.5 zukommen. Hiernach bleibt für das neue  $\delta$ -Trinitronaphthalin (Schmp. 112°) nur die Annahme der Stellung 1.2.5 für die Nitrogruppen übrig. Dies ist auch die einzige Annahme, aus welcher sich die Thatsache erklärt, dass sowohl aus dem bei 154° schmelzenden, als auch dem bei 112° schmelzenden Trinitronaphthalin das  $\delta$ -Tetranitronaphthalin entsteht, für welches sonach die Stellung der Nitrogruppe gleich 1.2.5.8 = 1.4.5.6 nachgewiesen ist, nachdem schon oben gezeigt war, dass 3 Nitrogruppen die Stellung 1.4.5 = 1.5.8 einnehmen. Die Formeln für die fraglichen Verbindungen sind also die folgenden:



<sup>1)</sup> Aus 3 g wurden erhalten ca. 1 g nitrierte Phtalsäuren und 1.6 g  $\gamma$ -Tetranitronaphthalin 194° und kleine Mengen nicht definirter leicht löslicher Verunreinigungen.

Noch einige Worte über das  $\beta$ -Tetranitronaphtalin. Dasselbe entsteht, wie schon erwähnt, in guter Ausbeute aus dem  $\beta$ -Dinitronaphtalin beim Nitriren mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure im Rohr liefert es *m*-Dinitroptalsäure, also sind die Nitrogruppen in demselben ebenfalls auf beide Kerne vertheilt und für 2 Nitrogruppen die Metastellung nachgewiesen. Da dem  $\beta$ -Dinitronaphtalin nach Atterberg<sup>1)</sup> die Stellung  $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 = 1:8$  zukommt und die Verbindung 1:3.5.8. dem  $\gamma$ -Tetranitronaphtalin zukommt, so bleibt für die vorliegende Verbindung nur die Stellung 1.2.6.8 oder 1.3.6.8 übrig. Die Verbindung 1.2.6.8, welche 2 Nitrogruppen in Orthostellung enthält, sollte leicht eine Nitrogruppe gegen Methoxyl bei der Behandlung mit methylalkoholischem Kali nach der Regel von Lobry de Bruyn austauschen, während Verbindungen mit den Nitrogruppen in Metastellung dies in der Regel nicht thun. Da es mir trotz mehrfacher Versuche nicht gelang, eine Methoxygruppe an Stelle der Nitrogruppe einzuführen, so ist mir die Annahme am wahrscheinlichsten, dass dem

$\beta$ -Tetranitronaphtalin die Formel  zukommt.

Ich hoffe, bald weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand machen zu können.

Hrn. Dr. Lenze bin ich für eifrige Unterstützung bei der vorstehenden Untersuchung zu bestem Dank verpflichtet.

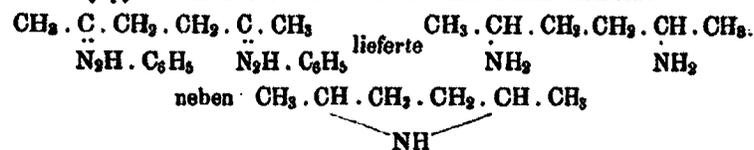
### 81. Heinrich Günter und Julius Tafel:

#### Isomere 2,5-Diaminohexane.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Vor etwa 6 Jahren hat der Eine von uns<sup>2)</sup> das Diphenylhydrazon des Acetylacetons der Reduction mit Natriumamalgam und Essigsäure in alkoholischer Lösung unterworfen und dabei neben einem Dimethylpyrrolidin das erwartete 1,5-Diaminohexan erhalten:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 1732.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 1858.

Wie ein Blick auf diese Formeln zeigt, sind die im Diaminohexan mit den Aminogruppen verbundenen Kohlenstoffatome durch die Reduction asymmetrisch geworden und ausserdem nehmen diese beiden Kohlenstoffatome in dem Moleküle der Base vollkommen gleichwerthige Stellungen ein. Das Molekül ist also in dieser Beziehung analog gebaut, wie das der Weinsäure. Es war daher nicht unwahrscheinlich, dass ähnlich wie es für die Reduction des Diphenylhydrazons der Dioxyweinsäure zu Diaminobernsteinsäure<sup>1)</sup> nachgewiesen worden ist, auch die Reduction des Acetylaceton-diphenylhydrazons zu zwei isomeren Diaminohexanen führe, deren Isomerie derjenigen von racemischer Diaminobernsteinsäure und Mesodiaminobernsteinsäure, resp. von Traubensäure und Mesoweinsäure analog sei.

Das Diaminohexan war früher als eine bei 175° siedende Flüssigkeit beschrieben worden und auch erneute Versuche haben gezeigt, dass das aus Acetylaceton erhaltene Product, soweit es überhaupt die Eigenschaften eines Diamins zeigt, innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen überdestillirt, so dass es dem Siedeverhalten nach völlig als einheitlicher Körper erscheint.

Es ist uns nun aber gelungen, das Benzoylirungsproduct der Base von der Zusammensetzung  $C_8H_{14}N_2(CO.C_6H_5)_2$  in zwei Isomere zu zerlegen, von denen das Eine in Alkohol ziemlich viel leichter löslich ist und um ca. 45° niedriger schmilzt als das andere. Wir unterscheiden diese beiden Producte bis auf weiteres als  $\varphi$ - und  $\chi$ -Dibenzoyldiaminohexan<sup>2)</sup>, wobei das höher schmelzende und schwerer lösliche mit  $\varphi$  bezeichnet sei. Diese beiden Dibenzoylderivate lassen sich durch Erhitzen mit Salzsäure auf 145° spalten und liefern dabei zwei Diaminobasen, von denen jede bei erneuter Benzoylirung nur mehr ein Dibenzoylderivat liefert und zwar dasjenige, aus welchem sie abgespalten war. Wir unterscheiden daher auch diese Diaminohexane durch die Zeichen  $\varphi$  und  $\chi$ .

Die beiden Basen zeigen nun in der That sehr nahe übereinstimmende Siedepunkte. Wir fanden bei dem  $\varphi$ -Diaminohexan (entsprechend dem höher schmelzenden  $\varphi$ -Dibenzoylderivat) den Siedepunkt 175.5° unter einem Druck von 753 mm, bei dem  $\chi$ -Diaminohexan (entsprechend dem niedriger schmelzenden  $\chi$ -Dibenzoylderivat) unter 752 mm Druck den Siedepunkt 174.5—175° (Quecksilberfaden beide Male ganz im Dampf).

Wie in den Benzoylproducten unterscheiden sich die beiden Diaminohexane auch in anderen Derivaten. Soweit wir bisher consta-

<sup>1)</sup> Farohy und Tafel, diese Berichte 26, 1890.

<sup>2)</sup> Nachdem die ersten Buchstaben und das  $\omega$  des griechischen Alphabets vielfach bei rationellen Bezeichnungen verwendet sind, halte ich es für zweckmässig, zur vorläufigen Unterscheidung von Isomeren die Zeichen  $\varphi$ ,  $\chi$  und  $\psi$  zu verwenden.

tiren konnten, sind die  $\gamma$ -Derivate durchgehend leichter löslich als die  $\varphi$ -Derivate. Einigermassen genauer haben wir jedoch diese Verhältnisse nur noch bei den Chloroplatinaten untersucht.

Durch diese Resultate ist sicher festgestellt, dass das früher durch Reduction von Acetonlacton-Diphenylhydrazon erhaltene Diaminohexan aus zwei Isomeren besteht. Dafür aber, dass diese Isomerie, wie zu vermuthen, derjenigen von Traubensäure und Mesoweinsäure entspricht, kann der Beweis erst dann als erbracht gelten, wenn es gelungen ist, das Eine der Isomeren in zwei optisch active Antipoden zu spalten, während das andere sich einer solchen Spaltung unzugänglich erwiesen hat. Solche Versuche sind bis jetzt erfolglos gewesen. Sie werden ausserordentlich erschwert durch die Schwierigkeit der Beschaffung grösserer Mengen der beiden Basen. Der Weg, Acetessigester, Diacetbernsteinsäureester, Acetonlacton, Diphenylhydrazon, Reduction und Trennung der Diaminohexane von Dimethylpyrrolidin, Benzoylirung und fractionirte Krytallisation der isomeren Benzoylproducte, endlich Spaltung mit Salzsäure ist leider ein sehr weiter und beschwerlicher. Trotzdem sollen die Versuche fortgesetzt werden.

Die Structuridentität der beiden Diaminohexane kann übrigens kaum einem Zweifel unterliegen. Spricht schon die überaus grosse Uebereinstimmung in den Eigenschaften der beiden Basen für dieselbe, so lässt sie sich direct erweisen dadurch, dass beide bei der Abspaltung von Ammoniak Dimethylpyrrolidin liefern. Bei gleicher Structur ist aber für die Isomerie der beiden Diaminohexane kaum eine andere als die mehrfach erwähnte Auslegung möglich.

Wenn also in der That die beiden isomeren Diaminohexane den beiden inactiven Dioxybernsteinsäuren analog sind, so darf es wohl als ein Resultat von allgemeinerem Interesse hervorgehoben werden, dass die Siedepunkte dieser Isomeren sehr nahe übereinstimmen und dass sie ziemlich energische Behandlung, so die Destillation bei gewöhnlichem Druck, die Spaltung ihrer Benzoylderivate mit Salzsäure bei 145°, ertragen, ohne dass sich das Eine in das andere umwandelt.

Bisher ist unseres Wissens nur ein Paar derartiger Isomeren bekannt, die sich destilliren lassen: Die Aethylester der Mesoweinsäure und Traubensäure. Auch bei ihnen haben sich die Siedepunkte<sup>1)</sup> sehr nahe übereinstimmend gezeigt. Bei der völligen Verschiedenheit der chemischen Natur der beiden Versuchsobjekte, darf man das übereinstimmende Versuchsergebniss wohl verallgemeinern und den Satz aufstellen, dass zwei Stoffe, welche sich nur durch eine Iso-

<sup>1)</sup> Vergl. Anschütz, diese Berichte 21, 519. Der Traubensäureester siedet 157° unter 11.5 mm Druck, der Mesoweinsäureester bei 156° unter 14 mm Druck.

merie nach Art der Traubensäure und Mesoweinsäure unterscheiden, sehr annähernd die gleichen Siedepunkte besitzen.

Schliesslich wollen wir nicht unerwähnt lassen, dass nach der Theorie bei der Reduction des Acetylaceton-diphenylhydrazons sowohl, als auch aus den beiden Diaminohexanen, die Entstehung zweier stereoisomerer Dimethylpyrrolidine möglich ist. Wir haben diese Frage noch nicht eingehend untersucht.

#### Trennung der isomeren Diaminohexane.

Zur Bereitung der Benzoylproducte verwendet man vortheilhaft direct das bei der Trennung von Diaminohexan vom Dimethylpyrrolidin gewonnene Diaminohexan-Oxalat<sup>1)</sup>. Dasselbe wurde in 20 Th. Wasser und 1 Th. Aetznatron gelöst und in der Kälte mit 2 Th. Benzoylchlorid geschüttelt, wobei sich die Benzoylderivate krystallinisch abscheiden. Schliesslich wurde unter Schütteln Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaction zugesetzt, filtrirt und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute an trockenem Dibenzoylproduct betrug 1.3 Theile.

Diese Substanz wurde in möglichst wenig siedendem, absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die weitaus grösste Menge des  $\varphi$ -Dibenzoyldiaminohexans in weissen, verfilzten Nadeln ab, während das  $\chi$ -Dibenzoyldiaminohexan in Lösung bleibt und erst aus der stark eingeeengten Flüssigkeit beim Erkalten krystallisirt. Beide Dibenzoylderivate wurden zur weiteren Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Zur Spaltung wurden die Dibenzoylproducte mit der 10-fachen Menge concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden lang auf 145° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von Benzoesäure und wenig ungespaltenem Product abfiltrirt und die Lösung zum Syrup eingedampft. Der Syrup wurde in einem Fractionskölbchen zunächst im 150° heissen Oelbade so lange erhitzt, bis kein Wasser mehr übergieng, dann wurde überschüssiges gepulvertes Kali zugesetzt und das Oelbad bis 220° erhitzt. Das nunmehr übergehende Destillat wurde wiederum mit gepulvertem Kali und zugleich mit Aether versetzt, die ätherische Flüssigkeit von der unterstehenden alkalischen Lösung abgehoben und nochmals mit Kali getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde über Baryumoxyd destillirt, welches nur mehr sehr wenig Wasser aufnahm.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1858.

<sup>2)</sup> Bei einem andern Versuche (mit  $\varphi$ -Diaminohexan) wurde das wasserhaltige, bei der Destillation des Salzes mit Kali übergehende Oel direct mit grossen Mengen Baryumoxyd versetzt und destillirt. Dabei wurde aber eigenthümlicher Weise ein grosser Theil in Dimethylpyrrolidin verwandelt.

$\varphi$ -Diaminohexan.

Die über Baryumoxyd destillirte Base siedet unter einem Druck von 753 mm bei 175.5° (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Analyse: Ber. für  $C_6H_{16}N_2$ .

Procente: C 62.07, H 13.79.

Gef. » » 61.90, » 14.02.

Im Uebrigen zeigt das Diamin die Eigenschaften, welche früher für das direct aus Acetylaceton-diphenylhydrazon erhaltene Product angegeben wurden. Bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge liefert es ausschliesslich das bei 238° schmelzende  $\varphi$ -Dibenzoylderivat. Bei der Destillation des salzsauren Salzes entsteht Dimethylpyrrolidinhydrochlorat neben Salmiak. Auch bei der Destillation der Base über Baryt geht ein Theil derselben in Dimethylpyrrolidin über. Da die Menge des gebildeten Pyrrolidin-derivates desto grösser war, je mehr Wasser die mit Baryt destillirte Base enthielt, wird die Ammoniak abspaltende Wirkung wohl dem Barythydrat zuzuschreiben sein.

Chloroplatinat des  $\varphi$ -Diaminohexans. Das Salz fällt in gelben Kryställchen aus, wenn salzsaures Diamin und Platinchlorid in nicht gar zu verdünnter Lösung zusammengebracht werden. Es löst sich in ungefähr 147 Theilen siedenden Wassers auf und krystallisirt beim Erkalten zum grössten Theil aus. Es zersetzt sich bei etwa 230° ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{16}N_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 37.02.

Gef. » » 37.13.

Dibenzoylderivat des  $\varphi$ -Diaminohexans. Das mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte Product bildet feine weisse, verfilzte Nadeln und schmilzt bei 238° (uncorr.).

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ .

Procente: C 74.07, H 7.40, N 8.64.

Gef. » » 73.42, » 7.34, » 8.71.

Das  $\varphi$ -Dibenzoyldiaminohexan ist in etwa der 60fachen Menge siedenden Alkohols löslich, in kaltem viel schwerer. Methylalkohol, Chloroform und insbesondere Eisessig lösen die Substanz ebenfalls ziemlich leicht, von Essigester, Aceton und Benzol wird sie schwer, von Aether und Wasser fast gar nicht aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Product schon in der Kälte auf, beim starken Erhitzen färbt sich die Lösung braun, aber auf Wasserzusatz fällt der Haupttheil der Substanz unverändert wieder aus.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt das  $\varphi$ -Dibenzoylproduct gegen concentrirte Salzsäure, zunächst löst die Säure reichliche Mengen der Substanz auf, welche durch Wasser aus dieser Lösung sofort wieder gefällt werden. Wird aber die kalt bereitete concentrirt salzsaure

Lösung kurze Zeit sich selbst überlassen, so krystallisiren charakteristisch geformte Blättchen in reichlicher Menge aus. Dieselben sind salzsäurefrei, sie zeigen den gleichen Schmelzpunkt  $238^{\circ}$  wie die ursprüngliche Substanz, lösen sich aber auch nach sorgfältigem Pulvern nicht mehr in Salzsäure auf. Ebenso löst sich die Substanz schwerer oder wenigstens langsamer in kochendem Alkohol auf, als die ursprüngliche; beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt aber wieder der salzsäurelösliche Körper aus. Es scheint also letzterer innerhalb der salzsauren Lösung in eine isomere Modification übergeführt zu werden. Dieselbe Umwandlung erfährt die aus Alkohol krystallisirte Substanz beim Schmelzen, woraus sich die Uebereinstimmung der Schmelzpunkte der beiden Modificationen erklärt. Welcher Art diese Modificationen seien, darüber wissen wir heute nichts auszusagen.

Das Benzoylproduct wird von Salzsäure auch bei längerem Kochen kaum gespalten, auch 6stündiges Erhitzen auf  $140^{\circ}$  liess noch die Hälfte der Substanz unverändert, erst bei  $145^{\circ}$  tritt glatte Spaltung ein.

#### $\chi$ -Diaminohexan.

Das  $\chi$ -Diaminohexan siedet unter einem Druck von 752 mm zwischen  $174.5$  und  $175^{\circ}$  (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Analyse: Ber. für  $C_6H_{16}N_2$ .

Procents: C 62.07, H 13.79.

Gef. " " 62.16, " 14.10.

Die Base ist im Uebrigen von dem  $\varphi$ -Derivat kaum zu unterscheiden. Vermuthlich waren übrigens unserem Product kleine Mengen dieses Isomeren beigemischt, denn die vollkommene Befreiung des leichter löslichen  $\chi$ -Dibenzoylderivates vom schwerer löslichen  $\varphi$ -Derivat durch fractionirte Krystallisation dürfte kaum zu erwarten sein. Auf eine solche Beimengung deuten ja auch die Siedetemperatur der Base selbst und die Schmelztemperatur des Benzoylproductes. Dass diese Beimengung aber jedenfalls nur gering ist, erhellt daraus, dass wir aus der analysirten Base bei nochmaliger Benzoylirung direct ein Benzoylderivat erhielten, welches durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol seinen Schmelzpunkt nur ganz wenig mehr änderte.

Chloroplatinat des  $\chi$ -Diamidohexans. Das Salz ist in Wasser ziemlich viel leichter löslich, als das entsprechende  $\varphi$ -Derivat und daher wird nur eine ziemlich concentrirte Lösung der Base durch Platinchlorid sofort gefällt. Der Niederschlag löst sich in etwa 33 Theilen kochenden Wassers. Er schmilzt bei  $211^{\circ}$  unter Zersetzung.

Ber. für  $C_6H_{16}N_2PtCl_6$ .

Procents: Pt 37.02.

Gef. " " 37.19.

Dibenzoylderivat des  $\chi$ -Diaminohexans. Das aus Alkohol krystallisirte Product schmolz zwischen 193 und 198°.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ .

Procente: C 74.07, H 7.40, N 8.64.

Ber. » » 74.03, » 7.39, » 8.65.

Der Körper löst sich schon in etwa 10 Theilen siedenden Alkohols. Ueberhaupt wird die Substanz von all den beim  $\varphi$ -Derivat angegebenen Lösungsmitteln, ausser etwa Wasser, ziemlich viel leichter aufgenommen als dieses. Doch ist die Löslichkeit in Aether auch hier noch sehr gering.

Von concentrirter Salzsäure wird sowohl das aus Alkohol krystallisirte, wie das geschmolzene  $\chi$ -Benzoylproduct schon in der Kälte gelöst. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich bei längerem Stehen allerdings auch hier ein krystallinischer Niederschlag ab; derselbe unterscheidet sich aber vom ursprünglichen Producte nicht deutlich. Die beim  $\varphi$ -Derivat beobachteten zwei Modificationen konnten also hier nicht sicher nachgewiesen werden. Bezüglich der Spaltung beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure verhält sich das  $\chi$ -Dibenzoylderivat wie das  $\varphi$ -Derivat.

## 82. F. Mylius: Jodstärke und Jodcholsäure.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Vor 8 Jahren habe ich nachgewiesen<sup>1)</sup>, dass die blaue Jodstärke nicht, wie man bis dahin annahm, ein blosses Additionsproduct aus Stärke und Jod sei, sondern dass sie auch noch Jodwasserstoff oder deren Salze als integrirenden Bestandtheil enthalte. Die Substanz konnte in Analogie gestellt werden mit einer neu aufgefundenen blauen Verbindung, der Jodcholsäure, welche ausser der Gallensäure ebenfalls sowohl Jod als jodwasserstoffsaurer Salz enthält. Beide Stoffe sind durch Wasser dissociirbar; sie gehören einer noch kaum gekannten Classe blauer Farbstoffe an, für welche, wie es scheint, der Complex  $HJ(J_4)$  charakteristisch ist.

Mit der Jodstärke haben sich inzwischen eine ganze Reihe von Chemikern<sup>2)</sup> beschäftigt, welche zum Theil meine Angaben bestätigt,

<sup>1)</sup> F. Mylius, Zeitschr. f. physiol. Chem. 11, 306; diese Berichte 20, 683.

<sup>2)</sup> N. B. Stocks, Chem. News 56, 212 und 57, 183; diese Berichte 21, Ref. 479. Meinecke, Chem.-Ztg. 18, 157; diese Berichte 27, Ref. 205. F. Seyfert, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 15; diese Berichte 21, Ref. 298. Rouvier, Compt. rend. 114, 128, 749 u. 1366; diese Berichte 25, Ref. 110, 501, 724; Compt. rend. 117, 281 u. 461; diese Berichte 26, Ref. 696, 816; Compt. rend. 118, 743. C. Lonnes, Zeitschr. f. analyt. Chem. 33, 409; diese Berichte 28, Ref. 27.

zum Theil ein abweichendes Ergebniss gewonnen haben. Die citirten Arbeiten, namentlich aber eine sehr verdienstvolle Untersuchung von F. W. Küster<sup>1)</sup>, veranlassen mich jetzt, wiederum auf den Gegenstand zurückzukommen.

Bevor von der Jodstärke die Rede ist, möge es aber erlaubt sein, noch einmal die Jodcholsäure ins Auge zu fassen, über deren Zusammensetzung Küster ebenfalls eine exacte Untersuchung ausgeführt hat<sup>2)</sup>.

Für die Jodcholsäure hatte ich früher die Zusammensetzung  
 $(C_{24}H_{40}O_6)_4, J_4, HJ + nH_2O$   
 ermittelt.

Küster, welcher gleich mir auf 1 Mol. der Cholsäure 1 Atom titrirbares Jod gefunden und meine Beobachtungen vollkommen bestätigt hat, betrachtet die Substanz als eine »Krystalstrukturverbindung«, welche er ausdrücklich von einer »chemischen Verbindung« unterscheidet. Der Jodgehalt wird als »Krystaljod« betrachtet. Brieflich theilt mir Hr. Küster mit, dass er hier keineswegs eine Verbindung der Cholsäure mit freiem Jod meint, sondern dass er gleich mir eine Vereinigung des Jods mit dem Jodid annimmt.

Die folgenden Beobachtungen mögen zur Vervollständigung der älteren Versuche dienen.

#### Braune Jodcholsäure.

Bereits früher habe ich erwähnt, dass man bei den Reactionen mit der blauen Jodcholsäure öfters einer braunen krystallisirten Substanz begegnet, welche von dem ersten Product wohl zu unterscheiden ist; ich hielt sie für eine jodreichere Verbindung<sup>3)</sup>, ohne mich weiter um ihre Isolirung zu bemühen. Diese hat nach einigen jetzt angestellten Versuchen keine besonderen Schwierigkeiten.

Man bedient sich einer 66 proc. Jodzinklösung, welche die Cholsäure reichlich löst, um sie auf Zusatz von Wasser wieder ausfallen zu lassen.

0.2 g Cholsäure werden in 7 g der Jodzinklösung kalt gelöst; andererseits löst man 2 g Jod in 18 g derselben Jodzinklösung. Nachdem man die beiden Lösungen rasch mit einander vereinigt hat, erstarrt die Mischung alsbald zu einem Krystallbrei; man kann ihn mit Wasser jetzt auf 80 oder 100 ccm verdünnen. Die Substanz wird mit Hilfe des Saugfilters isolirt und mit wenig Wasser schnell gewaschen, bis das Filtrat fast farblos abläuft<sup>4)</sup>; man erhält eine

<sup>1)</sup> F. W. Küster, Ann. d. Chem. 283, 360—379.

<sup>2)</sup> F. W. Küster, Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 156—163.

<sup>3)</sup> Mylius, diese Berichte 20, 684.

<sup>4)</sup> Hierbei findet kaum eine Zersetzung der Substanz statt; ein Gehalt an freiem Jod ist durch die Darstellungsweise ausgeschlossen.

chocoladenbraune, filzige Masse, welche aus glänzenden, gelbbraunen Nadeln zusammengesetzt ist.

Die Analyse beweist, dass hier die Verbindung  $C_{24}H_{40}O_5 \cdot J_2$  vorliegt. Die Titration mit Thioanilatlösung ergab bei wiederholten Versuchen mit Proben verschiedener Darstellung zwischen 58 und 62 pCt. Jod, während die obige Formel 62.25 pCt. Jod verlangt. Zum Unterschiede von der entsprechenden blauen Jodcholsäure, welche nur halb so viel titrierbares Jod enthält, ist die Substanz frei von Zink.

Das gleiche braune Product bildet sich, wenn man in eine conc. gesättigte Lösung von Jod-Jodkalium gepulverte oder in Alkohol gelöste Cholsäure einträgt und die Mischung mit Wasser verdünnt; auch hier ist von der blauen Substanz nichts bemerkbar.

Die einfachste Herstellung der Substanz geschieht aber durch Auflösen molecularer Mengen von Cholsäure und Jod in Alkohol und Fällen der Lösung mit Wasser; die entstandene braune Krystall-Emulsion eignet sich gut zu Versuchen.

Der neue Körper reiht sich den zahlreichen lockeren Verbindungen an, welche die Cholsäure mit Wasser, den verschiedensten Alkoholen, Phenolen, Mercaptanen, Senfölen, Chlorwasserstoff etc. eingeht<sup>1)</sup>.

Die Braunfärbung ist ein Zeichen für den additiven Charakter der Verbindung; dieselbe verliert schon bei dem Trocknen Jod, aber auch nach längerem Verweilen in Luft von 100° ist die zurückbleibende Cholsäure noch gelb gefärbt. Wasser bewirkt eine augenscheinliche Dissociation, bei welcher aber keine Blaufärbung beobachtet wird; in der Wärme führt die Zersetzung zur Ausscheidung von Cholsäurekrystallen.

Die Umwandlung in die blaue Verbindung erfolgt unter dem Einfluss solcher Reagentien, welche neben der Verminderung des Jods eine Zufuhr von Jodiden bewirken; die mit Wasser aufgeschlämmte braune Substanz wird daher blau gefärbt

- 1) durch Jodwasserstoff, Jodkalium, Jodzink etc.,
- 2) durch Reductionsmittel, wie Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schweflige Säure etc.<sup>2)</sup>.

Silbernitrat giebt eine gelbliche Fällung; auf Zusatz von Jodkalium tritt intensive Blaufärbung ein<sup>3)</sup>.

Die blaue Jodcholsäure andererseits ist in die braune Substanz überführbar durch Reagentien, welche erhebliche Mengen von Jod zuführen, wie z. B. eine conc. Jod-Jodzinklösung.

<sup>1)</sup> Mylius, diese Berichte 19, 369 und 20, 1974. Auch Brom addirt sich an die Cholsäure, das Product ist aber nicht isolirbar.

<sup>2)</sup> Hier ist der Uebergang unvollständig wegen der geringen Concentration des Jodids. <sup>3)</sup> vergl. die frühere Untersuchung.

Diese Umwandlungen finden besonders vollständig statt bei Zuhilfenahme eines Lösungsmittels für die vorhandenen Krystalle.

In den beiden Verbindungen findet also leicht eine Verdrängung von Jod durch ein lösliches Jodid und von diesem durch jenes statt.

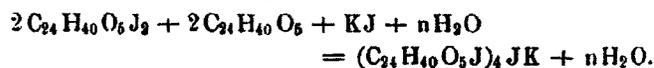
Besondere Beachtung verdient das Verhalten der conc. Jodzinklösung, welche bei einem Gehalt an Cholsäure auch durch kleine Jodmengen nicht blau gefärbt wird. Hier bildet sich immer nur das braune zinkfreie Additionsproduct. Offenbar spielt hier die wasserentziehende Wirkung des Jodzinks eine Rolle. Zur Bildung der blauen Verbindungen ist, wie ich schon früher hervorgehoben habe, die Mitwirkung des Wassers nothwendig. Sobald die Mischung mit Wasser verdünnt wird, findet die Umwandlung der braunen in die blaue Verbindung statt; die jetzt dissociirten Ionen des Jodzinks erweisen sich hier zugleich mit dem Wasser wirksam. Die Entstehung der blauen Krystalle auf Kosten der braunen Substanz lässt sich besonders gut unter dem Mikroskop beobachten.

Aehnlich dem Jodzink verhält sich auch das Jodcadmium. Die Tendenz zur Bildung blauer Verbindungen mit der Cholsäure nimmt offenbar ab mit dem Grade der Ionisation der Jodidlösungen. Während Jodwasserstoff, Jodkalium, Jodnatrium etc. mit grosser Leichtigkeit reagiren, lassen sich die blauen Verbindungen des Jodzinks und des Jodcadmiums nur noch schwierig darstellen.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass als Additionsverbindung von Cholsäure und Jod nur die braune Jodcholsäure bezeichnet werden kann, während bei der Bildung der blauen Jodcholsäure der Gehalt an Jodiden (und Wasser) charakteristisch ist.

Ohne Schwierigkeit ist auch die von Küster beobachtete Adsorption des Jods durch die Cholsäure und durch die blaue Substanz verständlich; sie rührt her von der Reaction, welche zur braunen Jodcholsäure führt.

Der Augenschein spricht übrigens dafür, dass die letztere immer das primäre Product ist, aus welchem sich erst die blaue Substanz bildet etwa im Sinne des folgenden Schema.



#### Die Jodstärke.

Bei der grossen, auch von Küster anerkannten Analogie, welche zwischen der blauen Jodcholsäure und der blauen Jodstärke besteht, ist man versucht, die durch Versuche mit jener gewonnenen Schlussfolgerungen auf diese zu übertragen. Auch für die Stärke könnte es ein braun gefärbtes Jodadditionsproduct geben, welches durch Einwirkung von Jodiden und Wasser in die blaue Jodstärke überginge.

Bereits früher habe ich angeführt, dass Stärkelösung durch Jod bei Abwesenheit von Jodiden nicht blau, sondern braun gefärbt wird. Besonders gut ist dies zu beobachten in Gegenwart von Stoffen, welche Jodwasserstoffsäure zerstören, wie Jodsäure, Chlor, Silbernitrat, Quecksilberchlorid u. s. w.

Suspendirt man auf einem Uhrglase ein wenig Stärkekleister in concentrirter Jodzinklösung und bringt eine Spur Jod hinzu, so er giebt ein Blick durch das Mikroskop, dass die gequollenen Stärkekörner rothbraun gefärbt sind; sie werden aber dunkelblau, sobald man die Mischung mit Wasser stark verdünnt. Den gleichen Versuch kann man mit concentrirter Schwefelsäure an Stelle von Jodzink anstellen. Demnach findet auch bei der Stärke da, wo die Mitwirkung des Wassers (und der Jodide) ausgeschlossen ist, eine Absorption von Jod statt, ohne dass Blaufärbung eintritt.

An der Existenz einer »braunen Jodstärke« ist also kaum zu zweifeln; es würde schwierig sein, dieselbe als chemische Verbindung zu isoliren, zumal man schon bei dem Auswaschen einen Uebergang in die blaue Substanz erwarten muss. Küster hat aber bei seinen Versuchen nicht unterlassen, die Absorption der Stärke für Jod auch unter ganz ähnlichen Bedingungen zu ermitteln, wie ich sie bei der Herstellung der braunen Jodcholsäure innegehalten habe. Er fand, dass 100 Theile Stärke aus einer concentrirten Lösung, in welcher ihr (neben Jodkalium) die zwölfwache Menge Jod zur Verfügung stand, 36.06 Theile Jod aufnehmen. Man darf wohl annehmen, dass damit der Aufnahmefähigkeit der Stärke für das Jod nahezu genügt ist.

Es sei hier wiederum erlaubt, das Stärkemolekül mit dem von mir früher angenommenen hypothetischen Ausdruck zu bezeichnen. Eine Verbindung von der Formel  $C_{24}H_{40}O_{20} + J_2$  würde 39.2 pCt. der Stärke an Jod erfordern, also einen Gehalt, welcher nur wenig höher ist als der von Küster beobachtete.

Bei meinen Versuchen zur Isolirung der blauen Jodstärke war ich von den Voraussetzungen ausgegangen, dass

1. die blaue Jodstärke der blauen Jodcholsäure analog sei, und dass
2. das Stärkemolekül nicht weniger als 24 Kohlenstoffatome enthalte.

Ich war daher bestrebt, die Concentration des Jods und ebenso die Verdünnung der Mischung nicht unnöthig gross zu wählen.

Aus Küster's Versuchen ergibt sich, dass der auf die Stärke bezogene Jodgehalt des Productes zwischen 13 und 24.3 pCt. schwankt, wenn man auf 1 g Stärke 0.32—0.65 g Jod benutzt und das Volumen der Mischung  $\frac{1}{4}$  bis 4 L beträgt.

Der von mir angenommene Werth von 19.6 pCt. titrirbarem Jod liegt innerhalb dieser Grenzen. Da die Beobachtungen es immer

wahrscheinlicher machen, dass meine beiden Voraussetzungen richtig sind, so werden sich auch die Bedingungen, welche zur einheitlichen blauen Jodstärke führen, näher definiren lassen. Dass dabei auch der Concentration des Jodids Beachtung zu schenken ist, deutet schon Küster an.

Angesichts der überzeugenden Versuchsreihen von Küster wird man nicht in Abrede stellen, dass die Jodstärke den Charakter der festen Lösung an sich trägt; aber auch die Anschauung scheint mir berechtigt zu sein, dass in den von Küster abgetrennten Präparaten Mischungen vorliegen von wenigstens zwei chemischen Verbindungen<sup>1)</sup>, deren eine der blauen, deren andere der braunen Jodcholsäure analog ist. Mit zunehmendem Jodgehalt geht die erstere vermuthlich in die letztere über. Da beide Substanzen durch Wasser dissociirbar sind, so kann den Producten mit sehr geringem Jodgehalt auch Stärke beigemischt sein.

Zu der Klasse von Verbindungen, welche sich mit Jod blau färben, gehört bekanntlich ausser der Cholsäure und der Stärke auch noch die Substanz, welche aus der Cellulose durch Schwefelsäure Chlorzink, Jodwasserstoff oder andere wasserentziehende Mittel entsteht (vielleicht auch die sogenannte amyloide Substanz des Thierkörpers). Diese Stoffe mögen wohl durch einen noch unbekanntem chemischen Zusammenhang mit einander verknüpft sein. Bei allen dreien ist die Blaufärbung durch Jod an die Mitwirkung des Wassers und der farblosen Jodionen gebunden; wird dieselbe verhindert, so absorbiren sie Jod und liefern roth oder braun gefärbte Additionsproducte, wie man sie auch wohl für die Anhydride der Cholsäure, die Cellulosen, die Dextrine und das Glycogen annehmen muss.

Beiläufig mag noch bemerkt werden, dass sich auch die starke Absorptionsfähigkeit des Filtrirpapiers für Jod am besten aus der Neigung zu chemischer Verbindung erklärt.

Man findet auch hier die Reactionen der Cholsäure oder der Stärke wieder. Ein Tropfen einer durch Jod schwach gefärbten Jodzinklösung<sup>2)</sup> giebt auf dem Papier einen intensiv rothbraunen Fleck; sobald man Wasser hinzubringt, wechselt derselbe seine Farbe langsam in Blau um; Jodzink macht ihn wiederum roth.

Charlottenburg, den 25. Februar 1895.

<sup>1)</sup> Die purpurrothe Färbung, welche man so häufig bei geringem Jodgehalt beobachtet, deutet noch auf eine dritte Verbindung von Stärke mit Jod hin.

<sup>2)</sup> Gewöhnliche Jodlösung verhält sich ebenso; das Papier enthält demnach neben Cellulose auch das stärkeähnliche Derivat derselben.

88. Georg W. A. Kahlbaum, Notiz über eine äusserst einfache Laboratoriumsschleuder.

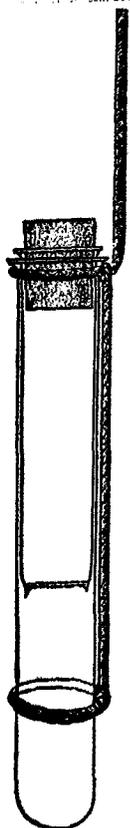
(Eingegangen am 25. Februar.)

Die zweifellos beste Reinigungsmethode der Chemie ist die Krystallisation; dieselbe leidet jedoch unter einem erheblichen Mangel, der in der Schwierigkeit einer vollständigen Trennung der Krystalle von den Mutterlauge besteht; im Besonderen solche Stoffe, deren Schmelzpunkte um  $20^{\circ}$  und darunter liegen und die sich in Folge dessen nur unter besonders günstigen Bedingungen abpressen oder auf Tonplatten trocknen lassen, leiden sehr an den haftenden Lauge. In der Grossindustrie, wie auch in besonders bevorzugten Laboratorien hat man sich seit Langem mit Anlage von Schleuder-

vorrichtungen geholfen; der allgemeinen Anwendung, speciell im chem. Laboratorium, aber steht der Preis dieser Einrichtung und die geringen Mengen, mit denen meist gearbeitet wird, entgegen. Die äusserst einfache Einrichtung, die ich in den folgenden Zeilen beschreibe, soll im Besonderen diesen Zwecken dienen.

Wie aus der Zeichnung ersichtlich, besteht der Apparat aus zwei in einandergesteckten Reagirgläsern, von dessen kürzerem, engeren und inneren der Boden abgesprengt ist; statt desselben ist ein Stückchen Platindrabtnetz, wie es bei den Linnemann'schen Kolonnen angewendet wird, angeschmolzen. Dieses Rohr wird mit dem Krystallbrei gefüllt, mit einem Kork verschlossen und in das weitere Rohr eingepasst; um dasselbe wird fest ein Bindfaden geschlungen und das Ganze kurze Zeit kräftig und schnell um die, das andere Ende des Bindfadens festhaltende Hand, geschleudert. Damit ist der ganze Apparat fertig und in Thätigkeit gesetzt. Aengstliche Gemüther können auch den Apparat in ein Thermometerfuttural stecken und dieses mit einem Netzwerk von Bindfaden umgeben, schleudern.

Zu den oben geschilderten Stoffen ist z. B. das Acetophenon zu zählen. Der heurige kalte Winter gestattet, dasselbe zwischen kalten Backsteinen und Filtrirpapier zu pressen und so von dem grössten Theil der Mutterlauge zu befreien. Die gepressten Krystalle wurden geschmolzen, nochmals erstarren und dann 24 Stunden im Exsiccator abtropfen gelassen. Im Beckmann'schen Apparat ergab sich der Erstarrungspunkt dieses schon sehr reinen



Präparates zu 19.11° für den ungeschleuderten Theil, 19.46° für den geschleuderten Theil.

Der Apparat, den jeder Praktikant sich selbst zusammenzustellen im Stande ist, kann innerhalb gewisser Grenzen, in jeder beliebigen Dimension hergestellt werden.

Basel, am 23. Februar 1895.

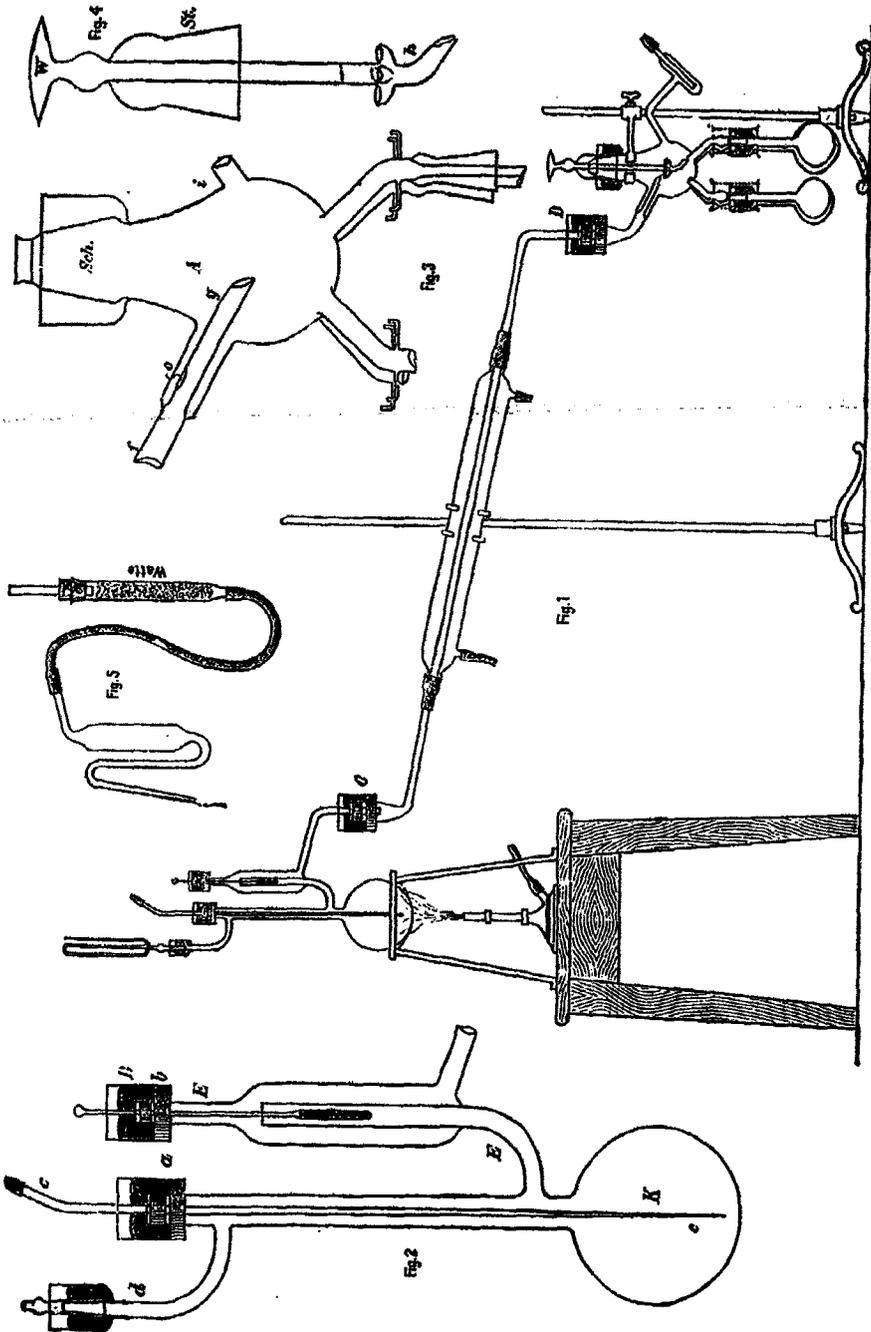
#### 84. Georg W. A. Kahlbaum: Apparat zur fractionirten Destillation bei sehr niedrigen Drucken.

(Eing. am 25. Februar).

Die mancherlei Apparate, die bisher für fractionirte Destillation bei vermindertem Druck construirt worden sind, haben sich im Allgemeinen gut bewährt. Ihrem Zweck und ihrer Anlage nach sollen sie jedoch nur mittleren Drucken, sagen wir, rund 50 mm, dienen; für sehr tiefe Drucke, sagen wir unter 3 mm, sind sie nicht geeignet. Diesem Mangel soll durch den, im Folgenden beschriebenen Apparat, der für fractionirte Destillation, unter Zuhülfenahme einer Quecksilberpumpe dienen soll, abgeholfen werden.

Es ist klar, dass, je weiter die Verdünnung getrieben wird, je grösser auch die Arbeitsleistung der Pumpe ist. Um den letzten Millimeter fortzupumpen, muss ein 760mal so grosses Quantum Gas entfernt werden, als um den Druck von 760 mm auf 759 zu vermindern; daraus geht hervor, dass erste Vorbedingung für den Apparat absolute Dichtigkeit sein muss. Vollkommen luftdichter Verschluss ist aber bequem nur unter Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit zu erreichen; dasselbe wird denn auch überall als solche verwendet, wenn möglich unter Anwendung von Schliffen. Da, wo ein Wechsel der Theile des Apparates die Anwendung von Schliffen verbietet, d. i. z. B. an der Capillare, am Thermometer, am Kühler u. s. w., wird ein Quecksilberverschluss in der Weise hergestellt, dass um den äussern Theil des zu verschliessenden Glasrohres ein Kautschukring (vergl. a b der Figur 2) gelegt wird, über den ein, aus einem abgesprengten, weiteren Glasrohr gefertigter Becher B gestülpt wird, der seinerseits mit Quecksilber angefüllt wird. Diese Verschlüsse sind einfach und halten auch unter Anwendung von Korkstopfen vollkommen dicht. An den Stellen, wo weitere Rohrstücke verwendet werden müssen, wie bei C u. D der Fig. 1, ist es gut, die inneren Wandungen der weiteren Rohre matt anzuschleifen.

Die Gesamtanordnung des Apparates ist die bekannte und aus der Zeichnung ersichtlich. Der Kolben K, Fig. 2, trägt an seinem Hals, durch den die, für ein ruhiges Kochen in der Mehrzahl der



Fälle unumgänglich nöthige Capillare c c, bis auf den Boden geführt ist, zwei seitliche Fortsätze, dessen oberer, d, das Manometer trägt, während der untere, E E, als eigentliches Siederohr dient, das ganz in Dampf befindliche Thermometer trägt und nach dem Princip des doppelten Dampfmantels construiert ist. Man kann, und ich habe das auch früher gethan, statt dieses Siederohres auch eine kleine Platin-kolonne anwenden, hierbei wird aber, was sonst Zweck, zu Mangel, indem ein Theil des Dampfes sich an den Platinnetzen condensirt, also der durchströmende Dampf einen Druck zu überwinden hat, der sich natürlich auch auf der Flüssigkeit in K geltend macht. Ueber den Einfluss der verschiedenen Siederohre auf die Reinheit des fractionirten Productes wird später noch berichtet werden. Der Capillare c, ist noch eine Trockenflasche (in der Zeichnung nicht angegeben) vorzulegen, die mit derselben durch einen dickwandigen Kautschukschlauch verbunden wird; die Klemme, die dieser trägt, dient zur Regulirung des durchgeleiteten Luftstromes; es genügt in fast allen Fällen, wenn in der Minute je eine Luftblase durch die Trockenflasche streicht. Der Luftstrom muss und kann allein an dieser Stelle beobachtet werden, da an dem unteren, mit russender Flamme äusserst fein ausgezogenen Ende der Capillare noch Mengen von Blasen in dem weiteren Theil der Capillare angesammelter Luft auch dann noch austreten, wenn die Klemme absolut geschlossen ist. Erst wenn der vollkommen zusammengesetzte Apparat auf luftdichtes Schliessen erprobt und durch abwechselndes Auspumpen und Einleiten trockener Luft vollkommen getrocknet ist, wird durch d die Flüssigkeit in K mittels eines ausgezogenen Trichters gegossen. Vor dem Abheben des Manometers wird das Quecksilber aus dem Becher entfernt, damit dasselbe nicht durch den, im Apparat immer noch herrschenden geringen Minderdruck hineingesogen werde. Diese Vorsicht des Abhebens des sperrenden Quecksilbers ist in allen Fällen beim Oeffnen des Apparats anzuwenden; am besten dient dazu die kleine in Fig. 5 gezeichnete Pipette. Das Manometer ist mit einem Doppelschliff meiner Construction <sup>1)</sup> versehen, damit dasselbe auf zwei, verschieden grosse Kolben passt.

Der wesentlichste Theil des Apparates ist der in Fig. 3 und 4 dargestellte Vorstoss. In das birnenförmige Gefäss A mündet das Rohr fg, dessen obere Wandung bei o ein Loch trägt, durch welches die aus der Capillare eintretende Luft stetsfort abgesogen wird, damit nicht ein bei g sich ansammelnder Tropfen durch Nachdrängen derselben zerstäubt wird. Auf die Schliffstelle Sch der Birne A passt der Stempel St der Fig. 4. In den Stempel ist axial ein Wirbel W

<sup>1)</sup> Vergl. Kahlbaum »Schliffe und Hähne«, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 14, 1894, 21.

eingeschmolzen, der an seinem unteren Ende bei h seitlich gebogen ist und über der Biegung 4 Näpfchen trägt, in welche bei geeigneter Stellung die aus g fallenden Tröpfchen des Destillates gelangen, um je nach der, durch Drehung veränderlichen Richtung von h in eine der 4 Vorlagen zu gelangen. Der Schliff Sch wird durch den umgeschmolzenen Becher und Quecksilber luftdicht verschlossen. Da es für gefahrlose Ausführung der Drehung nöthig ist, Schliff und Stempel zu fetten, so ist der Stempel an seinem oberen Theile verlängert und etwas einlaufen gelassen; condensirt sich, was nicht zu vermeiden, ein Theil des Dampfes in dem oberen Theil des Vorstosses, so sammelt sich die Flüssigkeit an jener Stelle an, ohne dass zu befürchten ist, dass sie von dem Fett verunreinigt in die Vorlagen gelangt. Die Vorlagen sind ebenfalls in die 4 Abläufe des Vorstosses eingeschliffen und mit Quecksilber gesperrt; es ist das vörtheilhafter, als dieselben mit Gummizapfen zu befestigen; das bei solcher Art der Befestigung stets notwendige feste Anpressen der Kolben an die Ausflussröhren des Vorstosses, ist immer gefahrdrohend, wodurch der Nutzen der Vereinfachung aufgehoben wird.

Ausflussrohre und Vorlagen tragen kleine Glashaken angeschmolzen, zum Ueberlegen von Gummibändern, damit die Kolben, wenn der Apparat luftgefüllt ist, nicht etwa herabgleiten können. Bei i trägt A noch einen Fortsatz, der zur Pumpe führt; die Construction desselben verhindert es, dass etwa Flüssigkeit, die, mit dem Pumpe und Apparat verbindenden, innen, des leichteren Ueberziehens wegen gefetteten Gummischlauch in Berührung war, in den Vorstoss oder die Vorlagen gelangt. Es ist gut, zwischen den Destillationsapparat und die Pumpe noch eine, mit Schwefelsäure oder einem andern Absorptionsmittel beschickte Schlange einzuschieben, um die Pumpe möglichst vor eindringenden Dämpfen zu schützen. Dieser Zweck wird noch in erhöhtem Maasse erreicht, wenn man die Schlange in einen Blechkasten legt und mittels Kältemischung stark kühlt. Ich habe solche Apparate, wie der oben beschriebene, seit einem Jahr zu vollkommenster Zufriedenheit in Gebrauch. Hergestellt werden sie genau nach meinen Angaben von Carl Kramer in Freiburg i/B.

Basel, 23. Februar 1895.

85. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber  
Fluoresceinäther.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Durch die Entdeckung des farblosen Fluoresceinilids<sup>1)</sup>, sowie durch dessen Ueberführung in farblose Aether des Fluoresceins<sup>2)</sup> ist die Frage nach der Constitution dieses Körpers in ein neues Stadium getreten. Wir haben schon vor einem Jahre die nach dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft einzig mögliche Erklärung für die Constitution dieser Körper gegeben, indem wir das Anilid von der alten Lactonformel des Fluoresceins ableiteten, während dessen gefärbten Abkömmlingen die von Bernthsen, Friedländer und Dehnst befürwortete Chinonformel zukommen müsse. Als wir dann vor fünf Monaten aus dem Anilid die farblosen Aether des Fluoresceins aufgefunden, musste unsere Anschauung nothwendigerweise zu einer Neuuntersuchung der Aether des Fluoresceins, welche bei Behandlung dieses Farbstoffs mittels Alkylen entstehen, führen. Wir haben daher auch am Schlusse unserer letzten Abhandlung bemerkt, dass wir den von v. Baeyer entdeckten gefärbten Diäthyläther näher untersuchen würden. Diese Versuche wurden sofort aufgenommen und führten zu einer willkommenen Bestätigung unserer Anschauungen über das Fluorescein. Wir wurden aber in der Publication eines Theils unserer Versuche durch die drei Monate später erschienene Abhandlung von R. Nietzki und Paul Schröter<sup>3)</sup>, von deren Arbeiten wir nichts wussten, überholt. Da unsere Versuche über die Aethyläther des Fluoresceins mit den Resultaten von Nietzki und Schröter im Wesentlichen übereinstimmen und auch diese genannten Forscher sich unserer Anschauung über die Constitution der beiden Classen von Fluoresceindiäthern vollkommen anschliessen, so bleibt uns nur noch übrig, unsere Erfahrungen über die Methyläther des Fluoresceins hier mitzutheilen.

Fluoresceindimethyläther (gefärbter). Fluorescein lässt sich sehr leicht in den gefärbten Dimethyläther nach gewöhnlichem Verfahren überführen. 30 g Fluorescein wurden in Methylalkohol mit 10 g Kalihydrat gemengt und durch kurzes Sieden das Kalisalz in Lösung gebracht, man gab jetzt 30 g Jodmethyl zu und kochte 6—8 Stunden am Rückflusskühler unter Quecksilberschluss. Man giebt nun zweckmässig nochmals etwas Kalihydrat (2—3 g) zu und kocht unter Zugabe von etwa 5 g Jodmethyl abermals 5—7 Stunden weiter. Unter diesen Umständen ist der Process ein beinahe quantitativer. Die Lösung wurde nun in Wasser gegossen, noch etwas Alkali zugegeben

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2236.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2790.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 44.

und filtrirt. Der hell orangefarbige Niederschlag ist dann frei von Fluoresceïn, sowie von dessen Monomethyläther. Der getrocknete Niederschlag wurde aus Essigäther umkrystallisirt und so in orange-gelben, zu Büscheln vereinigten Aggregaten gewonnen, die im reinen Zustande bei 208° schmelzen. Auch aus einem Gemenge von Benzol und Holzgeist lässt sich die Substanz sehr schön erhalten und zwar scheidet sie sich aus diesem Lösungsmittel, je nachdem man arbeitet, in zwei verschiedenen Formen ab, entweder in orange-gelben Nadelbüscheln oder bei sehr langsamer Krystallisation in derben tiefrothen, metallglänzenden Krystallen, welche letzteren jedoch ebenfalls bei 208° schmelzen.

Analyse: (Ber. für  $C_{22}H_{16}O_2$ ).

Ber. Procente: C 73.3, H 4.4.

Gef. " " 73.1, " 4.5 (Subst. bei 140° getrocknet).

Nach diesem Verfahren bildet sich keine Spur des von uns entdeckten farblosen Dimethyläthers (s. l. c.), welcher bei 198° schmilzt. Man kann sich hiervon leicht überzeugen. Der gefärbte Dimethyläther wird nämlich durch Kochen mit verdünnter Natronlauge glatt in den Monomethyläther übergeführt, welcher sich in dem Alkali auflöst, während etwa vorhandener farbloser Dimethyläther, welcher viel schwerer spaltbar ist, zurückbleiben müsste.

Fluoresceïnmonomethyläther. Derselbe fällt aus der heissen alkalischen Lösung des Dimethyläthers von Schmp. 208° mittelst Salzsäure in hellgelben Flocken aus. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, scharfkantigen, tafel- oder prismenförmigen Aggregaten, welche nach gütiger Mittheilung von Dr. von Elterlein triklin sind. Aus Holzgeist krystallisirt der Aether in fast farblosen, bei 262° schmelzenden Täfelchen, welche nur einen ganz schwachen Stich ins Gelbe besitzen. An der Luft, die Ammoniak enthält, färbt er sich gelb. In Alkalien ist er mit tiefgelber Farbe löslich und besitzt diese Lösung eine schöne grüne Fluorescenz, während der Dimethyläther vom Schmp. 208° nur in neutraler Lösung z. B. in Alkohol eine grüne Fluorescenz zeigt und der farblose Dimethyläther Schmp. 198° nur in concentrirter Salz- oder Schwefelsäure fluorescirt.

Analyse: (Ber. für  $C_{21}H_{14}O_2$ ).

Procente: C 73.8, H 4.04.

Gef. " " 72.5, " 4.2.

Anilid des Fluoresceïnmonomethyläthers. In derselben Weise wie Fluoresceïn lässt sich auch dessen Monomethyläther in ein farbloses Anilid überführen. Die Umwandlung geschieht durch 3- bis 4-stündiges Kochen mit 2 Theilen salzsaurem Anilin und 4 Theilen Anilin. Die gefärbte Masse wurde mit Wasserdampf vom Anilin befreit, darauf in alkoholischer Lösung längere Zeit mit Thierkohle behandelt und der durch Zusatz von Wasser abgeschiedene graugefärbte Körper

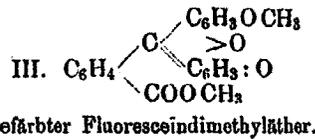
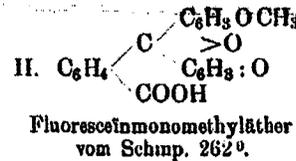
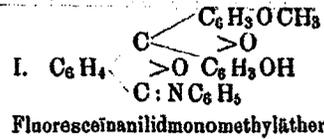
mehreremale aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Man erhält so farblose, unter dem Mikroskop prismatisch erscheinende Kryställchen, welche bei ca.  $280^{\circ}$  schmelzen. Diese Substanz löst sich farblos in Alkalien und zeigt diese Lösung keine Spur von Fluorescenz. Gerade so, wie aber der farblose Dimethyl- oder Diäthyläther des Fluoresceins sich in conc. Schwefelsäure oder in alkoholischer Salzsäure gelb mit grüner Fluorescenz lösen, zeigt auch dieser Körper die genannte Reaction.

Analyse: (Ber. für  $C_{27}H_{19}NO_4$ ).

Procente: N 3.32.

Gef. » » 3.47.

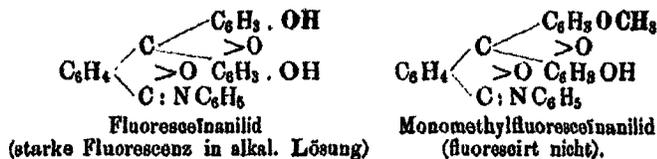
Nach dem geschilderten Verhalten kommen den 3 beschriebenen Substanzen folgende Constitutionsformeln zu:



Das Verhalten dieser Substanzen stimmt befriedigend mit der früher entwickelten Theorie von zwei verschiedenen Formeln des Fluoresceins überein. Die Abkömmlinge der Lactonformel sind farblos, die der Chinonformel gefärbt, wobei es immerhin möglich ist, dass dem Fluoresceinmonomethyläther im freien Zustande, da die Substanz in diesem Zustande kaum gefärbt ist, die Lactonformel und nur in alkalischer Lösung die Chinonformel zukommt (Aehnlich wie beim Phenolphthaleïn).

Bezüglich der Fluorescenzerscheinungen von Fluoresceinabkömmlingen ist die interessante Thatsache zu constatiren, dass bei den Aniliden derselben die Fluorescenz von einer bestimmten Hydroxylgruppe abhängig ist. Das von uns früher beschriebene Fluoresceinanilid zeigt eine schöne grüne Fluorescenz in alkalischer Lösung, das Dimethylanilid zeigt sie weder in neutraler noch alkalischer Lösung, wohl aber in Lösungen von conc. Schwefelsäure oder Salzsäure, mit welchen es gelbe Verbindungen giebt. Aber auch das Monomethylanilid, welches noch eine Phenolhydroxylgruppe enthält, fluorescirt nicht in alkalischer Lösung. Es ist also nur eine Hydroxylgruppe, welche dem Fluoresceinanilid die Fähigkeit zu fluoresciren verleiht, und zwar diejenige, welche auch in den chinoiden Abkömmlingen als

Phenolhydroxyl vorhanden ist. Wird diese Gruppe alkyliert, so hört die Fluorescenz auf.



Zum Schlusse noch einige Bemerkungen zu der jüngst erschienenen Abhandlung von Graebe (diese Berichte 28, 28). Graebe ist gegen die chinonartige Natur des Fluoresceïns und hält es für wahrscheinlicher, dass die Färbung des Fluoresceïns sowie seiner Salze auf den Fluoranring zurückzuführen sei.

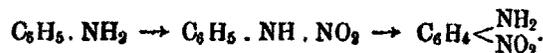
Obschon das Fluoran selbst farblos sei, könnten doch die Hydroxylderivate gefärbt sein. Graebe übersieht hierbei, dass das Fluoresceïn anilid sowohl den Fluoranring als auch die beiden Hydroxyle des Fluoresceïns enthält und trotzdem farblos ist.

### 86. Eug. Bamberger:

#### Zur Kenntniss der Nitrirung organischer Basen.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Ich sprach vor einiger Zeit<sup>1)</sup> die Vermuthung aus, dass die Nitrirung aromatischer Basen in zwei Phasen verlaufe, deren erste der Eintritt der Nitrogruppe in die Seitenkette, deren zweite der Transport des Substituenten in den Kern sei. In der That gelang es, die Nitrirung des Anilins in diese zwei Phasen zu zerlegen, indem diese Base mittels Stickstoffpentoxyd zunächst in Diazobenzolsäure (Phenyl-nitramin) und letztere darauf mittels Mineralsäuren in Ortho- (und Para)nitranilina übergeführt wurde:



Inzwischen habe ich mich überzeugt, dass das Stickstoffpentoxyd ein allgemeiner anwendbares Mittel ist, um aromatische Basen in der Seitenkette zu nitriren. Hr. E. Hoff hat auf diesem Wege folgende Diazosäuren dargestellt:<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 586.

<sup>2)</sup> Hr. Hoff und ich werden später an anderem Ort über die in dieser Notiz nur angedeuteten Versuche ausführlicher berichten. Dann soll auch der verschiedenen Nebenreactionen gedacht werden, welche hier garnicht erwähnt sind.

1) *p*-Diazotoluolsäure,  $C_6H_4 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{4}{NH}(NO_2)$ , weisse, perlmutterglänzende Blättchen. Schmp. 52°.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_2O_2$ .

Procente: C 55.26, H 5.26, N 18.42.  
Gef. » » 55.70, » 5.60, » 18.52.

2) *o*-Diazotoluolsäure,  $C_6H_4 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH}(NO_2)$ . Farbloses Oel.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_2O_2$ .

Procente: C 55.26, H 5.26, N 18.42.  
Gef. » » 55.44, » 5.54, » 18.53.

3) *p*-Nitrodiazobenzolsäure,  $C_6H_4 \cdot \overset{1}{NO_2} \cdot \overset{4}{NH}(NO_2)$ . Gelbe, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 111—112°.

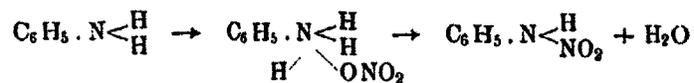
Analyse: Ber. für  $C_6H_5N_2O_4$ .

Procente: N 22.95.  
Gef. » » 23.19.

4) Diazopseudocumolsäure,  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{NH}(NO_2)$ . Weisse, perlmutterglänzende Nadeln. Schmp. 86.5—87°.

Um die anfangs erwähnte Hypothese über den Verlauf der Nitrierung noch glaubhafter zu machen, schien es wünschenswerth, die mittels Stickstoffpentoxyd bewerkstelligte Zerlegung des Substitutionsprocesses in seine zwei Phasen unter anderen Bedingungen zu wiederholen, welche den beim üblichen Nitrierungsverfahren thatsächlich angewendeten womöglich noch ähnlicher sind.

Bei letzterem entsteht ohne Zweifel in erster Linie das salpetersaure Salz der betreffenden Base, welches — so wenigstens denke ich den Nitrierungsprozess — durch Anhydrisirung zunächst in das entsprechende Nitramin (Diazosäure) übergeht, z. B.:



Anilin.

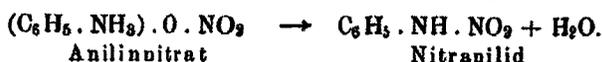
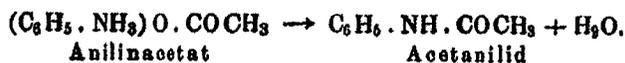
Anilinnitrat.

Phenylnitramin (Diazosäure).

In letzter Linie erfolgt dann unter dem Einfluss der Salpetersäure die Verlegung der Nitrogruppe aus der Seitenkette in den Kern, die Isomerisation der Diazosäure zur nitrierten Base.

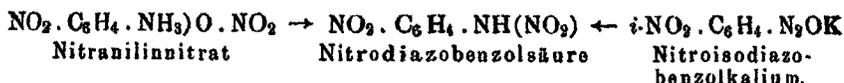
Es handelte sich also darum, die Nitrate aromatischer Basen durch wasserentziehende Mittel in Diazosäuren überzuführen. Dies ist in unerwartet einfacher Weise erreicht worden durch Anwendung von Essigsäureanhydrid. Man hat nicht einmal nöthig, die Wirkung des letzteren durch Erwärmen zu unterstützen.

Die Anhydrisirung aromatischer Nitrate verläuft also in gleicher Weise wie die längstbekannte der Acetate.



Im einen Falle entstehen Acet-, im anderen Nitramine. Während aber das Acyl der ersteren seinen Platz aus der Seitenkette gar nicht oder doch nur schwer in den Benzolkern verlegt, erleiden sämtliche (bisher bekannt gewordene) Diazosäuren die entsprechende Isomerisation zu nitrierten Basen unter der Einwirkung von Mineralsäuren mit grösster Leichtigkeit. Auf diese Weise ist ein neuer und bisweilen bequemer Weg zur Darstellung nitrierter aromatischer Basen (von ziemlich sicher vorauszusagender Stellung der Substituenten) eröffnet.

Die aus den Nitraten gewonnenen Nitramine erwiesen sich in jedem einzelnen Falle identisch mit den aus den entsprechenden Isodiazosalzen durch Oxydation hergestellten Diazosäuren<sup>1)</sup>, z. B.:



Wir haben durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf salpetersaure aromatische Basen folgende Diazosäuren dargestellt:

1) Diazobenzolsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NO}_2$ .

2) *p*-Diazotoluolsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3\text{.NH(NO}_2\text{)}$ . Eigenschaften s. oben.

3) *p*-Nitrodiazobenzolsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{.NO}_2\text{.NH(NO}_2\text{)}$ . Eigenschaften s. oben.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$ .

Procente: N 25.95.

Gef. » » 23.11.

4) *m*-Nitrodiazobenzolsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{.NO}_2\text{.NH(NO}_2\text{)}$ . Kleine, gelbe Nadeln. Schmp. 86—87°. Bisher nicht analysirt.

5) *o*-Nitrodiazobenzolsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{.NO}_2\text{.NH(NO}_2\text{)}$ . Glänzend-gelbe Nadeln von intensiv süssem Geschmack. Schmp. 65.5°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$ .

Procente: C 39.34, H 2.73, N 22.95.

Gef. » » 39.01, » 3.00, » 23.23.

<sup>1)</sup> Man erinnere sich gelegentlich dieser neuen Synthese von Diazosäuren an die von Hrn. Hantzsch dafür aufgestellten Formeln (diese Berichte 27, 1729), z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N—N.OH}$ .



6) *m*-Nitro-*p*-diazotoluolsäure,  $C_6H_5 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{NO_2} \cdot \overset{4}{NH}(NO_2)$ .  
Lange, glänzend gelbe Nadeln. Schmp. 79—80°.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_3O_4$ .

Procente: C 42.64, H 3.55, N 21.32.

Gef. » » 42.71, » 3.89, » 21.42.

7) *m*-Nitro-*o*-diazotoluolsäure,  $C_6H_5 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{NO_2} \cdot \overset{6}{NH}(NO_2)$ .  
Glänzend gelbe Nadeln. Schmp. 103°.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_3O_4$ .

Procente: C 42.64, H 3.55, N 21.32.

Gef. » » 42.35, » 3.70, » 21.12.

8) *p*-Chlordiazobenzolsäure,  $C_6H_4 \cdot \overset{1}{Cl} \cdot \overset{4}{NH}(NO_2)$ . Glän-  
zende, weisse Nadeln. Schmp. 107—108°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N_2ClO_2$ .

Procente: C 41.74, H 2.90, N 16.23, Cl 20.58.

Gef. » » 41.49, » 3.01, » 16.37, » 20.01.

9) *p*-Bromdiazobenzolsäure,  $C_6H_4 \cdot \overset{1}{Br} \cdot \overset{4}{NH}(NO_2)$ . Seide-  
glänzende, weisse Nadeln. Schmp. 101.5—102°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N_2BrO_2$ .

Procente: C 33.13, H 2.30, Br 36.86.

Gef. » » 33.13, » 2.36, » 36.59.

10) *o*-Diazotoluolsäure,  $C_6H_4 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{(NH \cdot NO_2)}$ . Die  
Höhe der Ausbeuten entspricht der Beständigkeit (mehr oder minder  
grossen Isomerisationstendenz) der Diazosäuren; die verhältniss-  
mässig sehr stabilen *o*- und *p*-nitriten entstehen in sehr viel reich-  
licherer Menge als die *m*-nitriten, *p*-chloritren und *p*-bromitren Nitro-  
amine. Am geringsten ist der Ertrag bei denjenigen Basen, welche  
überhaupt keine negativen Substituenten enthalten: beim *o*- und  
*p*-Toluidin und beim Anilin; letzteres (und ebenso *o*-Toluidin) lieferte  
so wenig Diazosäure, dass dieselbe nicht einmal in reinem Zustand ab-  
geschieden werden konnte. In höchster Ausbeute — 76.7 pCt. der  
verwendeten Base — entstand *m*-Nitro-*o*-diazotoluolsäure.

Während die Anhydrisirung der Nitrate in der Benzolreihe aus-  
nahmslos bewerkstelligt werden konnte, versagte sie (bisher wenigstens)  
beim  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin vollständig.

Die Reaction soll auch auf andere Salze aromatischer Basen,  
z. B. Sulfate, ausgedehnt werden.

Gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Kirpal habe ich mich überzeugt,  
dass auch die salpetersauren Salze aliphatischer Aminbasen durch  
wasserentziehende Mittel in Nitroamine übergeführt werden können;  
so gelang uns beispielsweise die directe Nitrirung des Dimethylamins,  
indem wir sein Nitrat mit Essigsäureanhydrid behandelten; das dabei

entstehende Dimethylnitramin,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NO}_2$ , erwies sich identisch mit dem von Franchimont auf indirectem Wege erhaltenen Präparat.

Wir werden demnächst Näheres darüber mittheilen.

Mit der Uebertragung der Reaction auf andere aliphatische Nitrate und andere Salze, z. B. Jodate, sind wir zur Zeit beschäftigt.

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

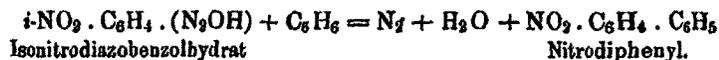
### 37. Eug. Bamberger: Ueberführung von Isodiazohydraten in Abkömmlinge des Diphenyls.

(Eingegangen am 28. Februar.)

(XVII. Mittheilung über Diazokörper.)

Hr. Kühling theilte vor Kurzem <sup>1)</sup> mit, dass die Alkalisalze der Isodiazoverbindungen bei der Einwirkung von Säurechloriden und aromatischen Kohlenwasserstoffen in Diphenylabkömmlinge verwandelt werden, wobei zweifellos intermediäre Bildung von Acidylverbindungen z. B. von der Formel  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$  stattfindet.

Ich habe die in der Ueberschrift bezeichnete Reaction lange vor der Kühling'schen Mittheilung beobachtet <sup>2)</sup>, und zwar unter Umständen, welche derselben eine einfachere Deutung zu geben erlauben. Ich fand nämlich, dass Isodiazohydrate sich mit Kohlenwasserstoffen unter Stickstoffentwicklung zu Diphenylderivaten umsetzen, ohne dass es dazu eines Säurechlorids oder überhaupt eines Zusatzes bedarf. Die Reaction, welche sich schon in der Kälte vollzieht, verläuft in der durch die folgende Gleichung ausgedrückten Weise (abgesehen von Nebenprocessen, welche in allen Fällen vor sich zu gehen scheinen):

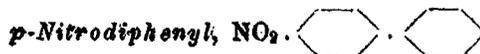


Zur Zeit der Kühling'schen Publication war nur diese Nitrodiphenylsynthese ausgeführt; ich habe den Versuch seitdem auf einige andre Isodiazohydrate und Kohlenwasserstoffe übertragen.

Aus dem Schlusse dieser Mittheilung ersieht man, dass auch Diazoester durch Kohlenwasserstoffe in Diphenylabkömmlinge umgewandelt werden können. Nur braucht die Reaction in diesem Falle mehr Zeit.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 41.

<sup>2)</sup> Und Hrn. Kühling sogleich nach Erscheinen seiner Arbeit briefliche Mittheilung davon gemacht.



wurde zuerst aus *p*-Nitroisodiazohydrat erhalten, als dasselbe in benzolischer Lösung bei niedriger Temperatur einige Tage der Einwirkung von Phenylecyanat<sup>1)</sup> unterworfen wurde; da dieses Reactionsproduct nicht entstand, als man die Operation in ätherischer Lösung wiederholte, so musste das Benzol, nicht aber das Phenylecyanat bei derselben betheiligt gewesen sein. Diese Schlussfolgerung bestätigte sich, als man darauf das Isohydrat lediglich mit Benzol (natriumtrocknem) in einem mit Chlorcalciumverschluss versehenen Kolben einige Tage stehen liess. Die filtrirte Lösung hinterliess bei freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels einen Krystallrückstand, aus welchem durch Destillation mit überhitztem<sup>2)</sup> Wasserdampf leicht *p*-Nitrodiphenyl mit allen ihm zukommenden Eigenschaften abgeschieden werden konnte. Es erstarrte bereits im Kühlrohr und krystallisirte aus erkaltendem Alkohol in schwach strohgelben, fast farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 114—114.5°.

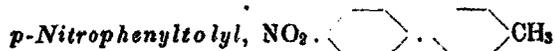
Analyse: Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>.

Procente: N 7.04,

Gef.           »           » 7.05, 7.38.

Die Isolirung des freien Isodiazohydrats ist übrigens nicht einmal nöthig; es genügt, das reine Natriumsalz (15 g) mit einem Gemisch von Benzol und (4 g) Eisessig einige Stunden erst bei 0°, dann ebenso lange bei Zimmertemperatur stehen zu lassen, um reines *p*-Nitrodiphenyl in einer Ausbeute von 55 pCt. (bezogen auf wasserfreies Salz) zu erhalten.

Zur weiteren Identificirung wurde letzteres mit Zinn und Salzsäure in *p*-Amidodiphenyl übergeführt, welches nach einmaliger Dampfdestillation rein war: weisse, glänzende, leicht diazotirbare Blättchen vom Schmelzpunkt 49—49.5°, die ein charakteristisches schwer lösliches Sulfat geben<sup>3)</sup>.



entsteht unter lebhafter Gasentwicklung, wenn man *p*-Nitroisodiazobenzol in etwa 80° warmes Toluol nach und nach in kleinen Portionen einträgt. Das Reactionsproduct wurde wiederum durch überhitzten

<sup>1)</sup> Bald darauf wurde es wieder erhalten, als man bei diesem Versuch das Phenylecyanat durch Amylnitrit ersetzte. Letzteres spielt natürlich ebenso wenig eine Rolle dabei wie ersteres.

<sup>2)</sup> Die Temperatur des Oelbads war bei diesem und den nachfolgenden Versuchen stets 130°.

<sup>3)</sup> Die Reaction wird natürlich beschleunigt, wenn man das Isodiazohydrat mit heissem Benzol zusammenbringt.

Wasserdampf gereinigt; die zuerst übergelenden Partien <sup>1)</sup> erstarren erst allmählich bei künstlicher Abkühlung, die späteren schnell und freiwillig, theilweise schon im Kühler. Letztere sind nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol (Thierkohle) rein: Weisse, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 104° (Kühling 103 bis 104°), leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Aceton, mässig leicht in kaltem Alkohol, schwer in kaltem, leicht in kochendem, hochsiedenden Ligroin.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{11}NO_2$ .

Procente: N 6.57.

Gef. » » 6.71.

Durch Zinn und Salzsäure wird die Substanz in *p*-Amidophenyltolyl übergeführt, welches leicht mit Wasserdampf flüchtig ist, sich gut diazotiren lässt und ein sehr schwer lösliches Sulfat und ziemlich schwer lösliches Chlorhydrat bildet.

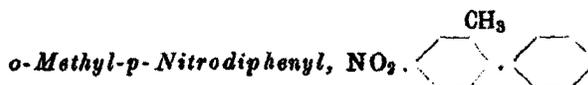
Das Acetylproduct krystallisirt aus erkaltendem Ligroin in seidenglänzenden Nadelbüscheln vom Schmp. 147°, ziemlich schwer löslich auch in heissem Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_8H_4 \begin{matrix} \text{NH}(C_2H_5O) \\ \text{C}_6H_4 \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$

Procente: N 6.22.

Gef. » » 6.66.

Leicht löslich in den organischen Solventien ausser kaltem Ligroin.



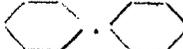
ist das Product der Einwirkung von *p*-Nitro-*o*-Methylisodiazobenzol,  $i-C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot CH_3 \cdot (N_2OH)$  auf trocknes Benzol. Die Ausführung entspricht den beim vorigen Körper gemachten Angaben. Auch hier erwies sich überhitzter Wasserdampf sehr nützlich. Ein Theil des Destillats bleibt auch beim Abkühlen ölig, ein anderer erstarrt freiwillig in der Kälte. Letzterer wurde aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle, dann aus kochendem Ligroin umkrystallisirt, bis er den constanten Schmelzpunkt 56—57° zeigte. Glasglänzende, farblose Nadeln, leicht in Benzol, Aether, Chloroform, Aceton, ziemlich leicht in kaltem Alkohol und leicht in siedendem Ligroin löslich. Letztere beiden Lösungsmittel setzen beim Erkalten reichliche Substanzmengen ab.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{11}NO_2$ .

Procente: N 6.57, C 73.24, H 5.16.

Gef. » » 6.74, » 73.10, » 5.36.

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt dieser stieg auch nach oft wiederholter Krystallisation aus heissem Alkohol (Thierkohle) und Ligroin nicht über 93—97°.

*p*-Bromdiphenyl, Br. 

15 g *p*-Bromanilin wurden in Bromisodiazobenzolkalium übergeführt, aus dessen eiskalter Lösung Essigsäure das Hydrat<sup>1)</sup>  $i\text{-C}_6\text{H}_4$ .

$\text{Br}(\text{N}_2\text{OH})$ , in Form eines glänzend gelben, krystallinischen Niederschlags ausfällt. Dasselbe ist äusserst unbeständig, darin dem  $\beta$ -Isodiazonaphthalinhydrat nahe kommend; nach kurzem Verweilen auf dem Thonteller (10—15 Minuten) ist es in eine dunkelbraune, theilweis verkohlte, in Folge von Gasentwicklung schaumig aufgeblasene, leicht zerreibliche Masse verwandelt. Man muss die Substanz daher, um sie in *p*-Bromdiphenyl zu verwandeln, unmittelbar nachdem sie auf porösem Porzellan abgesaugt ist, in heisses Benzol eintragen, worin sie sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung auflöst. Der Rückstand der eventuell-filtrirten Benzollösung giebt die in der Ueberschrift bezeichnete Substanz leicht an einen (nicht überhitzten) Dampfstrom ab. Nach wiederholter Krystallisation<sup>2)</sup> aus Alkohol (Thierkohle) ist sie rein: weisse, glänzende Lamellen vom Schmelzpunkt  $90^\circ$  von charakteristischem Orangeruch, wenn sie mit Wasser erwärmt wird<sup>3)</sup>.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Br}$ .

Procente: Br 34.33.

Gef. " " 34.55.

*Diphenyl aus Isodiazobenzolkalium.*

Letzteres Salz (3 g) wurde portionenweis in ein Gemisch von (3 g) Eisessig und Benzol eingetragen und nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur auf Diphenyl verarbeitet. Es ging mit Wasserdampf in reichlicher Menge über — indess gemischt mit Azobenzol. Zur Trennung wurde das Gemenge bis zur Entfärbung mit Zinn und Salzsäure gekocht und abermals mit Dampf abgeblasen. Die nun übergehenden silberweissen Tafeln zeigten nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol den Schmp.  $70.5^\circ$  und alle sonstigen Eigenschaften des reinen Diphenyls.

*p*-Nitrodiphenyl aus *p*-Nitrodiazobenzolester

bildet sich, wenn man letzteren (8 g) so lange in kochendem Benzol lässt (12—15 Stunden), bis das Kupplungsvermögen verschwunden ist:  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{OCH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{N}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$

<sup>1)</sup> Ich schlage vor, für Isodiazohydrate und ihre Salze bis zur Erledigung der Constitutionsfrage Formeln wie  $i\text{-C}_6\text{H}_5(\text{N}_2\text{OH})$ ,  $i\text{-C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot (\text{N}_2\text{OK})$  etc. zu benutzen.

<sup>2)</sup> Die zuerst auskrystallisirenden Parteen sind bisweilen nicht rein, werden es aber, wenn sie abermals mit Wasserdampf destillirt und die nun zuerst übergehenden Parteen nochmals umkrystallisirt werden.

<sup>3)</sup> Vgl. Schultz, Ann. d. Chem. 174, 207.

Der Benzolrückstand wird wiederholt aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. Er zeigt dann sämtliche Eigenschaften des reinen *p*-Nitrodiphenyls.

In derselben Weise erhält man aus dem Nitroester durch Zersetzung mit Toluol das oben beschriebene *p*-Nitrophenyltolyl vom Schmp. 104°. Auch hier entstehen die (nicht untersuchten) Producte vom Schmp. 93—97°.

Hrn. Dr. O. Boecking danke ich bestens für seine eifrige Hilfe.  
Zürich, Chem.-analyt. Laborat. des eidgen. Polytechnicums.

#### 88. E. Anschütz und H. Beckerhoff:

##### Nachweis der Identität von A. Liebmann's Isoamylphenol mit Tertiäramylphenol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Vor einiger Zeit zeigte Hr. Senkowski<sup>1)</sup>, dass die von ihm aus Tertiärbutylbenzol gewonnenen Abkömmlinge *p*-Tertiärbutylphenol und *p*-Tertiärbutylanilin identisch sind mit dem von A. Liebmann durch Erhitzen von Phenol mit Isobutylalkohol und Chlorzink bereiteten Butylphenol bezw. mit dem durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat mit Isobutylalkohol auf 230° von Studer erhaltenen Butylanilin. Hieraus hätte man schliessen können, dass auch das von A. Liebmann durch Erhitzen von Isoamylalkohol, Phenol und Chlorzink erhaltene Amylphenol, sowie Amylanilin von Merz, Weith und Calm aus Isoamylalkohol Anilin und Chlorzink nicht die Isoamylgruppe  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2$  sondern die Tertiäramylgruppe  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  enthielten. Allein die von Hrn. Senkowski mit dem Amylanilin ausgeführten Reactionen wurden von ihm als eine Bestätigung der alten Isoamylanilinformel und damit auch der Isoamylphenolformel aufgefasst. Wohl im Hinblick auf dieses Ergebnis zogen die Hrn. B. Fischer und B. Grätzner<sup>2)</sup>, die vor über Jahresfrist aus Amylenhydrat oder Tertiäramylalkohol nach der Liebmann'schen Reaction das Tertiäramylphenol bereiteten, die Möglichkeit einer Identität ihres Tertiäramylphenols mit Liebmann's Isoamylphenol nicht in Betracht trotz der auffallenden Aehnlichkeit der Eigenschaften beider Präparate.

Leise Zweifel an der Beweiskraft der von Hrn. Senkowski mit dem Amylbenzol aus Isoamylanilin angestellten Versuchs, verbunden mit der Ueberzeugung, dass der Reactionsmechanismus bei der Amyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2974.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1646.

phenolbildung nach Liebmann die Entstehung von Tertiäramylphenol verlange, bewegen den einen von uns diese Versuche von Neuem aufzugreifen. Wir stellten sowohl aus gewöhnlichem Amylalkohol als aus Tertiäramylalkohol oder Amylenhydrat — von C. A. F. Kahlbaum bezogen — mit Phenol und Chlorzink die Amylphenole dar und verglichen ihre Eigenschaften.

Im Aussehen, der Art zu krystallisiren, im Verhalten gegen Lösungsmittel sind beide Körper zum Verwechseln ähnlich, ebenso schmelzen und sieden sie bei derselben Temperatur:

Amylphenol aus Isoamylalkohol: Schmp. 93°, Sdp. 130.6° bei 12 mm;

Amylphenol aus Tertiäramylalkohol: Schmp. 93°, Sdp. 127.6° bei 11 mm.

Der letzte Zweifel an der Identität beider Präparate wurde durch die Untersuchung ihrer Benzoylderivate beseitigt.

Von dem Amylphenol aus Isoamylalkohol, Phenol und Chlorzink hatte Kreysler<sup>1)</sup> schon 1886 das Benzoylderivat bereitet und angegeben, dass es aus heissem Alkohol in Nadeln krystallisirend bei 80.5—81° schmilzt und bei 348.5—349.5° (corr.) siedet. Wir hielten diese Verbindung zur Führung eines zwingenden Identitätsbeweises für besonders geeignet und bereiteten sie aus beiden Amylphenolen.

Dabei stellte sich heraus, dass der unter 11 mm bei 205° (Badtemperatur 228°) siedende Amylphenolbenzoyläther bei 60° schmilzt nicht bei 80.5—81°, eine Angabe, die auf einen Schreib- oder Druckfehler zurückzuführen sein dürfte.

Amylphenolbenzoat aus Isoamylalkohol lieferte bei der Verbrennung 80.59 pCt. C und 7.35 pCt. H ber. 80.59 pCt C und 7.46 pCt. H.

Amylphenolbenzoat aus Amylenhydrat lieferte 80.18 pCt. C und 7.41 pCt. H.

Aus Alkohol schieden sich die beiden Benzoylamylphenole in messbaren Krystallen aus, deren krystallographische Identität Hr. Professor C. Hintze in Breslau die Güte hatte, durch Hrn. Hartmann feststellen zu lassen. Er theilte mir darüber Folgendes mit:

#### I. Benzoylderivat des Amylphenols nach A. Liebmann.

Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältnis:  $a : b : c = 0.7209 : 1 : 0.8841$ .

Beobachtete Formen:  $c = (001) \text{ } 0 \text{ } P$ ;  $o = (111) \text{ } P$ .

	berechnet	beobachtet
$o : c = (111) : (001)$	—	*56° 31'
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	—	*58° 23'
$o : o = (111) : (1\bar{1}\bar{1})$	[66° 59']	66° 59'
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	85° 8'	85° 14'

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1718.

»Die wasserhellen, durchsichtigen Krystalle sind tafelig nach der Basis ausgebildet; Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Optische Axenebene ist die Ebene (100); die erste Mittellinie, die Axe der kleinsten Elasticität ist die Verticale. Die Doppelbrechung ist schwach, die Dispersion stark. Der optische Axenwinkel wurde in Luft gemessen und ergab:«

	Li	Na	Kl
2 E	61° 30'	62° 14'	56° 59'

## II. Benzoylderivat aus Tertiäramylphenol.

Krystalssystem: rhombisch.

Axenverhältnisse: a : b : c = 0.7209 : 1 : 0.8841.

Beobachtete Formen: c = (001) OP; o = (111) P; n = (120) ∞ P̄ 2.

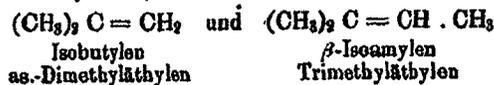
	berechnet	beobachtet
o : c = (111) : (001)	—	*56° 31'
o : o = (111) : (1̄1̄1)	—	*58° 23'
o : o = (111) : (11̄1̄)	[66° 55']	66° 59'
o : o = (111) : (1̄1̄1)	85° 8'	84° 59'
n : n = (120) : (1̄20)	69° 29'	69° 11'
n : o = (120) : (111)	38° 9'	38° 17'

»Die Krystalle waren klein und wasserhell; sie sind entweder tafelig nach c(001) unter Zurücktreten der prismatischen Flächen (120) oder unter Vorherrschen der Pyramide (111) und des Prismas (120) ausgebildet.«

»Die optischen Eigenschaften erwiesen sich als dieselben wie die des unter I beschriebenen Präparates.«

»Die untersuchten beiden Benzoylderivate sind demnach krystallographisch und optisch identisch.«

Daraus folgt die Identität von A. Liebmann's Amylphenol aus Gährungsamylalkohol mit dem Amylphenol von B. Fischer und B. Grützner aus Amylenhydrat. Der Verlauf der Reaction bei Anwendung von Isobutylalkohol spricht alsdann dafür, dass auch bei Anwendung der genannten Amylalkohole das Tertiäramylradical in das Phenol eingeführt wird. Dasselbe Phenol erhielt offenbar auch Hr. W. Koenigs durch Behandlung von Phenol mit Isoamylen, Eisessig und Schwefelsäure. Gerade diese letztere Reaction legt den Gedanken nahe, dass bei der Einwirkung von Chlorzink auf Phenol und Isobutyl- oder Isoamylalkohol zunächst die Kohlenwasserstoffe:



entstehen, die sich unter dem Einfluss der Condensationsmittel an das p-Kohlenstoffatom des Phenols anlagern, dessen Wasserstoff an

den Fettrest wandert. Ob in dem Amylphenol aus dem Iso- und dem Tertiäramylalkohol wirklich das Tertiäramylphenol vorliegt müssen weitere Versuche strenger beweisen, bei welchen vom Tertiäramylbenzol ausgegangen werden soll.

Bonn, Februar.

89. J. Traube: Methode der Moleculargewichts-  
und Constitutionsbestimmung.

[VII. Abhandlung].

(Eingegangen am 28. Februar.)

In einer etwa gleichzeitig in der Zeitschr. f. anorgan. Chem. erscheinenden Abhandlung wurde von mir der Satz ausgesprochen:

Eine Molekel eines beliebigen in Wasser gelösten Stoffes übt auf das Lösungsmittel die gleiche Anziehung aus; die der Anziehung entsprechende Contraction beträgt pro Gramm-Molekel im Mittel = 12.2 ccm.

Für Elektrolyte nimmt der Satz die speciellere Form an.

Ein Gramm-Äquivalent beliebiger in Wasser gelöster Ionen übt auf das Wasser eine Anziehung aus, welche einer Contraction von 12.2 ccm entspricht.

Es wurde in jener Abhandlung gezeigt, dass diese Sätze, welche unmittelbar an das Gesetz von Avogadro erinnern, auf die Erscheinungen des osmotischen Drucks und der elektrolytischen Dissociation, vor allem auch auf das Gesetz von Faraday ein neues Licht werfen.

Ich will hier auf die Begründung dieser Sätze und deren theoretischen Folgerungen nicht näher eingehen; dieselben wurden abgeleitet aus den Beziehungen des Molecularvolumens zum molecularen Lösungsvolumen, worüber ich wiederholt an dieser Stelle<sup>1)</sup> berichtet habe.

Von der durch die Thatsachen anscheinend gerechtfertigten Annahme ausgehend, dass ein Stoff bei der Lösung in Wasser selbst sein Volumen nicht ändert, dass somit die fast immer beobachtete Contraction allein auf Kosten des Wassers zu setzen sei, bestimmte ich für eine grössere Anzahl der verschiedenartigsten in Wasser löslichen Stoffe die Differenzen von Molecularvolumen der homogenen Substanz und molecularem Lösungsvolumen der verdünnten wässrigen Lösung.

<sup>1)</sup> J. Traube, diese Berichte 27, 3173.

Diese Differenzen  $V_m - v_m$  bezeichnen ohne Weiteres — bei obiger Annahme — die Contraction des Wassers in *com pro* Gramm-Molekel gelösten Stoffes.

Diese Contractionswerthe waren nun keineswegs, wie man nach obigem Satze erwarten sollte, in allen Fällen = ca. 12.2ccm; die Werthe lagen vielmehr für die verschiedensten organischen Stoffe innerhalb der Grenzen ca. 1.5—12. Es zeigte sich aber, dass diese Grössen in innigstem Zusammenhange standen mit den von Ramsay und Shields<sup>1)</sup> u. a. aufgestellten Associationsfactoren.

Der auf capillarimetrischem und sonstigen Wegen berechnete Associationsfactor bezeichnet diejenige Zahl, welche angibt, wie viel mal grösser das Moleculargewicht für den homogenen flüssigen Zustand als für den Gaszustand ist. Diese Associationsfactoren sind nach Ramsay und Shields in den meisten Fällen = 1, d. h. die Flüssigkeit ist »nicht associirend«, häufig aber auch, namentlich bei hydroxylhaltigen Stoffen grösser als 1, d. h. die Flüssigkeit ist »associirend«.

Es ergab sich nun ein ausgesprochener Parallelismus der Contractionen pro Gramm-Molekel und der Associationsfactoren, derart, dass die associirenden Stoffe (z. B. Glycol, Methylalkohol, Essigsäure), wesentlich kleinere Contractionen ergaben als 12.2, während die Contractionswerthe der nicht associirenden Stoffe dem Werthe 12.2 grösstentheils weit näher lagen.

Es durfte hieraus gefolgert werden, dass die Association der Molekeln zu grösseren Complexen stets mit einer Volumverkleinerung verbunden ist, und es ergab sich unmittelbar eine überaus einfache Methode der Bestimmung der Associationsfactoren, d. h. also der Bestimmung von Moleculargewichten sowohl homogener flüssiger, wie fester Substanzen. Es zeigte sich, dass die Kenntniss des specifischen Gewichtes der homogenen Substanz allein genügt, um eine annähernde Vorstellung über die Grösse des Moleculargewichts im flüssigen und festen Zustande zu erlangen.

Die Bestimmungen von Moleculargewichten homogener flüssiger und fester Stoffe haben aber gegenwärtig noch kein akutes Interesse, ich will daher an dieser Stelle nicht näher auf die Ergebnisse meiner Arbeiten nach dieser Richtung eingehen.

Dagegen führt obiger Satz auch zu einer einfachen ganz allgemein anwendbaren Methode der Moleculargewichtsbestimmung gelöster bzw. gasförmiger Stoffe. Diese Methode soll in Folgendem, soweit es sich um kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Stoffe handelt, kurz besprochen werden.

<sup>1)</sup> Ramsay und Shields, Zeitschr. f. physikal. Chem. 12, 432; Ramsay und Aston, *ibid.* 15, 89 u. 98.

Die überwiegende Mehrzahl der organischen Verbindungen gehört zu den nicht oder nur sehr wenig associirenden Stoffen.

Angenommen, es handle sich um einen solchen Stoff, dann lautet die Regel, welche zur Bestimmung des Moleculargewichts führt:

Das Moleculargewicht ist so zu bestimmen, dass die Contraction oder Differenz von Molecularvolumen und molecularem Lösungsvolumen = ca. 12.2 ccm beträgt.

Eine spezifische Gewichtsbestimmung der homogenen Substanz und einer verdünnten wässrigen Lösung würden demnach, ohne dass eine Kenntnis der Constitution hier erforderlich wäre, genügen, um sichere Schlüsse über das Moleculargewicht ziehen zu können.

Aber die Methode gestaltet sich noch einfacher, und bleibt keineswegs nur auf die in Wasser löslichen Stoffe beschränkt.

Bekanntlich hat Kopp zuerst auf die Additivität der Molecularvolumens hingewiesen, und hat eine Regel aufgestellt, welche es ermöglichte, das Molecularvolumen einer Verbindung aus der Summe der Atomvolumina zu berechnen.

Diese Kopp'sche Regel lautet für kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Verbindungen bei Siedetemperatur:

$$V_m = m \cdot 11 C + n \cdot 5.5 H + p \cdot 7.8 O' + q \cdot 12.2 O''$$

Hier ist  $V_m$  das Molecularvolumen; die Zahlen 11, 5.5, 7.8 und 12.2 sind die bezw. Atomvolumina von Kohlenstoff, Wasserstoff, Hydroxylsauerstoff und doppelt gebundenem Sauerstoff, m, n, p und q bedeuten die Anzahl der Atome.

Kopp stellte später fest, dass dieser Regel in zahlreichen Fällen nur eine rohe Gültigkeit zukam, und alle Versuche dieselbe in ihrer Allgemeinheit zu modificiren, hatten nicht den gewünschten Erfolg.

Aus zwei Gründen war dieses nicht anders möglich:

1. Die bisherigen Beobachter nahmen keine Rücksicht auf den Grad der Association. Eine Regel, welche etwa aus Werthen associirender Flüssigkeiten abgeleitet war, konnte unmöglich gelten für nicht associirende Flüssigkeiten und umgekehrt.

2. Die bisherigen Beobachter haben angenommen, dass das Molecularvolumen gleich der Summe der Atomvolumina sei, ohne sich zu fragen, ob nicht bei der Bildung einer Molekel aus den Atomen eine Volumenänderung eintrete.

In letzterem Falle würde noch eine Constante hinzukommen und eine Regel würde lauten:

$$V_m = m V_a C + n V_a H + \dots + A$$

$V_a$  sei das Atomvolumen, A die betreffende Constante.

Aus meinen früheren Arbeiten folgt bereits, dass das, was sich bei den homogenen Stoffe nur als Regelmässigkeit zeigt, bei den

verdünnten wässrigen Lösungen Gesetzmässigkeit wird. Aus diesem Grunde war es mir zunächst möglich, den störenden Einfluss der Association zu eliminiren.

Es ergab sich dann sofort, dass bei der Bildung einer Molekel aus den Atomen stets eine Dilatation<sup>1)</sup> erfolgt. Diese Ausdehnung ist anscheinend für alle, nicht nur organischen Stoffe gleich gross.

Die Constante A ist demnach positiv, und wurde im Mittel für das mol. Lösungsvolumen in wässrigen Lösungen = 13.5, für das Molecularvolumen somit =  $13.5 + 12.2 = 25.7$  bestimmt.

Die beiden von mir für ca. 15° C. abgeleiteten Regeln<sup>2)</sup> lauten:

I.  $v_m = m 10 C + n 3.05 H + p 1 O' + q 4 O'' + r 6 O''' + 13.5$   
und

II.  $V_m = m 10 C + n 3.05 H + p 1 O' + q 4 O'' + r 6 O''' + 25.7.$

Hier ist  $v_m$  das mol. Lösungsvolumen,  $V_m$  das Molecularvolumen,  $O''$  ist der Aethersauerstoff, welcher, wie für die spec. Refraction auch hier einen anderen Werth, als der Hydroxylsauerstoff  $O'$  oder Carbonylsauerstoff  $O''$  erfordert. Bei Ersatz von Hydroxylsauerstoff durch Alkyle ist somit ein Inkrement von 5 Einheiten für den Sauerstoff hinzuzufügen. Die übrigen Zeichen und Zahlen haben die Bedeutung wie oben.

Für jeden Benzolring sind 12.8 Einheiten zu subtrahiren. Ein scheinbar vorhandener Einfluss der »Doppelbindung« ist jedenfalls so gering, dass derselbe vorläufig vernachlässigt werden kann<sup>3)</sup>.

Die Regel I gestattet nun mit grösster Annäherung das mol. Lösungsvolumen zu berechnen, welches ein beliebiger kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Stoff einnehmen würde, wenn derselbe in verdünnter wässriger Lösung enthalten wäre.

Nach Regel II ist mit grösster Annäherung das Molecularvolumen zu berechnen, welches eine beliebige homogene Substanz einnehmen würde, falls ihre Molekeln nicht associirt wären.

<sup>1)</sup> Sehr bemerkenswerth ist es, dass bei der Bildung einer Molekel aus den Atomen, und ebenso bei dem Zusammentreten verschiedenartiger Molekeln zu Doppelsalzen (vergl. Zeitschr. anorg. Chem. 8, 74, 1895) eine Dilatation erfolgt, dagegen eine Contraction bei der Wasseranziehung, sowie der Verbindung gleichartiger Molekeln zu grösseren Complexen. Es scheinen hier ganz allgemein gültige Sätze vorzuliegen.

<sup>2)</sup> Kleinere Correctionen werden sich wohl später noch herausstellen; dieselben kommen aber für die Moleculargewichtsbestimmung nicht in Betracht.

<sup>3)</sup> Derselbe beträgt höchstens 1—1.5 Einheiten, vergl. w. u. S. 416 dieser Abhandlung.

Mit Hilfe dieser Regeln, beisp. Regel I lässt sich nun für jede Substanz durch eine einzige spec. Gewichtsbestimmung das Moleculargewicht berechnen. Bedingung ist nur die jedenfalls annähernde Kenntniss der Constitution.

Man hat mit Hilfe des experimentell bestimmten spec. Gewichts der homogenen Substanz das Molecularvolumen zu berechnen, und dann nach Regel I das mol. Lösungsvolumen, welches der Stoff bei Lösung in Wasser einnehmen würde.

War dem Moleculargewicht ein richtiger Werth zu Grunde gelegt, so muss für jeden nicht associirenden Stoff jetzt die Differenz Molecularvolumen minus moleculares Lösungsvolumen im Mittel = 12.2 sein.

Bei Verdoppelung des Moleculargewichts würden wir den Werth  $2 \times 12.2 + 13.5 = 37.9$  bei Halbierung =  $\frac{1}{2} (12.2 - 13.5) = -0.7$  erhalten.

Erfolgt die Berechnung nach Formel II, so wird 1) bei richtig bestimmtem Moleculargewicht beobachteter und berechneter Werth zusammenfallen, 2) bei Verdoppelung des Moleculargewichts die Differenz = 25.7, 3) bei Halbierung = -12.8 sein müssen.

Diese Differenzen werden aber nur genau erreicht bei völlig nicht associirten Flüssigkeiten.

Bei den associirten Flüssigkeiten dagegen ist der Associationsfactor zu berücksichtigen. Hier ist nicht die Contraction allein, sondern (Regel I) das Product aus Contraction  $\times$  Associationsfactor = 12.2 zu setzen.

1) Zu den nicht associirten Stoffen, oder solchen, bei denen die Associationsfactoren höchstens 1.2—1.3 sind, gehört nun die überwiegende Mehrzahl der organischen Stoffe<sup>1)</sup>; beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Säureester, gem. Aether, Säureanhydride, Halogenalkyle, Mercaptane, Schwefeläther u. s. w.

2) Zu den associirenden Stoffen im eigentlichen Sinne gehören vornehmlich die hydroxylhaltigen Stoffe.

Auch hier kann man jedem Stoffe die annähernde Grösse des Associationsfactors gleichsam ansehen.

Es gilt die Regel: Der Associationsfactor ist um so grösser, je kleiner das Moleculargewicht und je grösser im Verhältniss zum Moleculargewicht die Anzahl der Hydroxylgruppen ist.

Associationsfactoren grösser als 2—2.5 d. h. Contractionswerthe kleiner als 5—6 ccm pro Gramm-Molekel haben nur wenige Verbindungen wie, Glycol, Glycerin, Methylalkohol, Ameisensäure u. s. w., aber selbst hier ist die Contraction positiv = 1.5—5 ccm.

<sup>1)</sup> Ob auch im festen Zustande, soll vorläufig dahingestellt bleiben, aber praktisch können hier die festen Stoffe wie die Flüssigkeiten behandelt werden. Vergl. w. u. S. 417.

Alle anderen hydroxylhaltigen Stoffe haben Associationsfactoren, welche zwischen ca. 2 und 1 bis 1,5 liegen; Die Contraction pro Gramm-Molekel ist im Mittel = 8 ccm. Aehnlich verhalten sich Ketone und Aldehyde mit niederem Moleculargewicht.

Eine genauere Kenntniss der Associationsfactoren ist in keinem Falle zur Bestimmung des Moleculargewichts erforderlich.

Man hat sich nur zu merken, dass bei hydroxylhaltigen Stoffen etc. die Contractions häufig um ca.  $\frac{1}{3}$  geringer ausfallen als 12.2.

Die praktische Regel zur Bestimmung des Moleculargewichts lautet demnach — von den wenigen obigen Ausnahmen abgesehen — wie folgt:

Das Moleculargewicht ist so zu bestimmen, dass die Contraction pro Gramm-Molekel  $6 = 12.2$  ccm beträgt.

Die Verdoppelung des Moleculargewichts würde zu den Werthen 25.5—37.9, die Halbierung zu den Werthen —3.8 bis —0.7 führen.

Irrthümer sind demnach hier, wie selbst bei den wenigen Ausnahmen, auch ohne Berücksichtigung der Associationsfactoren ganz ausgeschlossen.

In Folgendem sollen nun, um die Anwendbarkeit der Methode zu zeigen, die Werthe für die verschiedenartigsten zunächst flüssigen Kohlenwasserstoffe mit 1-, 2- und 3fachen Bindungen, 1, 2 und 3 Benzolringen veröffentlicht werden.  $m$  ist das Moleculargewicht,  $s$  das für die Temperatur  $t$  berechnete spec. Gewicht,  $V_m = \frac{m}{s}$  das Molecularvolumen,  $v_m$  das nach obiger Regel I berechnete hypothetische mol. Lösungsvolumen für Wasser,  $d$  die Differenz = Contraction pro Gramm-Molekel.

Die Werthe  $s$  sind den Angaben der zuverlässigsten Beobachter in Beilstein, Landolt-Börnstein's Tabellen, auch Landolt und Jahn Zeitschr. physikal. Chem. 10, 289, 1892 entnommen.

Die Werthe  $d$  liegen innerhalb der Grenzen  $12.2 \pm 4$ .

Die Abweichungen sind sicherlich zum Theil auf die nicht genügende Reinheit der Präparate, Fehler der spec. Gewichtsbestimmung und insbesondere den Umstand zurückzuführen, dass die spec. Gewichte nicht sämmtlich bei  $15^\circ$  bestimmt wurden, für welche Temperatur die Regel abgeleitet wurde.

Berücksichtigen wir diese Factoren, so würden die Werthe zwar noch näher gerückt werden, aber keinesfalls verschwinden.

Es würden Abweichungen bestehen bleiben, die entweder ihren Grund hätten in der Verschiedenheit der Associationsfactoren, oder auch einem Einfluss der Doppelbindung, sowie dreifachen Bindung. Diese Frage ist noch eine offene. Es scheint allerdings die Doppelbindung das Molecularvolumen um 1—1.5 Einheiten zu vermindern.

	m	t	s	V <sub>m</sub>	v <sub>m</sub>	d
<i>n</i> -Pentan, C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72.08	15.0	0.6337	113.7	100.1	13.6
sec. Pentan, C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72.08	13.7	0.6282	114.7	100.1	14.6
Hexan, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.10	17	0.6630	129.9	116.2	13.7
Diisopropyl, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.10	17.5	0.6680	128.9	116.2	12.7
<i>n</i> -Heptan, C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100.11	14.9	0.6886	145.4	132.3	13.1
sec. Heptan, C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100.11	18.5	0.6819	146.8	132.3	14.5
Oktan, C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114.13	15.1	0.7074	161.3	148.4	12.9
Deklan, C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142.16	14.9	0.7278	195.3	180.6	14.7
Tetradeklan, C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198.2	20	0.7645	259.2	245.0	14.2
Amylen, C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	70.07	16.4	0.6664	105.1	94.0	11.1
Hexylen, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84.09	15.2	0.6886	122.1	110.1	12.0
<i>n</i> -Heptylen, C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98.10	19.5	0.7026	139.6	126.2	13.4
Oktylen, C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112.12	16.0	0.7256	154.5	142.3	12.2
Ceten, C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	224.24	15.2	0.7893	284.0	271.1	12.9
<i>n</i> -Oktadekylen, C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	252.25	18	0.7910	318.9	303.3	15.6
<i>n</i> -Dimethylallylen, C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	68.06	20	0.6940	98.1	87.9	10.2
Valerylen, C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	68.06	15	0.6874	99.0	87.9	11.1
Diallyl, C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	82.07	20	0.6895	119.0	104.0	15.0
Tetradekylden, C <sub>14</sub> H <sub>26</sub>	194.18	15.2	0.8000	242.7	232.8	9.9
Eikosylen, C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>	278.27	24	0.8181	340.1	329.4	10.5
Benzol, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.04	16.0	0.8834	88.3	79.0	9.3
Toluol, C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92.06	14.7	0.8707	105.7	95.1	10.6
Aethylbenzol, C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106.07	14.5	0.8746	121.3	111.2	10.1
<i>o</i> -Xylol, C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106.07	14.1	0.8852	119.8	111.2	8.6
<i>m</i> -Xylol, C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106.07	15.7	0.8688	122.1	111.2	10.9
<i>p</i> -Xylol, C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106.07	14.7	0.8659	122.5	111.2	10.3
Propylbenzol, C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120.09	15.7	0.8658	138.7	127.3	11.4
Isopropylbenzol, C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120.09	15.1	0.8663	138.6	127.3	11.3
Mesitylen, C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120.09	14.6	0.8649	138.8	127.3	11.5
Pseudocumol, C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120.09	14.7	0.8829	136.0	127.3	8.7
		20	0.8580	140.7	127.3	13.4
Isobutylbenzol, C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134.10	14.5	0.8716	153.7	143.4	10.3
Cymol, C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134.10	13.7	0.8619	155.6	143.4	12.2
Dibenzyl, C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	182.1	10.5	0.995	182.9	170.6	12.3
<i>p</i> -Aethylbenzylbenzol, C <sub>15</sub> H <sub>16</sub>	196.11	18.9	0.985	199.1	186.7	12.4
<i>m</i> -Dixylilathan, C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	228.15	20	0.966	246.5	235.0	11.5
Benzyleymol, C <sub>17</sub> H <sub>20</sub>	224.14	15	0.9685	231.4	218.9	12.5
Styrol, C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	104.06	17	0.9060	114.8	105.1	9.7
Distyrol, (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub>	208.12	15	1.016	204.3	196.7	8.1
Phenylacetylen, C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	102.04	20	0.9295	109.8	99.0	10.8
Aethylphenylacetylen, C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	130.07	21	0.928	140.9	131.2	9.7
<i>α</i> -Methylnaphtalin, C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142.07	11.5	1.0287	138.0	128.4	9.6
<i>β</i> -Methylnaphtalin, C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142.07	22.4	1.0042	141.4	128.4	13.0
Aethylnaphtalin, C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	156.09	10	1.0184	153.3	144.5	8.8
Naphtalintetrahydrür, C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132.08	12.5	0.981	134.5	124.5	10.0
Naphtalinhexahydrür, C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134.1	23	0.984	143.6	130.6	13.0
Naphtalinoktohydrür, C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.12	22	0.892	152.6	136.7	15.9
Phenantrentetrahydrür, C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	182.1	10.2	1.067	170.7	157.8	12.9
Aethylantracenhydrür, C <sub>16</sub> H <sub>16</sub>	208.12	18	1.049	198.4	183.9	14.5
Inden, C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	116.06	15	1.040	111.6	102.3	9.3

Die Werthe werden dann erheblich nähergerückt. Jedenfalls erkennt man aber auch ohnedies, dass das nach Regel II S. 413 berechnete Molecularvolumen sich um höchstens 3 bis 4 Einheiten von dem beobachteten Werthe unterscheidet, woraus sich ergibt, dass das

spec. Gewicht eines jeden Kohlenwasserstoffs mit grosser Annäherung im Voraus zu berechnen ist.

Der grosse Einfluss der Ringbindung gestattet ferner, für jeden Kohlenwasserstoff, dessen Moleculargewicht nach anderen Methoden bestimmt wurde, mit Sicherheit zu entscheiden, wieviel Benzolringe im Molekül enthalten sind. Wir werden den Werth der Methode für Constitutionsbestimmungen noch weiterhinkennen lernen.

Wie gestaltet sich denn aber die Brauchbarkeit der Methode für feste Stoffe?

Bekanntlich ist die Ausführung der spec. Gewichtsbestimmung bei festen Stoffen mit Schwierigkeiten verknüpft. Möglich wäre es, dass man dieselbe mit Hilfe der »Schwebemethode«<sup>1)</sup> überwindet.

Aber hier kommt uns der Umstand zu Hülfe, dass ganz allgemein das mol. Lösungsvolumen in den concentrirteren Lösungen der meisten organischen Lösungsmittel gleich gesetzt werden darf dem Molecularvolumen der homogenen Substanz. Das mol. Lösungsvolumen in nicht zu verdünnten Lösungen von Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, höheren Alkoholen, auch Essigsäure, unterscheidet sich höchstens, und zwar selten, um 2–3 Einheiten vom Molecularvolumen der homogenen Substanz<sup>2)</sup>. Nur Methylalkohol, auch Aethylalkohol, werden besser als Lösungsmittel vermieden. Es genügt also bei festen Stoffen eine einzige spec. Gewichtsbestimmung in Benzol u. s. w., um das Moleculargewicht zu berechnen.

So ist beispielsweise nach Beckmann das spec. Gewicht einer Lösung von 13.04 pCt. Benzol in Eisessig bei 20° (spec. Gew. 1.0515) = 1.020. Hieraus berechnet sich das moleculare Lösungsvolumen = 91.8 com. Nach Regel II S. 413 berechnet sich das Molecularvolumen = 91.2 com.

Nach Kannonikof hat eine 18.77proc. Lösung von Naphtalin in Benzol (spec. Gew. = 0.8804) das spec. Gew. 0.90312 bei 19.1°. Hieraus berechnet sich das moleculare Lösungsvolumen des Naphtalins = 125.9; das Molecularvolumen ist nach Regel II = 124.5. Diese Beispiele könnten zahlreich vermehrt werden. Auch bei Flüssigkeiten genügt demnach eine einzige spec. Gewichtsbestimmung in einem geeigneten Lösungsmittel zur Moleculargewichtsbestimmung.

Für feste Stoffe, welche wie Salze, Zuckerarten etc. in Wasser löslich sind, bedarf es gleichfalls nur einer spec. Gewichtsbestimmung in diesem Lösungsmittel. Das mol. Lösungsvolumen wird demnach

<sup>1)</sup> Siehe mein Lehrbuch: Physikal.-chem. Methoden 1893, S. 10.

<sup>2)</sup> Ob es noch vortheilhafter ist, verdünnte Lösungen zu wählen, wird in künftigen Arbeiten besprochen werden.

in diesem Falle experimentell bestimmt, und das Molecularvolumen berechnet.

Ein Vergleich der neuen Methode mit den Gefrierpunkts-, Siedepunkts- und Dampfdichtemethoden scheint mir zu folgendem Ergebnis zu führen:

Die molecularvolumetrische Methode erfordert eine spec. Gewichtsbestimmung im homogenen oder gelösten Zustande. Nur die dritte Stelle des spec. Gewichts muss genau sein. Es genügt daher die Anwendung pipettenartiger Pyknometer von 1 ccm Inhalt. Die nöthige Substanzmenge ist somit gering; bei Anwendung einer Lösung würden einige Zehntel Gramm ausreichen. Kostspielige Apparate, insbesondere Thermometer, werden überflüssig; vor Allem dauert die Zeit einer Moleculargewichtsbestimmung kaum 15—20 Minuten.

Der wesentlichste Unterschied der neuen und älteren Methoden besteht darin, dass mit Ausnahme der in Wasser löslichen Stoffe für die erstere Methode ein annähernde Kenntniss der Constitution erforderlich ist. Da aber in den weitaus meisten Fällen die Entscheidung zwischen 2 oder 3 möglichen Formeln schwankt, so ist dieser Umstand ein grösserer Vortheil als Nachtheil. Die Methode wird dadurch gleichzeitig zu einer Methode der Constitutions-<sup>1)</sup> und wahrscheinlich auch Configurations-Bestimmung.

Weitere Veröffentlichungen erfolgen in kürzester Zeit an anderer Stelle.

Berlin, Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule.

<sup>1)</sup> Einige Beispiele seien gleich hier erwähnt: Das Metastyrol hat nach Angaben im Beilstein die unbestimmte Formel  $(C_8H_8)_x$ . Ist das daselbst angegebene spec. Gewicht 1.054 bei 13° richtig, so ist  $x = 3$ , denn in diesem Falle wird die Contraction  $V_m - v_m = 296.2 - 188.3 = 7.9$ .

Auf S. 176 im II. Band der neuesten Auflage von Beilstein ist ein von Krämer und Böttcher aus dem Petroleum von Baku hergestellter Kohlenwasserstoff der Formel  $C_{12}H_{14}$  beschrieben. Das spec. Gew. wird zu 0.982 bei 15° angegeben. Dieser Kohlenwasserstoff muss 2 Ringe enthalten, denn nur in diesem Falle ist  $V_m - v_m = 161.0 - 150.6 = 10.4$ . Das auf derselben Seite beschriebene Diterobenthyl,  $C_{20}H_{30}$ , müsste 3 Ringe enthalten; das Bixylylen,  $C_{16}H_{16}$ , S. 252, dessen Constitutionsformel noch fraglich, enthält, wie angenommen, 2 Ringe etc. etc.

## 90. J. Traube: Bemerkung.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Im letzten Heft dieser Berichte findet sich auf S. 195 eine vorläufige Mittheilung von Hrn. Konstantin Thaddéeff: Ueber gewisse, aus dem Gewichte der Tropfen geschmolzener Metalle sich ergebende Gesetzmässigkeiten.

Hr. Thaddéeff weist u. a. darauf hin, dass seine Versuche im Einklang stehen mit denen von Quincke.

Meine in diesen Berichten 24, 3074, 1891 enthaltene Arbeit über die Capillaritätsconstanten von Salzen beim Schmelzpunkt hat der Verfasser jedenfalls übersehen.

Die Versuche und Schlüsse des Hrn. Thaddéeff können mich aber nicht veranlassen, an meiner darin enthaltenen Kritik der Quincke'schen Arbeiten etwas zu ändern.

Das Product aus Moleculargewicht und Tropfengewicht ist auch für verwandte Salze sicherlich nicht constant. Es besteht vorläufig nur die von mir hervorgehobene und vom Standpunkte der Jonentheorie aus gewisse beachtenswerthe Beziehung des Tropfengewichts zu der Anzahl der Ionen.

Dieser Satz lässt allerdings eine einfache Beziehung von Aequivalentgewicht und Tropfengewicht, jedoch anderer Art wie der Verfasser meint, vermuthen.

Ob, wie Hr. Thaddéeff als wesentlichstes Ergebniss aus seinen Versuchen folgert, die Producte aus Atomgewicht und Tropfengewicht eines Metalls stets zu einfachen Zahlenverhältnissen führen, müssen weitere Versuche ergeben, und wäre gewiss eine Fortsetzung der Arbeiten nach dieser Richtung erwünscht. Vorläufig erscheinen mir allerdings die Zahlen sehr wenig beweiskräftig.

Auch ich habe ähnliche Versuche mit Metallen ausgeführt, wie der Verfasser, dieselben aber einstweilen aufgegeben<sup>1)</sup> wegen der Schwierigkeiten, die auch der Verfasser zum Theil hervorhebt. Versuche in den von mir beschriebenen Tiegeln mit kleiner Abtropffläche würden immer noch, wie mir scheint, am ehesten zum Ziele führen. Die Abtropffläche muss unter allen Umständen constant sein.

Berlin, Technische Hochschule.

<sup>1)</sup> Ich bemerke, dass noch eine grössere Anzahl von Werthen bisher nicht veröffentlicht wurde; ich hoffe später hierauf zurückkommen zu können. ■

© 2011 Pearson Education, Inc. All rights reserved. This publication is protected by copyright. Any unauthorized use or distribution of this work is prohibited. For more information, contact Pearson Education, Inc., 501 Boylston Street, Boston, MA 02116.

Sitzung vom 11. März 1895.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Elsner, O.,  
Guntram, H., }  
Hahn, A., } Erlangen;  
Hof, H., }  
Sertz, H., }  
Verwer, H., }  
Kraft, Fritz, { Basel;  
Simson, Leo, {  
Franke, Dr. B., } Marburg;  
Wiederhold, C., }  
Schibig, Arnold, }  
Springmann, A., } Zürich;  
Bial, Franz, }  
Bloch, Karl, }  
Fassbender, Fritz, }  
Rawitzer, J., }  
Klein, A., }  
Schneider, Prof. J., Passau;  
Nauck, M., St. Petersburg;  
Carl, Dr. R. W., Rheinau bei Mannheim;  
Reimann, Dr. A., Ludwigshafen;  
Keiser, Karl, Heidelberg;  
Salomonson, Dr. H. W., Amsterdam;  
Wegner, Max, Berlin;  
Arnold, W., Grossenheim;  
Hildebrand, O., Würzburg;  
Seherr-Thoss, M., Freiherr von, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Henke, Dr. Fritz, Univer.-Labor., Halle (durch D. Vorländer und R. Schenck);

Heidenreich, Dr. Carl, Farbenfabriken, Elberfeld (durch  
B. Heymann und K. Demuth);

Grünsaft, Dr. F., Techn. Hochschule, Karlsruhe (durch  
C. Engler und E. Dieckhoff);

Kottenhahn, Dr. W., U. 3 No. 19, Mannheim (durch  
P. Jacobson und K. Auwers);

Perdikas, Theodor, Pension Rosenberg, Haldenbachstr.,  
Zürich (durch A. Werner und A. Bischler);

Gross, Rudolf, Techn. Hochschule, Braunschweig (durch  
R. Meyer und J. Biebringer);

Göbel, K.,  
Lüttringhaus, A.,  
Jochheim, E.,

Univ.-Labor., Jena (durch R. Pschorr  
und P. Duden);

Bammann, Dr. Hans, Farbenfabriken, Elberfeld (durch  
Fr. Matz und F. Lorenzen);

Meyer, Dr. Gustav, Bramsche bei Osnabrück (durch  
H. Reckleben und W. Schilling);

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 91. F. Bender: Ueber die Einwirkung von Alkalien auf *p*-Nitrotoluolsulfosäure.

[Mittheilung aus der chemischen Fabrik von A. Leonhardt & Co.,  
Mühlheim a. Main].

Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

In einer kürzlich <sup>1)</sup> erschienenen Arbeit theilen O. Fischer und Hepp einige Resultate mit, welche sie bei der Behandlung von *p*-Nitrotoluol oder dessen Sulfosäure mit concentrirtem Alkali bei möglichst gelinder Wärme erhalten haben.

Bei der Analogie der Versuchsbedingungen, die beim Nitrotoluol und dessen Sulfosäure angewandt wurden, muss es nun auffallend erscheinen, dass in einem Fall ein Gemisch von wenigstens drei Körpern, im anderen Fall ein einheitliches Product entstehen soll. Ich habe nun in der That feststellen können, dass das als Dinitrosostilbendisulfosaure bezeichnete Product nicht einheitlich ist, sondern

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2231.

aus einem Gemenge von wenigstens zwei Körpern besteht, von denen aber keiner das Verhalten einer Dinitrostilbendisulfosäure zeigt; der eine muss vielmehr seinem Verhalten nach als Azoxystilbendisulfosäure bezeichnet werden, in dem zweiten scheint nach den bisherigen Beobachtungen Dinitrodibenzylsulfosäure vorzuliegen; er ist als ein Zwischenproduct aufzufassen, da er durch Einwirkung von Alkali unter bestimmten Bedingungen in Stilbenderivate überführbar ist.

Zur Trennung beider Körper wird der nach O. Fischer und Hepp<sup>1)</sup> bei der Condensation erhaltene gelbe krystallinische Niederschlag nach dem Abfiltriren und Abpressen mit 7 Th. Spiritus, 9 Th. Wasser und etwas Essigsäure (um einer Reduction durch alkoholisches Natron vorzubeugen) gut ausgekocht. Dabei geht ein Theil mit gelbrother Farbe in Lösung. Man filtrirt heiss, wäscht mit etwas verdünntem Spiritus nach, presst und trocknet den ungelösten Theil (A). Aus dem Filtrat scheiden sich beim langsamen Erkalten kleine rothe, undeutlich krystallinische Körner aus — offenbar das, was O. Fischer und Hepp als *derbe, röthlich schimmernde Kryställchen* bezeichnen — welche nach 12stündigem Stehen in der Kälte filtrirt werden (B). Das schwach gelb gefärbte Filtrat von B wird hierauf durch Eindampfen vom Spiritus befreit und heiss mit so viel Chlorkaliumlösung versetzt, dass beim Erkalten eine reichliche Krystallisation erfolgt. Der auskrystallisirte Dinitrokörper kann durch Umkrystallisiren oder durch Kochen der wässrigen Lösung mit Salpetersäure oder etwas Bichromat und Schwefelsäure von etwa noch anhaftendem gelben Farbstoff befreit werden.

#### Untersuchung der Fractionen A und B.

Beide Producte lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe auf. Die Barytsalze sind äusserst schwer löslich. Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht Diamidostilbendisulfosäure. Bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure, bis eine klare, wenig intensive Lösung entstanden ist (wozu mehr  $\text{CrO}_3$  erforderlich ist als O. Fischer und Hepp angeben) entsteht Dinitrostilbendisulfosäure.

Da die Elementaranalyse bei der Kleinheit der hier in Betracht kommenden Differenzen keinen sicheren Aufschluss über die Zusammensetzung liefern kann, so wurde, um den Reductionsgrad der Producte festzustellen, ein Verfahren angewendet, ähnlich dem, welches schon O. Fischer und Hepp angedeutet haben, nämlich die successive Reduction mit Eisenoxydul. Um hier richtige Resultate zu erhalten, d. h. das Oxydul möglichst in Oxyd überzuführen, ist es nöthig, bei Kochhitze und bei Gegenwart von überschüssigem Alkali zu arbeiten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 664.

Als Endpunkt kann nicht die Bildung von Diamidostilbendisulfosäure dienen, da eine so weitgehende Reduction nur unvollständig erfolgt, sondern nur die Entfärbung der Flüssigkeit unter Bildung einer sehr leicht wieder oxydablen Substanz, offenbar Hydrazostilbendisulfosäure. Selbst in diesem Stadium beobachtet man deutlich, dass der Eisenniederschlag nicht rein braun, sondern schwarzbraun gefärbt ist. Die Bestimmung muss also etwas zu hohe Werthe für den zugeführten Wasserstoff geben. Es wurde folgendermaassen operirt:

4.3 g wurden in 500 ccm Wasser und 20 ccm Natronlauge von 30 pCt. in einem Literkolben, der gegen Luftzutritt (durch Stopfen und rechtwinklig gebogenes Glasrohr) geschützt war, kochend gelöst und allmählich mit einer Eisenvitriollösung versetzt, die 28 g in 300 ccm enthielt, so dass 30 ccm 1 Atom Wasserstoff entsprechen. Nach jedem Zusatz wurde ein Tropfen der Lösung in etwas concentrirte Schwefelsäure gebracht und die Farbe der Lösung beobachtet.

Das Resultat war folgendes:

	Farbe der Lösung	Lösung in Schwefelsäure	Eisenniederschlag
Ursprüngliche Substanz	rothgelb	roth	—
+ 1 H	röther	violet	braun
+ 2 H	noch röther	grünlich blau	braun
+ 3 H	schon Abnahme der Intensität	etwas röther blau	braun
+ 4 H	fast farblos	violet	schon etwas dunkler
+ 4 $\frac{1}{3}$ H	farblos	—	schwärzlich braun

Es liegt hiernach Azoxystilbendisulfosäure vor, welche auf 4.26 g 4 Atome Wasserstoff verlangt (Dinitroostilbendisulfosäure würde auf 4.42 g 6 Atome Wasserstoff erfordern).

Die Producte A und B erwiesen sich bei dieser Untersuchung als identisch.

Die Dauer einer solchen Titration betrug etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde. Es wurde durch einen besonderen Versuch festgestellt, dass bei  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen der alkalischen Lösung der ursprünglichen Substanz letztere (der Färbung der wässrigen und schwefelsauren Lösung nach) keine Veränderung erleidet.

#### Dinitrokörper.

Eine Kaliumbestimmung ergab 15.1 pCt. Kalium; berechnet für dinitrodibenzylsulfosaures Kalium 15.4 pCt. Die Substanz wurde bis zu constantem Gewicht bei 140° getrocknet. Da sie bei directem Erhitzen lebhaft verpufft, musste sie mit Schwefelsäure angefeuchtet und langsam verbrannt werden.

Das Kaliumsalz löst sich in Wasser leicht mit wenig intensiver, gelber Farbe auf. Natronlauge fällt die wässrige Lösung sehr leicht. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist orange. Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure und mit Eisenvitriol und Ammoniak entsteht eine schwer lösliche, diazotirbare Amidosäure, welche verschieden von Diamidostilbendisulfosäure ist.

Die Umwandlung in färbende Stilbenderivate erfolgt bei mässiger Temperatur und mit concentrirter Lauge nur sehr langsam, wesentlich rascher beim Kochen mit verdünnter Lauge.

Bei der successiven Reduction mit Eisenvitriol und Natronlauge tritt zugleich Bildung von Stilbenfarbstoffen oder Reduction der letzteren ein. Die so erhaltenen Orangefarbstoffe liefern bei der Reduction Diamidostilbendisulfosäure.

Weitere Mittheilungen über den Gegenstand werden folgen.

## 92. Franz Feist und Hugo Arnstein: Ueber phenylirte Aethylendiamine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt von F. Feist.)

Ein Referat im letzten Hefte dieser Berichte machte uns auf eine vorläufige Mittheilung Purgotti's (in der Gazz. chim. 24, [2] 427) über die Reduction der Aminonitrile aufmerksam. Durch Behandeln des Cyanbenzylamins,  $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot NH_2$ , mit Zinn und Salzsäure hat Purgotti eine ölige Base erhalten, die er auf Grund der Analyse des Platinsalzes und einer Stickstoffbestimmung der Dibenzoylverbindung (N gef. 8.01, ber. 8.13) als Phenyläthylendiamin,  $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2NH_2$ , anspricht.

Anschliessend an die von Feist<sup>1)</sup> ausgeführte Darstellung des Diphenyläthylendiamins durch Reduction der Benzildioxime ist der Eine von uns (Arnstein) seit längerer Zeit damit beschäftigt, die phenylirten 1,2-Diamine zu charakterisiren und namentlich zu untersuchen, welchen Einfluss die Gegenwart von Phenylgruppen auf die Condensationsfähigkeit der Diamine zu ringförmigen Complexen ausübt. Wir bedurften daher auch des Phenyläthylendiamins und haben dasselbe vor geraumer Zeit durch Reduction des Phenylglyoxims mit Natrium und Alkohol dargestellt.

Die freie Base ist eine hellgelbe, alkalisch riechende Flüssigkeit, die bei Winterkälte nicht erstarrt, bei 243 — 246° siedet und viel stärker Kohlensäure anzieht als das Diphenyläthylendiamin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 213.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}N_2$ .

Procente: N 20.58.

Gef. » » 20.36.

Sie ist leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, sehr leicht in Wasser, aus welchem sie nur durch sehr starken Alkalizusatz ölig ausgeschieden werden kann.

Das Carbaminat fällt beim Einleiten von Kohlensäure in die Aetherlösung der Base als reinweisses Pulver aus, welches bei  $155^\circ$  unter Gasentwicklung schmilzt.

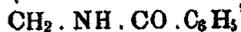
Das Pikrat,  $C_8H_{12}N_2 \cdot (C_6H_5(NO_2)_2OH)$ , scheidet sich beim Versetzen des Carbaminats mit Pikrinsäurelösung allmählich in gelben, körnigen Kryställchen vom Schmelzpunkt  $160^\circ$  ab. Es ist löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser, löslich ferner in Aether und Alkohol, unlöslich in Benzol und Ligroin.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{15}N_5O_7$ .

Procente: N 18.86.

Gef. » » 18.89.

Durch Behandeln der Base mit Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumann'schen Methode entsteht die Dibenzoylverbindung,  $C_6H_5 \cdot CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$  in Form eines weissen, körnigen, in



Aether und kaltem Alkohol ziemlich schwer, in Benzol, heissem Wasser und Eisessig ziemlich leicht löslichen Pulvers vom constanten Schmelzpunkt  $217^\circ$ . Purgotti erhielt ein Benzoylirungs-Product, welches, aus alkoholischer Lösung wiederholt mit Wasser ausgefällt, bei  $83$  bis  $84^\circ$  schmolz. Seine Ausbeute war indess so gering, dass er nur die bereits oben angeführte Stickstoffbestimmung machen konnte. Hier ist also eine Unstimmigkeit vorhanden, die den Zweifel aufkommen lässt, ob Purgotti wirklich die gesuchte Base in Händen hatte. Der Schmelzpunkt  $217^\circ$  der Dibenzoylverbindung des monophenylirten Diamins entspricht in seiner Grössenordnung dem der Dibenzylverbindung =  $245^\circ$ <sup>1)</sup> und der Dibenzoylverbindung des Diphenyläthylendiamins =  $287^\circ$ <sup>2)</sup>, dagegen der von Purgotti angegebene nicht.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{20}N_2O_2$ .

Procente: C 76.74, H 5.81, N 8.13.

Gef. » » 76.63, 76.53, » 6.03, 5.96, » 8.19.

Trinitrodibenzoylphenyläthylendiamin entsteht beim Behandeln der Dibenzoylverbindung mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte. Es ist ein in Wasser unlösliches gelbes Pulver vom Schmelzpunkt  $117^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_8H_5(NO_2)_3(NHCOC_6H_5)_2$ .

Procente: N 14.61.

Gef. » » 14.66, 15.14.

<sup>1)</sup> A. W. v. Hofmann, diese Berichte 21, 2332.

<sup>2)</sup> Arnstein.

Mit der Base und ihren Acylproducten sind, ebenso wie dem Diphenyläthylendiamin<sup>1)</sup> verschiedenartige Condensationen ausgeführt worden, desgleichen die Umwandlung der Acylverbindungen in hydrirte Imidazole, worüber Näheres in der Dissertation von Arnstein und später in diesen Berichten erscheinen wird.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

98. Alb. Edinger: Ueber die Bestimmung des Schwefels und des Chlors vermittelt Natriumsuperoxyd.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Das in letzter Zeit in grosser Reinheit in den Handel gebrachte Natriumsuperoxyd eignet sich in gewissen Fällen zur Bestimmung des Chlors und Schwefels ganz vorzüglich und zwar sowohl in anorganischen wie organischen Verbindungen. Ich will nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass schon in früherer Zeit diesbezügliche Versuche von Hempel<sup>2)</sup>, Clark<sup>3)</sup> ferner von Poleck<sup>4)</sup>, Hoemel, Casner<sup>5)</sup> und schliesslich neuerdings von Spüller und Callmann<sup>6)</sup> gemacht worden sind. Dieselben bewegten sich jedoch ausschliesslich auf anorganischem Gebiete. Durch eine Reihe von Untersuchungen habe ich nun festgestellt, dass man das Natriumsuperoxyd bei den meisten anorganischen Schwefelverbindungen, behufs Ueberführung des Schwefels in Natriumsulfat im Verein mit wenig Soda im Porzellantiegel dann ganz gut anwenden kann, wenn man keine Rücksicht auf Kieselsäure zu nehmen hat, ebenso habe ich gefunden, dass man auf diesem Wege Chlor neben Schwefel durch Ueberführung in Chlornatrium neben Natriumsulfat leicht quantitativ bestimmen kann.

Besonders verwendbar aber für alle organischen Chlor- und Schwefelverbindungen, die in alkalischer Lösung nicht flüchtig sind, hat sich das Natriumsuperoxyd in wässriger Lösung bewährt. So konnte durch Einengen von Sulfonsäuren und Mercaptanen vermittelt einer drei- bis vierprocentigen Natriumsuperoxydösung in einem Platingefäss und Auskochen des schwach geglühten Rückstandes mit concentrirter Natriumsuperoxydlösung der Schwefel leicht in Natriumsulfat übergeführt werden. Aehnlich gestaltete sich die Be-

<sup>1)</sup> Die Spaltung des Diphenyläthylendiamins in optisch active Componenten ist ebenfalls durchgeführt worden.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 193 f. <sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. 1893, 1, 1079 ff.

<sup>4)</sup> Ber. d. Breslauer naturf. Gesellsch., 1. Dec. 1893.

<sup>5)</sup> Arch. d. Pharm. 1894, 220 ff. <sup>6)</sup> Chem.-Ztg. 1894, 2039.

stimmung des Chlors im Tetrachlorchinon in Form von Chlornatrium. Die Gefässe zeigten hierbei keinerlei Gewichtsabnahme oder erwiesen sich irgendwie beschädigt.

Ganz ausgezeichnet liess sich schliesslich — im Speciellen bei unlöslichen Platinsalzen der Chinolinreihe — Chlor neben Platin bestimmen, wenn man nämlich die abgewogene Menge Substanz mit einer concentrirten Lösung des Superoxyds in einer Platinschale zur Trockne verdampft, dann kurze Zeit weiter erhitzt und die übrig bleibende Schlacke nochmals mit Natriumsuperoxydlösung auskocht.

Nach dem Filtriren bestimmt man in dem mit verdünnter Salpetersäure anzusäuernenden Filtrat das Chlornatrium und verascht alsdann das Filter sammt Inhalt in der nämlichen Schale, in welcher die Reaction vorgenommen wurde. Man erhält hierbei vorzüglich stimmende Resultate sowohl für Chlor- wie Plattingehalt.

Die eingehende Veröffentlichung der diesbezüglichen Versuche wird demnächst erfolgen.

Freiburg i. Br., Universitätslaboratorium, im Februar 1895.

#### 94. Richard Meyer: Zur Constitution des Fluoresceins.

(Eingegangen am 8. März.)

Die interessanten Erörterungen, durch welche C. Graebe<sup>1)</sup> kürzlich die Fluoresceinfrage von einem neuen Gesichtspunkte beleuchtet hat, geben mir Anlass zu einigen Bemerkungen.

Bis vor etwa sechs Jahren war die von Knecht vertheidigte Ansicht, nach welcher der Phtalsäurerest bei der Fluoresceinbildung zu den Sauerstoffatomen der beiden Resorcinmoleküle in Metastellung tritt, unter den Chemikern die herrschende<sup>2)</sup>. Dem gegenüber habe ich damals die Ansicht ausgesprochen, das Fluorescein sei ein *o-p*-Derivat<sup>3)</sup>. Als Folgerung dieser Auffassung ergab sich die Annahme eines Pyronringes im Fluoresceinmolekül und die weitere Vermuthung, die von Baeyer als Nebenproduct bei der Darstellung des Phenolphtaleins beobachtete, von ihm als Phenolphtaleinanhydrid bezeichnete, später Fluoran genannte Verbindung sei die Mutter-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 28.

<sup>2)</sup> s. z. B. Baeyer, Ann. d. Chem. 212, 348; G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers II 525.

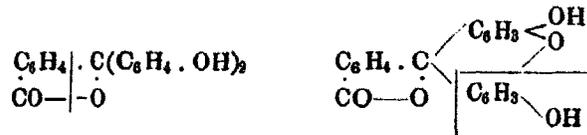
<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 3376. Bald nach dieser Abhandlung erschien die erste Auflage von R. Nietzki's Chemie der organischen Farbstoffe (Berlin 1889), in welcher S. 117 dieselbe Anschauung angedeutet aber nicht weiter ausgeführt wurde.

substanz der Fluoresceingruppe. Dieser Körper musste dann gleichfalls den Pyronring enthalten und also durch *o*-Condensation entstanden sein.

Es gelang nun, den experimentellen Nachweis für die vermuthete Beziehung zwischen Fluorescein und Fluoran sowie für die angenommene Constitution des letzteren zu führen. Für die *p*-Stellung der Fluoresceinhydroxyle gegenüber dem Phtalsäurerest schien mir damals ein besonderer Nachweis nicht erforderlich. Ich muss aber die Berechtigung der Graebe'schen Bemerkungen, welche sich hauptsächlich auf damals nicht bekannte, übrigens meist negative Thatsachen stützen, anerkennen<sup>1)</sup>. Nach diesen ist die *p*-Stellung der beiden Hydroxyle zwar nicht ausgeschlossen; Graebe hält es indessen für wahrscheinlicher, dass beide, oder mindestens eines von ihnen die *o*-Stellung zu dem Phtalsäurereste einnimmt.

Ganz kürzlich hat nun L. Matras<sup>2)</sup> in der Genfer chemischen Gesellschaft mitgeteilt, dass bei der Zersetzung des Dinitrofluoresceins durch Kalilauge das flüchtige, bei 85° schmelzende Nitroresorcin entsteht, welchem wahrscheinlich die Formel  $\text{OH} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH} = 1 : 2 : 3$  zukommt. Hiernach müsste wenigstens das eine der beiden Hydroxyle die *p*-Stellung einnehmen. (Ist inzwischen durch die Versuche von G. Heller bewiesen.)

Nach dem Bekanntwerden der Abhandlung Graebe's habe ich einige Versuche begonnen, um womöglich neue Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Frage zu gewinnen. Es schien mir von Interesse, die Einwirkung schmelzenden Alkalis auf das Fluoresceinchlorid zu untersuchen. Nach den bisherigen Erfahrungen können die Phtaleine durch diese Operation in zwei verschiedenen Richtungen gespalten werden. Während Phenolphtalein dabei in Benzoesäure und Dioxybenzophenon zerfällt, giebt Fluorescein Resorcin und Dioxybenzoylbenzoesäure:



Das Fluoran spaltet sich bei der Destillation mit Kalk im Sinne des ersten Schemas in Benzoesäure und Xanthon<sup>3)</sup>. Die Benzoesäure zerfällt dabei natürlich weiter in Kohlensäure und Benzol. — Schmilzt man dagegen das Fluoran mit Kali, so wird die letztere Spaltung, wie ich bereits vor längerer Zeit beobachtet habe,

<sup>1)</sup> Die interessante Abhandlung von G. Heller in No. 4 der Berichte (S. 312) war mir bei Abfassung der vorliegenden Mittheilung noch nicht bekannt.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 19, 408.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2118.

vermieden. Es hat sich aber gezeigt, dass die Reaction in zwei Phasen verläuft, welche sich ziemlich scharf von einander trennen lassen<sup>1)</sup>.

1) 3 g Fluoran wurden mit 15 g Aetzkali unter Zusatz von etwas Wasser im Silbertiegel auf einer kleinen Flamme gelinde erwärmt. Die Masse nahm zuerst eine schwach röthliche, später eine schmutzig-grüne Färbung an. Bei weiterer Steigerung der Temperatur schied sie sich in zwei Schichten, die untere war durchsichtig und nur schwach gelb gefärbt, die obere dunkelbraun und zähflüssig. Schliesslich wurde die ganze Masse homogen.

Die Schmelze löste sich in Wasser mit rothbrauner Farbe; Salzsäure fällte aus dieser Lösung ein zuerst zähflüssiges, allmählich erstarrendes Harz. Durch die weitere Untersuchung ergaben sich als Reactionsproducte: Benzoëssäure, Salicylsäure und Phenol. Hiernach zerfällt das Fluoran beim Schmelzen mit Kali zunächst — ebenso wie bei der Destillation mit Kalk — in Benzoëssäure und Xanthon; letzteres aber wird dann, wie auch schon Graebe<sup>2)</sup> beobachtete, zunächst in *o*-Dioxybenzophenon übergeführt und dieses dann weiter in Salicylsäure und Phenol gespalten.

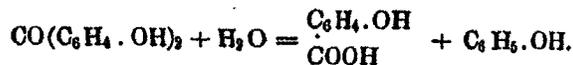
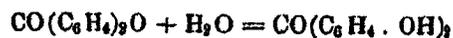
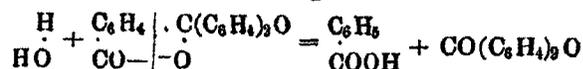
2) 5 g Fluoran und 25 g Aetzkali wurden mit Wasser angefeuchtet und dann ebenso wie vorher verschmolzen, die Schmelze aber unterbrochen, nachdem die Masse sich in zwei Schichten getheilt hatte. Die untere, klar und schwach gelb gefärbt, liess sich abgiessen und erwies sich als nahezu reines Aetzkali. Die obere, rothbraune Schicht haftete in der Schale und erstarrte beim Erkalten zu einer festen Masse. Sie löste sich in Wasser unter Zurücklassung einer kleinen Menge unangegriffenen Fluorans. Die nähere Untersuchung zeigte, dass die Reaction in demselben Sinne verlaufen war, wie bei dem ersten Versuche; nur war das aus dem Xanthon entstandene *o*-Dioxybenzophenon bei der mässigeren Temperatur nicht weiter zerlegt, sondern konnte als solches isolirt und charakterisirt werden. Mit Eisenchlorid gab es eine braunrothe Färbung; in alkoholischem Kali gelöst schied es auf Zusatz von Aether das, von Graebe und Feer<sup>3)</sup> beobachtete gelbe, krystallinische Kalisalz aus. Die aus dem Reactionsproducte isolirte Benzoëssäure schmolz nach geeigneter Reinigung bei 120—121°. Ihr Silbersalz ergab bei der Analyse 47.7 pCt. Silber, berechnet 47.2.

<sup>1)</sup> Die Versuche sind in der Inaug.-Dissertation des Herrn H. Hoffmeyer (Rostock 1893) eingehend beschrieben.

<sup>2)</sup> Graebe und Ebrard, diese Berichte 15, 1675.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 10, 2906.

Demnach spielen sich bei der Einwirkung schmelzenden Alkalis auf Fluoran nach einander die folgenden Reactionen ab:



Wenn das Fluoresceïnchlorid sich in der Kalischmelze analog verhält, so war als Reactionsproduct neben Benzoësäure und Resorcin eine oder auch zwei Dioxybenzoësäuren zu erwarten, deren Natur vielleicht einen Schluss auf die schwebende Frage erlauben konnte.

Es hat sich nun bei den ersten Vorversuchen gezeigt, dass der Process wenigstens theilweise in der gewünschten Richtung verläuft. Zwar bildete sich gleich zu Anfang etwas Fluoresceïn, von welchem zu erwarten ist, dass es weiter in Resorcin und Dioxybenzoylbenzoësäure zerfallen wird. Aber in dem Reactionsproducte liessen sich auch erhebliche Mengen von Benzoësäure nachweisen. Zugleich gab sich die Gegenwart von Oxyssäuren durch die Eisenchloridreaction zu erkennen. Einheitlicher scheint die Reaction zu verlaufen, wenn statt des Kalis Aetznatron angewendet wird; ich hoffe über das Ergebnis der in diesem Sinne angestellten Versuche bald berichten zu können.

Bei diesem Anlasse sei auch eine Bemerkung zu der im zweiten Hefte der Berichte erschienenen Notiz von Br. Pawlewski über »Isophenolphtaleïn« und »Allofluoresceïn«<sup>1)</sup> gestattet. Mit ersterem Namen belegt der Verfasser einen aus Phtalylchlorid und Phenol erhaltenen Körper, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, welcher nach Bildung und Eigenschaften nichts anderes ist als der längst bekannte Phtalsäurephenyläther. Ueber die Natur der von ihm aus Phtalylchlorid und zweiwerthigen Phenolen erhaltenen Verbindungen will ich keine Hypothesen aufstellen.

Schliesslich seien hier noch einige, zur näheren Charakteristik der durch Reduction des Fluorans entstehenden Hydrofluoransäure<sup>2)</sup>

COOH . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . CH <  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right> \text{O}$  ermittelten Daten angeführt<sup>3)</sup>. Die Salze, selbst die der Alkalien, zeichnen sich durch grosse Schwerlöslichkeit aus. Das Natriumsalz scheidet sich aus seinen Lösungen in farblosen, naphthalinähnlichen Blättchen ab; das Baryum- und Magnesiumsalz sind mikrokrySTALLINISCHE, das Strontium-, Zink-, Kupfer- und Silbersalz amorphe Niederschläge. Letzteres lieferte bei der Analyse 26.0 pCt. Silber; berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>AgO<sub>3</sub>: 26.4.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 108.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1386, 2118.

<sup>3)</sup> H. Hoffmeyer, Inaug.-Dissertation.

Der Methyl- und Aethylester wurden durch Einleiten von Salzsäure in die methyl- bzw. äthylalkoholische Lösung der Säure erhalten. Ersterer krystallisiert aus Methylalkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 123—125°.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{13}O_3 \cdot CH_3$ .

Procente: C 79.75, H 5.06.

Gef. » » 80.14, » 5.27.

Der Aethylester schießt aus Alkohol in Blättchen an. Schmelzpunkt 99—101°.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{13}O_3 \cdot C_2H_5$ .

Procente: C 80.00, H 5.46.

Gef. » » 80.41, » 5.77.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Labor. für analyt. und techn. Chemie.

### 95. C. Blacher: Synthesen mittels Natramidverbindungen.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. März.)

Die leichte Ersetzbarkeit einiger charakteristischer, am Kohlenstoff sitzender Wasserstoffatome durch Metalle hat zu den fruchtbarsten Synthesen in der organischen Chemie geführt; ebenso hat die Ersetzbarkeit der an einem Stickstoffatom befindlichen Wasserstoffatome durch Metalle schon zu einzelnen Versuchen, analoge Synthesen auszuführen, Veranlassung gegeben, jedoch ist es bei den einzelnen Versuchen geblieben und eine Untersuchung dieser Synthese im Allgemeinen fehlt noch.

Die von mir unternommene Arbeit soll nun der Anfang einer systematischen Untersuchung dieses Gebietes sein.

Was die Ersetzbarkeit der in Rede stehenden Wasserstoffatome anbetrifft, so ist sie nicht überall die gleich leichte. Im Allgemeinen lassen sich die Amidwasserstoffe leichter durch Metalle ersetzen wie die Aminwasserstoffe. Auf das Diphenylamin wirkt das Natrium erst bei dessen Siedetemperatur (310°<sup>1)</sup>); Kalium wirkt auf Anilin schon leichter ein<sup>2)</sup>; ein Säureradical wirkt jedoch immer günstig; das Natracetanilid läßt sich bekanntlich darstellen durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Acetanilid und Abdestilliren des Alkohols im Vacuum, und das Dibenzamid löst sich sogar in Natronhydrat zu dem

<sup>1)</sup> Heydrich, diese Berichte 18, 2156.

<sup>2)</sup> Mertz, Weith, diese Berichte 6, 1514.

Salze  $(C_2H_5 \cdot CO)_2NNa$ , welches beim Einengen der Lösung herauskrystallisiert, und hat die Eigenschaften einer einbasischen Säure<sup>1)</sup>.

Es war nun zu erwarten, dass sich das Natrium auch in die Säureamide selbst wird einführen lassen können; beim Acetamid sind die Verbindungen  $Hg(C_2H_5O \cdot NH)_2$ <sup>2)</sup> und  $Ag(C_2H_5O \cdot NH)$  schon bekannt, jedoch nicht zu synthetischen Zwecken benutzt worden, und das Acetamidnatrium ist meines Wissens nach nicht dargestellt worden.

Ich habe nun gefunden, dass das Natrium sich sehr leicht in die Säureamide einführen lässt und habe das Acetamidnatrium, das Benzamidnatrium und das Phenylharnstoffnatrium dargestellt und zwar auf folgende Weise:

Eine Molekel des Amids wurde in der gerade zur Lösung nöthigen Menge absoluten Alkohols heiss gelöst, diese Lösung in eine einer Molekel entsprechende, 5 procentige Lösung von Natrium in absolutem Alkohol gegossen und der Alkohol im Vacuum im Wasserbade abdestillirt; schon nach einiger Zeit krystallisirte die Natriumverbindung in glänzenden Blättchen aus dem Alkohol; nach dem vollständigen Abdestilliren des Alkohols wurde die Substanz noch einige Stunden im Vacuum im Wasserbade oder im Oelbade bei einer Temperatur 200°, bei welcher diese Verbindungen noch beständig sind, gehalten. Gewöhnlich war schon die Wasserbadtemperatur genügend, denn der Rückstand hatte das für die Natriumverbindung nöthige theoretische Gewicht; das Trocknen konnte durch Herausnehmen und Pulvern der Substanz beschleunigt werden.

In diesem feinpulverigen, staubtrockenen Zustande wurden die Natriumverbindungen zu den Synthesen verwandt und zwar, da Anwesenheit von hydroxylhaltigen Lösungsmitteln bei der Synthese sofort das Amid regenerirte, suspendirt in über Natrium destillirtem Aether, Benzol, Toluol und Xylol, je nach der für die Umsetzung günstigen Temperatur.

Um eine Analogie mit den Malon- und Acetessigestersynthesen beizubehalten, habe ich die Einwirkung von 1. halogensubstituirten Kohlenwasserstoffen, 2. Säurechloriden, 3. Jod und 4. halogensubstituirten Säureestern auf die Natriumverbindungen vorgenommen und zur Prüfung der Synthesen das Benzamid dem Acetamid vorgezogen, weil letzteres wegen seiner Wasserlöslichkeit Schwierigkeiten beim Aufarbeiten bieten konnte.

Zu jedem der vier Versuche habe ich nun die bequemsten Repräsentanten gewählt und folgende Synthesen durchzuführen versucht.

<sup>1)</sup> Barth, Senhofer, diese Berichte 9, 975.

<sup>2)</sup> Markownikow, J. 1865, 325.

1.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHNa + ClCH_2 \cdot C_6H_5$   
 $= C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + ClNa.$
2.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHNa + ClCO \cdot C_6H_5$   
 $= (C_6H_5 \cdot CO)_2NH + ClNa.$
3.  $2 C_6H_5 \cdot CO \cdot NHNa + J_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2 + 2 JNa.$
4.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHNa + ClCH_2 \cdot COOC_2H_5$   
 $= C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + ClNa.$

#### 1. Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzamidnatrium.

Eine Molekel Benzamidnatrium (3.5 g) wurde in Xylol (50 ccm) suspendirt, die entsprechende Menge Benzylchlorid (3 g) zugegeben und die Masse an einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Steigrohr kochen gelassen. Nach 13 Stunden war neutrale Reaction eingetreten; die Lösung wurde heiss vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt, aus dem Filtrat krystallisirte eine Substanz, die sich durch Fractioniren aus Benzol leicht in Benzamid und eine Verbindung zerlegen liess, welche aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt den Schmp. 105—107° hatte und in kurzen Prismen ausfiel.

Es war das erwartete Benzoylbenzylamin,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , wie folgende Analyse zeigt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}NO$ .

Procente: C 79.62, H 6.16.

Gef. » » 79.66, » 6.34.

Diese Verbindung ist in der Hitze löslich in Benzol, Chloroform, in der Kälte in Alkohol, Aceton, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Bei weiterer Ausarbeitung dieser Synthese will ich versuchen durch Spaltung ausser zu dem schon von Rudolph<sup>1)</sup> auf diesem Wege erhaltenen Benzylamin auch zu dem Methylamin, Aethylamin und womöglich zum Aethylendiamin zu gelangen, falls ihre Benzoyl- oder Acetyl-derivate sich auf diesem Wege darstellen lassen.

#### 2. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzamidnatrium.

Eine Molekel Benzamidnatrium (3.5 g) wurde in Xylole suspension mit der einer Molekel entsprechenden Menge (3.5 g) Benzoylchlorid in Reaction gebracht; sofort erwärmte sich die Flüssigkeit stark und war auch bald neutral. Nach dem Abkühlen wurde der ausgeschiedene Niederschlag durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, getrocknet und mit Wasser ausgekocht. Chlornatrium löste sich im Wasser, ebenso Benzamid, welches nach dem Erkalten ausfiel. Beim weiteren Auskochen des Niederschlags mit möglichst wenig Alkohol krystallisirte aus letzterem eine Verbindung, welche den Schmp. 148—150°

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 1297.

hatte und mit dem schon früher<sup>1)</sup> dargestellten Dibenzamid identisch war. Die Analyse bestätigte es.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}NO_2$ .

Procente: N 6.22.

Gef. » » 6.47.

Der in Alkohol schwer lösliche Theil liess sich aus heissem Xylol oder viel heissem Alkohol umkrystallisiren, aus welchem er in feinen Nadelchen ausfiel, hatte den Schmp. 207—208° und erwies sich diese Verbindung aus der Analyse als das Tribenzamid:  $(C_6H_5 \cdot CO)_3N$ .

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{15}O_3N$ .

Procente: C 76.59, H 4.58, N 4.25.

Gef. » » 76.44, » 4.64, » 4.51.

Diese Verbindung ist in heissem Benzol, Toluol, Xylol und Aceton leicht, in den übrigen Lösungsmitteln schwer löslich, in Wasser und Ligroin unlöslich.

Die Bildung des Tribenzamids war hier zu erwarten, es tritt jedoch in geringerer Menge auf, wenn man bei niedriger Temperatur arbeitet. Ich will noch auf diesem Wege zu den gleich und verschieden diacydylirten Ammoniaken gelangen, welche Verbindungen ich zu Synthesen in der folgenden Gruppe verwenden will.

### 3. Einwirkung von Jod auf Benzamidnatrium.

Das Benzamidnatrium (3.5 g) wurde in Xylol suspendirt und in die siedende Lösung eine Lösung von Jod in Xylol eintropfen gelassen, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Es schienen sich dabei intermediär Jodadditionsproducte zu bilden, da jeder Tropfen eine schnell verschwindende, jedoch dunkle Braunfärbung hervorrief.

Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt, nach dem Trocknen mit Wasser ausgekocht und aus heissem Xylol oder viel Alkohol umkrystallisirt; aus dem mit Natriumthiosulfatlösung ausgeschüttelten, getrockneten und eingeengten Filtrate krystallisirte dieselbe Verbindung. Ihr Schmelzpunkt lag bei 204°—205°.

Analyse: Berechnet für  $C_{14}H_{12}N_2O_2$ .

Procente: C 70.00, H 5.00, N 11.67.

Gef. » » 70.20, » 5.07, » 11.52.

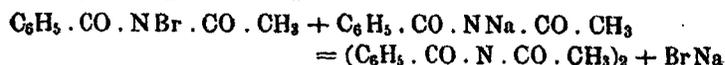
Diese Analyse stimmte wohl auf das zu erwartende symmetrische Dibenzoylhydrazin; den Schmelzpunkt dieser Verbindung hat jedoch Strave<sup>2)</sup> zu 233° angegeben, mithin lag hier etwas Anderes vor.

<sup>1)</sup> Barth, Senhofer, diese Berichte 9, 975. Pinner, Klein, diese Berichte, 11, 764.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 50, 295.

Es erwies sich, dass hier der symmetrische Benzoylphenylharnstoff,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , entstanden war und zwar auf analogem Wege wie die von A. W. v. Hofmann<sup>1)</sup> beobachtete Bildung von  $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$  aus Acetbromamid, Acetamid und Natronlauge. Wie dort Hofmann diese Reaction aus dem intermediär auftretenden Cyansäuremethylester erklärt, so kann hier auch durch Einwirkung von Jod auf das oben erwähnte Additionsproduct durch successives Austreten von Jodnatrium und Jodwasserstoff die Verbindung  $C_6H_5 \cdot O \cdot CN$  entstehen, die mit dem durch den Jodwasserstoff regenerirten Benzamid sich zu dem entsprechenden Harnstoff condensirt. Letzteres ist ja auch von Kühn<sup>2)</sup> auf diesem Wege erhalten worden; er giebt freilich den Schmp.  $199^\circ$  an, dieser Unterschied ist jedoch zu gering, als dass man beide Verbindungen nicht für identisch halten könnte, zumal die anderen Eigenschaften übereinstimmen und ich durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylharnstoffnatrium, wie auch das Näheren mitgetheilt werden soll, unter andern eine Verbindung erhalten habe, die sowohl im Schmelzpunkt als auch in allen übrigen Eigenschaften mit der obigen Verbindung übereinstimmt.

Die Verkettung zweier Stickstoffe ist hier mithin nicht eingetreten. Weitere Versuche sollen nun lehren, ob dieselbe vielleicht eintritt bei den Amidn, wo der leicht bewegliche Wasserstoff durch ein Säureradical oder Alkyl ersetzt ist, so z. B. Dibenzamidnatrium oder Acetylbenzamidnatrium oder Benzoylmethylaminnatrium, und sollten hier die Jodadditionsproducte störend wirken, so wäre vielleicht die Verkettung auf folgendem Wege:



zu erreichen, zumal diese Bromide sich nach Analogie des Succinamidbromids<sup>3)</sup> darstellen lassen müssen. Man könnte hier zu einigen sehr interessanten Ergebnissen in Betreff der Chemie des Stickstoffs gelangen.

Nicht unerwähnt will ich noch lassen die Beobachtung, dass bei der Einwirkung von Jod auf Benzamidnatrium in Toluol- oder Benzol-lösung eine, wie die Analyse zeigt, isomere Verbindung auftritt, deren Schmelzpunkt bei  $180-185^\circ$  liegt, und die sich nur schwierig durch Fractioniren aus Aether, in welchem sie schwerer löslich ist, von der anderen trennen lässt:

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

Procente: C 70.00, H 5.00.

Gef. » » 69.72, » 5.19.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 409.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2881.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 425. Ann. 15, 215.

Das nähere Stadium der mittlerweile begonnenen Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylharnstoff und seine Natriumverbindung wird wohl die Constitution dieser Verbindung aufklären.

Was nun die Einwirkung des Chloressigesters auf Benzamidnatrium anbetrifft, so musste ich die begonnene Arbeit bald wieder aufgeben, da das Natrium den Ester spaltet, ehe es noch mit dem Chlor in Reaction tritt; selbst mit Chlorameisensäureester ging die Reaction nicht wie erwünscht.

Wie einige mittlerweile ausgeführte Versuche zeigen, lässt sich das billigere Natracetamid ebenso zu den Synthesen verwenden und soll die weitere Untersuchung lehren, ob auch Natriumverbindungen von Urethan, Oxamäthan und anderen Amidnatriumverbindungen sich zu solchen Synthesen verwenden lassen. Ich ersuche daher die Herren Fachgenossen mir vorläufig dieses Gebiet zu überlassen.

Riga, Februar 1895. Chem. Laboratorium am Polytechnicum.

96. H. N. Stokes: Ueber Chlorphosphorstickstoff und zwei seiner homologen Verbindungen.

(Eingeg. am 8. März.)

Chlorphosphorstickstoff,  $P_3N_3Cl_6$ , ist von Liebig<sup>1)</sup> im Jahre 1832 entdeckt worden. Seitdem ist diese Verbindung von mehreren Forschern studirt worden, so von Gladstone<sup>2)</sup>, Wichelhaus<sup>3)</sup>, Hofmann<sup>4)</sup> und Couldridge<sup>5)</sup>. Trotzdem sind keine wirklich entscheidenden Fortschritte in der Erkenntniss dieses eigenthümlichen Körpers und seiner Beziehungen zu andern Verbindungen des Phosphors zu verzeichnen.

Im Zusammenhange mit meinen Arbeiten über die Amide der Phosphorsäure habe ich nun den Chlorphosphorstickstoff einem eingehenderen Studium unterworfen. Im Laufe der Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers nach der üblichen Methode, die in der Destillation eines Gemenges von Phosphorpentachlorid und Salmiak besteht, fand ich, dass derselbe stets von noch mindestens zwei Verbindungen derselben empirischen Zusammensetzung begleitet wird. Eine derselben ist mit hohem Krystallisationsvermögen ausgestattet und kommt dem schon bekannten Chlorphosphorstickstoff,  $P_3N_3Cl_6$ , an Stabilität sehr nahe. Analyse, Dampfdichte und Siedepunkts-

<sup>1)</sup> Liebig-Wöhler, Briefwechsel 1, 63; Ann. d. Chem. 11, 146.

<sup>2)</sup> Quar. Journ. Chem. Soc. 3, 135, 353; Journ. Chem. Soc. [2] 2, 225.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 3, 163.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 17, 1909.

<sup>5)</sup> Journ. Chem. Soc. 53, 398.

erhöhung haben zur Formel  $P_4N_4Cl_8$  geführt. Der Körper krystallisiert in Prismen, schmilzt bei  $123.5^\circ$  (corrigirt) und siedet bei  $328.5^\circ$  (Barom. 760 mm, Quecksilberfaden ganz im Dampfe). Der Dampf desselben ist bei  $360^\circ$  noch beständig. Die Flüchtigkeit mit Wasserdampf ist nur gering und diese Eigenschaft wird zur annähernden Trennung des neuen Körpers vom leicht flüchtigen  $P_3N_3Cl_6$  benutzt. Immerhin enthält der letztere, wenn er nur auf diese Weise gereinigt worden ist, noch ungefähr fünf Procent des neuen Chlorphosphorstickstoffs.

Die endgültige Reinigung beider Körper wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol bewirkt.

Die Ausbente an neuem Chlorphosphorstickstoff ist ungemein gering und beträgt ungefähr 10 pCt. des dargestellten  $P_3N_3Cl_6$  oder  $\frac{3}{4}$  pCt. des ursprünglich angewandten Phosphorpentachlorides (1.4 pCt. der theoretischen Ausbeute).

Ebenso wie  $P_3N_3Cl_6$ , wird  $P_4N_4Cl_8$  so gut wie gar nicht von kochendem Wasser, Säuren oder wässrigen Alkalien angegriffen. Wird dagegen dessen Lösung in Aether ununterbrochen viele Stundenlang mit Wasser geschüttelt, so tritt Zersetzung ein. Es resultiren zuerst krystallinische Chlorhydrine, welche im Aether gelöst bleiben, endlich jedoch zersetzt werden und eine ausgeprägt krystallinische Säure liefern, die sich ausscheidet.

Die Zusammensetzung der Säure ist  $P_4N_4O_8H_8 + 2 H_2O$ . Sie ist sehr schwer löslich in Wasser und von einer derartigen Stabilität, dass sie kaum angegriffen wird, wenn man sie zur Trockne mit concentrirter Salpetersäure oder Königswasser einkocht. Die Bildung dieser Säure kann dazu benutzt werden, um weniger als ein Procent des neuen Chlorides im bekannten Chlorphosphorstickstoff zu entdecken. Die neue Säure ist vier- und achtbasisch und liefert drei Reihen Salze, die häufig schwer löslich in Wasser sind und charakteristische Krystallformen zeigen. In diesen drei Reihen ist respective ein Viertel, die Hälfte und der ganze Wasserstoff durch Metall ersetzt. Die Silbersalze sind wasserfrei und können zur Aufstellung der Formel dienen. Die Säure ist ungemein energisch, da sie lösliche Nitrate, Chloride und Sulfate beinahe vollständig zerlegt, im schroffen Gegensatz zu den Amidophosphorsäuren. Das saure Ammoniumsalz wird durch einen grossen Ueberschuss von Salpetersäure mittlerer Concentration nicht zersetzt.

Diese Säure kann angesehen werden als Tetrametaphosphorsäure, in welcher ein Drittel des Sauerstoffes durch NH ersetzt ist, und ich nenne sie deshalb Tetrametaphosphiminsäure.

Die einfache und directe Bildung derselben aus  $P_4N_4Cl_8$  lässt es sehr wahrscheinlich erscheinen, dass die Gruppe  $P_4N_4$  intact bleibt und dass Polymerisation eher durch Stickstoffatome als durch

Sauerstoffatome bewirkt wird. Welche der beiden desmotropischen Formeln  $[\text{PN}(\text{OH})_2]_4$  oder  $[(\text{PO})(\text{NH})(\text{OH})]_4$  der Säure zukommt, kann noch nicht entschieden werden.

Der schon bekannte Chlorphosphorstickstoff,  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ , liefert auf dieselbe Weise behandelt ein gut krystallisirendes Chlorhydrin,  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4\text{O}_2\text{H}_2$ , welches sich in Wasser unter Bildung von Trimetaphosphiminsäure,  $\text{P}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{H}_3$ , dem nächst niedrigeren Homologen der Tetrametaphosphiminsäure, löst. Die erstere unterscheidet sich jedoch von der letzteren in markanter Weise dadurch, dass sie drei- und sechsbasisch ist, ausserordentlich wasserlöslich ist und absolut kein Krystallisationsvermögen zeigt. Einige der Salze dieser Säure sind schön krystallinisch, z. B.  $\text{P}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{H}_3\text{NaBa}$ .

Auch in dieser Säure wird die Polymerisation zweifelsohne durch Stickstoffatome bewirkt.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass die beiden Chlorphosphorstickstoffe als Chloride der Tri- und Tetrametaphosphiminsäure angesehen werden können.

Schüttelt man die ätherische Lösung von  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  mit wässrigem Ammoniak, so wird das krystallinische Chloramid,  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$ , in grossen Mengen gebildet. Dasselbe zeigt einen gewissen Grad von Beständigkeit in wässriger Lösung und kann aus Wasser umkrystallisirt werden.

Ein anderes Product, welches bei der Destillation des Gemenges von Phosphorpentachlorid und Ammoniumchlorid resultirt, ist ein Oel von der Zusammensetzung  $(\text{PNCl}_2)_x$ . Das Moleculargewicht dieser Verbindung ist unbekannt; sie ist weder mit Wasserdampf flüchtig noch wird sie von kochendem Wasser zersetzt. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser entsteht eine mässig lösliche krystallisirende Metaphosphiminsäure. Die letztere wird durch kochendes Wasser in Tetrametaphosphiminsäure und Ammoniumphosphat zersetzt.

Bei der Reaction zwischen Ammoniumchlorid und Phosphorpentachlorid werden noch andere Chlorphosphorstickstoffe gebildet. Dieselben werden viel leichter durch Wasser angegriffen, als die oben beschriebenen Verbindungen und entstehen in reichlicher Menge. Ich behalte mir ein weiteres Studium derselben vor.

Die ausführliche Beschreibung der Versuche erfolgt im American Chemical Journal.

U. S. Geological Survey. Washington, Februar 1895.

97. Alexander Herzfeld: Ueber die specifische Drehung der Acetylmaltose und Maltose.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In einem Vortrag über Octacetylmaltose in der Sitzung der Chemical Society am 17. Januar 1895 haben die HH. Ling und Baker angegeben, dass ihre Untersuchungen in verschiedener Hinsicht zu andern Ergebnissen geführt haben, als wie diejenigen, welche ich seiner Zeit über die Substanz mitgetheilt habe.

Vergleicht man mit ihren Angaben diejenigen, welche sich in meiner Doctordissertation und der 2 $\frac{1}{2}$  Jahre später erschienenen Arbeit über Maltose und isomere Gluconsäuren finden, — letztere ist in Julius Kühn's Berichten 1881 veröffentlicht worden und später auch in Liebig's Annalen übernommen —, so findet man, dass die Herren Darstellungsweise und Formel der Octacetylmaltose, wie ich beide angegeben, adoptirt haben. Auch die Mittheilungen über die Eigenschaften der Substanz stimmen bis auf 2 Punkte mit den meinen überein.

Abweichungen finden sich nämlich im Schmelzpunkt, welchen ich in meiner Dissertation zu 154° uncorrectirt, später zu 150—155° angebe, während Ling und Baker 158—159° finden. Hr. Michaelis hat denselben neuerdings auf meine Bitte wiederholt ermittelt und ihn zu 156—157° gefunden. Das sind Differenzen, wie sie täglich wiederkehren.

Ausserdem zeigt sich ein Unterschied in den Angaben betreffend die Drehung, welche die englischen Chemiker für Alkohol- und Chloroformlösung zu  $\alpha_{(n)}$  59.31 bez. 62.22 ermittelten, während ich dieselben für die 0.1996procentige Lösung der Substanz in Benzol zu 9.0 Theilstriche Ventzke gefunden habe, woraus sich mit Hülfe der Rimbach'schen Zahl 1 Kreisgrad = 0.344° Ventzke und dem

Ausdruck  $\alpha_{(n)} = \frac{100 \times \alpha}{1 \times c} \alpha_{(D)} = 77.6^{\circ}$  berechnet.

<sup>1)</sup> Früher habe ich  $\alpha_{(n)} = 81.18$  angegeben. Die Differenz rührt daher, dass ich damals allerwärts in der Rechnung 1 Kreisgrad = 0.3599° Ventzke gesetzt habe und nicht, wie üblich = 0.3455° Ventzkegrade. Auch bei Anwendung letzterer Zahl sind von späteren Forschern für Gluconsäure und Zuckersäure andere Werthe gefunden worden, was schon Tollens damit erklärt hat, dass bei meinen Versuchen theilweise Lactonbildung eingetreten war.

Grade diese Differenzen führten ihn zu der Entdeckung des Lactons der Zuckersäure. Zur Zeit als ich meine Arbeit ausführte, war der Begriff Lacton im heutigen Sinne noch unbekannt. Die erste bedeutsame Arbeit Fittig's über die neue Körperklasse kam in den Annalen ein Jahr später zur Ausgabe, als meine Arbeit über Maltose und Gluconsäuren in Julius Kühn's Berichten.

Die Ursache der grossen Differenz zwischen dem Befund der englischen Chemiker und dem meinen, beruht auf dem Einfluss des Lösungsmittels. Als solches ist das von mir benutzte Benzol übrigens weit geeigneter als Alkohol, mittels dessen sich wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz nur 1procentige Lösungen herstellen liessen, während der Körper in Benzol sich spielend löst.

Folgende Beobachtungen, welche die H. H. Michaelis und Förster auf meine Bitte ausgeführt haben, zeigen dies.

Eine genaue, 2procentige Lösung von Acetylmaltose, Schmelzpunkt 156—157°, ergab unter verschiedenen Bedingungen im Lippich'schen Halbschattensaccharimeter die folgenden Ablenkungen,

wobei  $\alpha (D)$  nach der Formel  $\frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c}$  mittels des Rimbach'schen Factors berechnet ist.

- |    |  |           |                           |
|----|--|-----------|---------------------------|
| a) | Lösung in Benzol, gewöhnliches Gaslicht  | . 8.9°    | $\alpha (D) = 76.54$      |
| b) | » » » Auerlicht                          | . . . . . | 8.9°                      |
|    | » » » Auerlicht und Chromat-             |           |                           |
|    | anslösung                                | . . . . . | 8.8° $\alpha (D) = 75.68$ |
| c) | » » Chloroform, Auerlicht                | . . . . . | 7.1° $\alpha (D) = 61.01$ |
| d) | » » Chloroform, Gaslicht                 | . . . . . | 7.1° $\alpha (D) = 61.01$ |
| e) | 1procentige Lösung in Alkohol, Auerlicht | . 3.5°    | $\alpha (D) = 60.02$      |

Ling und Baker geben für Chloroformlösung  $\alpha (D) = 62.22$ , für Alkohol = 59.31 an.

Die Uebereinstimmung mit meinem früheren Befunde zu 9.00 Ventzke, daraus  $\alpha (D) = 77.6$ , ist somit sehr befriedigend.

Wünschenswerther als die Controle der optischen Eigenschaften der Substanz wäre die der Formel, welche keineswegs unzweifelhaft dasteht, da die damalige Methode der Bestimmung der Acetylgruppen in mehrfacher Hinsicht verbessert werden könnte.

Bei dieser Gelegenheit habe ich geprüft, in wie weit der Umrechnungsfactor 0.344 für die Lösung der Verbindung in Benzol zutrifft.

Es wurde für die 2procentige Lösung in Benzol im ursprünglichen Lippich'schen Apparat mit Natriumlicht ermittelt  $a = 2.94$ .

Aus  $8.8 \times 0.344$  ergibt sich  $a = 3.03$ . Der richtige Factor wäre 0.334, denn  $8.8 \times 0.334 = 2.94$ .

Die Differenz zeigt, dass auf je 33 Grad  $\alpha (D)$  schon aus der Abweichung des Umrechnungsfactors sich eine Differenz von 1° gegenüber dem wahren Werth ergeben muss.

Da ich grade zu einem andern Zweck reine Maltose dargestellt hatte, haben wir auch mit dieser eine Reihe Beobachtungen, welche Mittel aus mindestens je 12 Ableesungen vorstellen, angestellt.

Maltose: Wasserbestimmung im Vacuumtrockenapparat.

1.7996 g Substanz gaben 0.1164 H<sub>2</sub>O = 5.91 pCt.

22.5816 g wasserfreie Substanz mit Wasser zu 200 g gelöst, zeigten  $d_{4}^{20} = 1.04580$ , berechnet für  $d_{4}^{20} = 1.044$ .

Die warm bereitete und erkaltete Lösung zeigte im Peters'schen Saccharimeter bei 20° C. (bei Anwendung eines Wassermantelrohres von 200 mm) eine Drehung von 93.90 Grad (Auerlicht mit Chromat-auslöschung).

Nach 24 Stunden wurde im selben Apparat bei 20° C. beobachtet 93.88 Grad, mit dem Factor 0.344, auf Kreisgrade berechnet giebt das 32.29 Kreisgrade. Daraus berechnet nach der Formel:

$$\alpha_{(D)} = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot d \cdot p} \alpha_{(D)}^{20} 136.99.$$

Am Lippich'schen<sup>1)</sup> Apparat wurde am gleichen Tage bei 20° C. beobachtet  $\alpha = 32.60$  Kreisgrade (Natriumlicht). Daraus berechnet  $\alpha_{D}^{20} = 138.29$ .

Dieser Werth stimmt vorzüglich überein mit demjenigen, welcher sich aus dem von Meissl angegebenen allgemeinen Ausdruck für die Drehung der Maltose berechnet ( $\alpha/D = 140.375 - 0.01837 P - 0.095 T$ ) — vergl. Journal f. prakt. Chemie 25, 120 — nämlich 138.27 und bietet somit eine Bestätigung der Richtigkeit der Meissl'schen Beobachtungen.

Ans den Beobachtungen am Saccharimeter mit Auerlicht und am Polarimeter ergibt sich für Maltose:

1 Kreisgrad = 0.347 Saccharimetergrade (Auerlicht mit Chromat).

Die Abweichung von der Rimbach'schen Zahl liegt hier grade in entgegengesetzter Richtung wie bei der Acetylmaltose.

Trotzdem also, wie ja schon längst von Landolt, Rimbach u. A. hervorgehoben ist, die Berechnung von  $\alpha_{(D)}$  aus Beobachtungen am Saccharimeter mit gewöhnlichem oder Glühlicht unter Zuhilfenahme des Factors 0.344 nicht ganz genau ist, empfiehlt sich die Methode für Vergleichszwecke sowohl wegen der Bequemlichkeit, als auch wegen der grösseren Schärfe der Beobachtungen, die besonders bei schwach gefärbten Lösungen im Natriumlicht leicht ungenauer ausfallen. Selbstverständlich muss aber Art der Lichtquelle, des Lösungsmittels, sowie Concentration und Temperatur stets angegeben werden.

Schliesslich will ich erwähnen, dass die Arbeit, für welche ich die Maltose dargestellt hatte und welche das Studium der Acidylhydrazide derselben betrifft, dadurch eine unerwartete Wendung genommen hat, dass sich auch die Phenylhydrazone der Zucker als durch Benzaldehyd spaltbar erwiesen haben.

<sup>1)</sup> Es wurde das seiner Zeit, vom Verein f. Rübenzuckerindustrie angekaufte Instrument benutzt, welches Lippich 1887 der Naturforscherversammlung vorführte.

Man kann also für Zucker, welche beständige Phenylhydrazone geben, auch diese Verbindungen nach dem bekannten Verfahren mit Benzaldehyd zerlegen, um den Zucker dann auf einfache Weise zu gewinnen. Hr. A. Förster hat auf diese Weise im hiesigen Laboratorium bereits Mannose aus ihrem Phenylhydraton dargestellt.

**98. St. Niementowski: Zur Kenntniss der Phenmiazin-  
derivate.**

(Eingegangen am 4. März.)

In einer wie oben betitelten Abhandlung beschrieben die Herren Aug. Bischler und M. Lang unter anderen Substanzen der Miazinreihe zwei Körper, die mit den Namen Phen- $\beta$ -äthyl- $\alpha$ -oxymiazin und Phen- $\beta$ -isopropyl- $\alpha$ -oxymiazin belegt wurden<sup>1)</sup>. Die Constitution dieser Substanzen wurde versinnlicht durch Formelbilder, welche identisch sind mit denjenigen, die meinerseits in einer der Akademie der Wissenschaften in Krakau am 5. März 1894 vorgelegten, im Referatenthail dieser Berichte 27, 516 berücksichtigten Mittheilung als Ausdruck der aus Anthranilsäure und Propionamid resp. Isobutyramid entstehenden Condensationsproducte verwendet wurden.

Die Angelegenheit wäre keiner weiteren Erwähnung werth, falls die Eigenschaften der von den Herren Aug. Bischler und M. Lang beschriebenen Substanzen mit denjenigen meiner Körper übereinstimmend befunden wären. Dieses trifft aber nicht in vollem Maasse zu. Abgesehen von gewissen Unterschieden in Löslichkeitsangaben des Phen- $\beta$ -äthyl- $\alpha$ -oxymiazins (bei mir als  $\beta$ -Aethyl- $\delta$ -oxychinazolin bezeichnet), die durch andere Anordnung der Versuche und verschiedene Interpretation des Beobachteten erklärt werden können, sind die Angaben über die Schmelzpunkte beider Substanzen abweichend.

Ich fand am  $\beta$ -Aethyl- $\delta$ -oxychinazolin Schmp. 225°, am  $\beta$ -Isopropyl- $\delta$ -oxychinazolin Schmp. 224°, die Herren Aug. Bischler und M. Lang beobachteten 227—228° resp. 195—196°, also besonders bei der letzteren Substanz ein bedeutender Unterschied von ca. 30°. Sollten sich diese Angaben bewahrheiten und nicht etwa auf einem Druckfehler beruhen, so würde man hier mit dem interessanten Fall einer Isomerie im Sinne der Ketodihydro- resp. Oxy-Formeln der Chinazoline zu thun haben.

Lemberg, 1. März 1895.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 284 u. 287.

## 99. Eug. Bambergor: Zur Theorie der Diazoverbindungen.

(XVIII. Mittheilung über Diazokörper.)

(Eingegangen am 25. Februar.)

Bei der Verfolgung eines das obige Thema betreffenden Gedankens, welchen ich schon neulich kurz angedeutet habe<sup>1)</sup>, hat sich mir eine von der bisherigen abweichende Auffassungsweise bezüglich der Isodiazoverbindungen aufgedrängt, welche ich mir im Folgenden den Fachgenossen zur Beurtheilung vorzulegen erlaube. Ich betrachte dies schwierige Constitutionsproblem auch jetzt nicht als gelöst und die von mir bisher allein benutzten Nitrosaminformeln der Isodiazo-hydrate keineswegs als beseitigt. Doch scheint mir die im Folgenden entwickelte Ansicht gewisse Vorzüge zu besitzen, welche der früheren fehlen, und aus diesem Grunde neben derselben oder wohl auch vor ihr discussionsberechtigt. Eine Entscheidung wird erst von der Ansammlung weiteren Thatsachenmaterials zu erwarten sein.

Ich halte eine Hypothese, auch wenn sie — wie die folgende — auf sehr unsicherem Boden steht, für mittheilenswerth, insofern sie der experimentellen Forschung Anregung zu neuen Versuchen giebt. Aus diesem Grunde ist auch die Hypothese von der Stereochemie der Diazoverbindungen sehr nützlich gewesen, trotzdem sie sich bisher in keiner Weise bestätigt hat.

Ich hob kürzlich<sup>1)</sup> hervor, dass in den Diazosalzen das mit dem negativen Ion verbundene Stickstoffatom fünfwerthig sein müsse, denn man kennt keine salzartige Verbindung, in welcher dieses Element als dreiwerthiges mit einem negativen Complex. ( $\text{NO}_3$ ,  $\text{Cl}$  . .) verbunden ist; die Fähigkeit zur Bildung metallähnlicher (Ammonium-) Radicale scheint also erst mit der Pentavalenz in Wirksamkeit zu treten. Die übliche Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{Cl}$  stehe im Widerspruch mit der Erfahrung. Für die (nicht ionisirbaren) Diazoester, Diazoamido- und Azokörper, ebenso für die Isodiazoverbindungen und das Fischer'sche Diazosulfonat liege natürlich keine Veranlassung zur Annahme des fünfwerthigen Stickstoffatoms vor.

Ich empfahl folgende Symbole, in welchen  $\text{X} = \text{NO}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{HSO}_4$  etc. ist:



Von diesen ist das erstere schon vor sehr langer Zeit von Blomstrand (Strecker, Erlenmeyer) aufgestellt worden — leider, ohne die verdiente Würdigung gefunden zu haben. Welches den Vorzug

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 242 u. 27, 3417. und Privatmittheilung an V. Meyer u. Jacobson, Lehrbuch II. S. 300.

verdient, möge zunächst dahingestellt bleiben; ich werde im Folgenden allein das Blomstrand'sche<sup>1)</sup> benutzen.

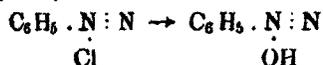
Meiner Ansicht nach tritt das Radical ( $C_6H_5.N_2$ ) in zwei isomeren Formen auf, welche ich als »Phenylazonium« resp. »Phenylazo« unterscheide:



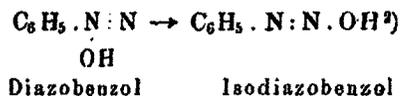
Im Phenylazonium ist das eine Stickstoffatom fünfwerthig; das Radical ist — wie sein Name andeutet — elektropositiv und als Ion abspaltbar; es findet sich in den Diazosalzen, in welchen die Pentavalenz des einen Stickstoffatoms durch die Negativität des damit verbundenen Radicals ( $NO_3$ ,  $Cl$ ,  $HSO_4$  . . .) bedingt ist — gerade so wie im Salznatrium die nämliche Eigenschaft des Stickstoffatoms auf der Anwesenheit des negativen Chloratoms beruht:



Ersetzt man die Säureradicalc in den Diazosalzen durch das weniger negative Hydroxyl



so wird damit der Pentavalenz des Stickstoffatoms die Stütze entzogen und das zunächst entstehende normale Diazobenzolhydrat zersetzt sich entweder in complicirter, hier nicht zu erörternder Weise oder isomerisirt sich zum Isodiazobenzolhydrat — indem in beiden Fällen aus gleichem Grunde die Trivalenz wieder hergestellt wird:

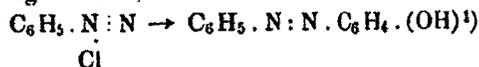


<sup>1)</sup> Herr Prof. Blomstrand war so freundlich, nachdem er meine Ansicht über die Pentavalenz des Stickstoffatoms in den Diazosalzen kennen gelernt hatte, mir eine Broschüre (Lund, 1893) zu übersenden, in welcher dieselbe Annahme des substituirten Ammoniumradicals in den Diazosalzen gemacht und eingehend begründet wird. Leider war mir dieser Aufsatz ebenso unbekannt geblieben wie das Buch »Chemie der Jetztzeit«, worin derselbe Verfasser obige Hypothese schon vor sehr langer Zeit ausgesprochen hat. Ich freue mich, unabhängig von dem verehrten Fachgenossen zur gleichen Ansicht gelangt zu sein. Die Forderung der Pentavalenz des einen Stickstoffatoms in den Diazosalzen muss nach meinem Dafürhalten auf alle Fälle gestellt werden — unabhängig davon, wie sich die Isodiazofrage weiter entwickelt.

<sup>2)</sup> Diese Formeln der Diazo- und Isodiazohydrate gründen sich vor allem auf die bedeutenden Basicitätsunterschiede beider Körperklassen, welche in

Diesen Erscheinungen liegt nach meiner Ansicht dieselbe Ursache zu Grunde, welche den leichten Zerfall des Ammoniumhydroxyds in Ammoniak und Wasser herbeiführt.

Solche mit dem Valenzwechsel des einen Stickstoffatoms verbundene Umwandlungen werden meist vor sich gehen, wenn man in den Diazosalzen das die Fünfwerthigkeit bedingende electronegative Radical durch ein weniger saures ersetzt. Daher wird die Ueberführung normaler Diazokörper in Isodiazoz — in Diazoamido — und in Azokörper von einer Umlagerung des Phenylazonium — in das Phenylazoradical begleitet sein, z. B.:



Cl

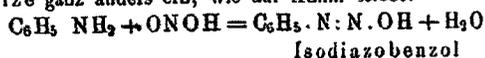
Das Phenylazoradical ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\vee}{\text{N}} : \text{N} \cdot$ ) besitzt im Gegensatz zum Phenylazonium ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\vee}{\text{N}} : \text{N}$ ) keine Ioneneigenschaften und ist vermöge der Atomgruppe  $\text{N} : \text{N}^2$ ) electronegativer Natur. Der metallähnliche Charakter des Phenylazoniums beruht auf der Pentavalenz des einen Stickstoffatoms und verschwindet mit dieser.

Ich betrachte demnach als normale Diazoverbindungen diejenigen, welche das positive Radical ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\vee}{\text{N}} : \text{N}$ ) enthalten (Phenylazoniumverbindungen), als Isodiazoverbindungen aber solche mit dem negativen Radical ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \overset{\vee}{\text{N}}$ ) (Phenylazoverbindungen).

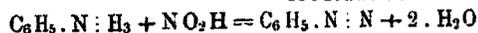
Zu den ersteren rechne ich: die normalen Diazosalze (solche, welche Säureradical und solche, welche Metalle enthalten), die normalen Diazohydrate und das »labile« Diazobenzolsulfonat von Hantzsch.

den sterischen Symbolen nach meiner Ansicht überhaupt nicht ausgedrückt werden. Die normalen Hydrate sind im Sinne der neuen Auffassungsweise Derivate des Ammoniumhydroxyds, die Isohydrate solche des Hydroxylamins.

<sup>1)</sup> Mit dieser Auffassungsweise stimmt die von mir festgestellte Thatsache (diese Berichte 27, 1948) überein, dass primäre aromatische Basen durch salpetrige Säure (bei Anschluss von Mineralsäuren) zunächst in Isodiazohydrate  $\text{Alph} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{OH}$  übergeführt werden, welche sich eventuell (unter den üblichen Versuchsbedingungen stets) mit einem zweiten Molekül der Base zum Diazoamidoprodukt vereinigen. Die Base enthält dreiwertigen Stickstoff und wird daher auch Derivate mit dreiwertigem Stickstoff liefern, welche erst durch Mineralsäuren (negative Ionen) in Phenylazoniumverbindungen (mit pentavalentem Stickstoff) übergehen. Salpetrige Säure wirkt also auf Anilinsalze ganz anders ein, wie auf Anilin selbst:



Isodiazobenzol



Cl

Cl

Diazobenzolchlorid.

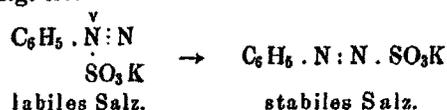
<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Stickstoffwasserstoffsäure.

Zu den zweiten: Azo- und Diazoamidverbindungen, Isodiazohydrate und ihre Salze und das »stabile« Diazobenzolsulfonat von E. Fischer<sup>1)</sup>.

Phenylazoniumkörper (normale Diazoderivate) können unter Umständen auch existiren, wenn das mit dem pentavalenten Stickstoffatom verbundene Radical weniger negativ ist wie die Ionen Cl, NO<sub>2</sub> u. s. w.; sie werden aber dementsprechend unbeständiger sein und das Bestreben zeigen, unter Herabsetzung der Dreiwertigkeit des Stickstoffatoms eine stabilere Atomgruppierung anzunehmen. Unter diesem Gesichtspunkt ist bereits oben das Verhalten des normalen

Diazobenzols,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{OH}}{\text{N}}}$  (und seiner Alkalisalze) betrachtet worden;

unter demselben Gesichtspunkt erscheint mir das labile Diazobenzolsulfonat von Hantzsch, eine der wenigen Phenylazoniumverbindungen, welche kein stark saures Radical enthält und daher in besonderem Maasse zur Isomerisation in einen Phenylazokörper (Isokörper) befähigt ist:



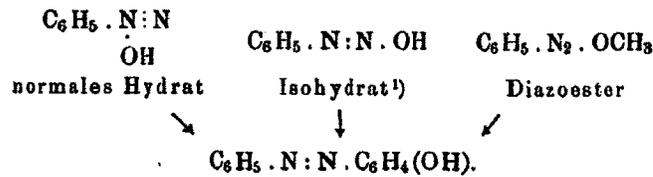
Ich halte es also für wohl möglich, dass — wie Hr. Hantzsch behauptet — die Isodiazohydrate und das Fischer'sche »stabile« Sulfonat derselben Körperklasse angehören<sup>2)</sup> — nur erkläre ich die Natur der letzteren anders: ohne Zuhilfenahme sterischer Betrachtungen. Dass sich beide Körper gleichwohl so gänzlich verschieden verhalten (der eine isomerirt sich durch Säuren sehr leicht, der andere garnicht), widerspricht der Annahme nicht, wenn man die

<sup>1)</sup> Ich habe die Diazoester absichtlich noch nicht in die Discussion einbezogen, weil mir das experimentelle Material nicht ausreichend scheint unter dem Gesichtspunkt der neuen Auffassungsweise. Die Ester (resp. der v. Pechmann'sche, welchen Hr. Hantzsch allein besprach) zeigen das Verhalten der normalen Reihe nach übereinstimmenden Beobachtungen von Bamberger, v. Pechmann und Frobenius und entgegen den Behauptungen von Hantzsch. Gleichwohl scheint es mir jetzt möglich, dass sie — wie letzterer ausgesagt hat — Isodiazokörper (in obigem Sinne) sind. Hr. Hantzsch würde dann — merkwürdiger Weise auf Grund falscher Beobachtungen — gegenüber den genannten Forschern in diesem Punkt Recht behalten, abgesehen natürlich von der stereochemischen Seite der Frage.

<sup>2)</sup> Die Möglichkeit dieses Zusammengehörens habe ich übrigens auch bisher nicht bestritten, nur vermisse ich jeglichen Beweis dafür »weil das bisher als allein charakteristisch erkannte Verhalten der Isodiazokörper dem Fischer'schen Salz fehlt« (Diese Ber. 27, 2587). Das von mir wohlweislich hinzugesetzte und sehr wesentliche Wort »bisher« hat Hr. Hantzsch beim Citiren einfach fortgelassen!

grosse Haftenergie des Radicals ( $\text{SO}_3\text{K}$ ) am dreiwertigen Stickstoffatom berücksichtigt: beim Isodiazohydrat erfolgt die Bildung des normalen Salzes ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{NOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \end{smallmatrix}$ ), weil Hydroxyl durch Chlor ersetzt wird, dies aber momentan die Pentavalenz des Stickstoffatoms zur Folge hat; beim Sulfonat erfolgt überhaupt kein Austausch gegen das Säureradical und daher kein Valenzwechsel, keine Isomerisation.

Was die Fähigkeit zur Kupplung betrifft, so scheint mir diese Frage noch nicht spruchreif. Ich halte zur Zeit Folgendes für möglich: Die genannte Eigenschaft kommt sowohl normalen wie Isodiazoverbindungen zu und hängt nur ab von der Natur (Bindungsintensität) der mit dem Stickstoffatom verknüpften Atomgruppe. Hydroxyl und Alkoxy sind des zur Farbstoffbildung führenden Austauschs (z. B. gegenüber Phenolradicalen) fähig, andre Complexe nicht oder nur sehr schwer. Daher kuppeln normale Hydrate, Isodiazohydrate und Diazoester:



Nicht aber kuppeln Isodiazosalze, wie  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{NOK}$ , oder normale Salze, wie  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N} \\ \text{OK} \end{array}$ . Ich habe mich nämlich schon vor längerer

Zeit überzeugt (und werde später Näheres mittheilen), dass auch normale Diazoverbindungen — ohne dass dieselben dabei etwa isomerisirt werden — bei Gegenwart von viel concentrirtem Alkali die Fähigkeit zur Farbbildung nicht mehr besitzen, dieselbe aber durch Zusatz (hydrolytisch dissociirend wirkenden) Wassers wieder erlangen. Ich vermute, dass die Kupplungseigenschaft einer Diazolösung auf der

Anwesenheit freier Hydratmolekeln ( $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N} \\ \text{OH} \end{array}$  resp.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OH}$ ) beruht und daher verloren geht, wenn letztere zur Salzbildung ( $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N} \\ \text{OK} \end{array}$  resp.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{NOK}$ ) in Anspruch genommen werden.

Dieses geschieht aber wohl bei beiden Diazohydraten unter dem Einfluss des Alkalis; bei den stark sauren Isohydraten genügt wenig und

<sup>1)</sup> Dass freie Isodiazohydrate mit den verschiedensten Basen und Phenolen wie normale — nur wohl etwas langsamer — kuppeln, habe ich schon neulich mitgetheilt (diese Berichte 27, 3419); inzwischen habe ich mich durch weitere Versuche von dieser Thatsache von Neuem überzeugt.

verdünntes, bei den wenig sauren, normalen ist viel und concentrirtes erforderlich.

Auf dieselbe Ursache dürfte wohl die bekannte Erscheinung zurückzuführen sein, dass Diazosalze, welche Säureradiale enthalten (z. B.  $C_6H_5N_2Cl$ ), bei Gegenwart hinreichender Mengen concentrirter Mineralsäure nicht kuppeln; es fehlt dann eben an Hydratmolekeln, welche in weniger sauren Lösungen vielleicht als Träger der Farbreaction vorausgesetzt werden dürfen.

Die im Vorhergehenden entwickelten Ansichten sind lediglich als vorläufiger Versuch zur Lösung der Diazofrage zu betrachten; ich weiss sehr wohl, dass — selbst wenn sich dieselben in Zukunft als zutreffend erweisen sollten — noch manche merkwürdige Erscheinung auf diesem Gebiete unerklärt bleibt.

Die hier vorgetragenen Ansichten sollen gelegentlich der Mittheilung weiterer experimenteller Facta ergänzt, eventuell auch modificirt — oder aber berichtigt werden.

Wie man sieht, bin ich mehr als je von der Zwecklosigkeit stereochemischer Betrachtungsweise auf dem Gebiet der bisher<sup>1)</sup> bekannten Diazoverbindungen überzeugt.

Zürich, 22. Februar 1895.

100. Felix Lengfeld: Ueber die Ester der Säure  $H_2S_2O_3$  (Thionschwefligesäure?).

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory of the University of Chicago.]

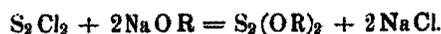
(Eingegangen am 11. März.)

Während einer Arbeit über die Einwirkung der anorganischen Chloride auf Natriumalkoholate habe ich Ester der Säure  $H_2S_2O_3$  erhalten, und obwohl deren Studium noch nicht fertig ist, hat die Arbeit von Michaelis und Luxembourg über die entsprechenden Amide in dem soeben angelangten Hefte dieser Berichte<sup>2)</sup> mich veranlasst, diese Mittheilung zu machen. Wird Einfach-Chlorschwefel in

<sup>1)</sup> Abgesehen von den isomeren Azofarbstoffen Hewitt's (diese Berichte 28, 2975), über welche man vorläufig noch nicht urtheilen kann und welche möglicherweise sterisch zu deuten sind. Das Nämliche gilt von isomeren (ebenfalls noch nicht genügend untersuchten) Azofarbstoffen, welche ich selbst inzwischen erhalten habe und später beschreiben werde. — Ich halte es für wahrscheinlich, dass sich den Diazo- und Isodiazohydraten und den beiden Diazosulfonaten in Zukunft weitere Beispiele desselben Isomerieverhältnisses  $\left( \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N : N \\ X \end{array} \right.$  und  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot X$ ) anreihen werden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 165.

trockner Ligroin-Lösung mit Natriumalkoholat behandelt, so findet die folgende Reaction statt:



Ich habe noch nicht bestimmt, ob die Constitution dieser Körper  $S:S(OR)_2$  oder  $ROS.SOR$  ist, aber hoffe es bald festzustellen. Friedel und Crafts<sup>1)</sup> haben nämlich gezeigt, dass Einfach-Chlorschwefel mit Benzol und Aluminiumchlorid Diphenylendisulfid,  $C_6H_5<\overset{S}{\underset{S}{|}}C_6H_5$ , giebt. Das wäre vielleicht am leichtesten zu erklären, wenn ein Zwischenproduct  $(C_6H_5)_2S:S$  zuerst gebildet würde; dementsprechend hätte Einfach-Chlorschwefel die Constitution  $S:SCl_2$  und die Ester wären  $S:S(OR)_2$ , das heisst Ester einer thionschwefligen Säure,  $S:S(OH)_2$ . Ich glaube das Zwischenproduct in den Händen zu haben, aber habe es noch nicht analysirt.

Methylester,  $S_2(OCH_3)_2$ . 20 g Einfach-Schwefelchlorid wurden in 250 ccm Ligroin (Siedepunkt 40—60°) gelöst, stark abgekühlt und mit 16 g trockenem Natriummethylat versetzt. Das Ende der Reaction wird angezeigt durch das Verschwinden der gelben Färbung der Lösung. Nach dem Filtriren wurde das Ligroin abdestillirt; der Rückstand, ein gelbes Oel, wurde zwei Tage im Vacuum über Vaseline und Schwefelsäure stehen gelassen und dann der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 41—42° unter 23 mm Druck ging fast Alles über als sehr blassgelbes, fast farbloses Oel, das einen äusserst unangenehmen durchdringenden Geruch hatte und eine heftige Wirkung auf die Schleimhäute ausübte. In reinem Zustand bei Abschluss von Feuchtigkeit lässt sich die Substanz beliebig lange aufbewahren. Die Ausbeute ist beinahe die theoretische.

Analyse: Ber. Procente: S 50.79, C 19.05, H 4.76.  
Gef.       »       » 50.56,   » 18.90,   » 4.96.

Aethylester,  $S_2(OC_2H_5)_2$ . Der Aethylester wird ebenso dargestellt wie der Methylester unter Anwendung von trockenem Natriumäthylat. Er bildet ein farbloses Oel mit stechendem Geruch und siedet bei 71—72° unter 28 mm Druck. Die Ausbeute ist nicht ganz so gut wie beim Methylester.

Analyse: Ber. Procente: S 41.56.  
Gef.       »       » 41.10.

Die Untersuchung der Einwirkung von Natriumalkoholat auf anorganische Chloride, besonders die des Schwefels und Phosphors wird von mir fortgesetzt. Dr. Stieglitz und ich sind mit der Einwirkung von Schwefeldichlorid,  $(SCl_2)$ , auf Amine und Amide beschäftigt, in der Hoffnung, schliesslich so zu Hydrothiaminen,  $(NH_2SH)$ ,

<sup>1)</sup> Ann. chim. [6], 1, 530.

zu gelangen<sup>1)</sup>. Wir hatten auch vorgehabt, diese Arbeit auf das Schwefelmonochlorid auszudehnen, aber da Michaelis und Luxembourg<sup>2)</sup> eine ähnliche Untersuchung veröffentlicht haben, werden wir dies natürlich unterlassen. Die Arbeit mit Schwefeldichlorid wird fortgesetzt.

Chicago, 26. Februar 1895.

101. Ernst Täuber: Pyridazin (*o*-Pyrazin).

(Mittheilung aus dem technolog. Institut der Universität Berlin.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das von mir vor einigen Jahren<sup>3)</sup> dargestellte Phenazon enthält als mittleren Kern den Pyridazinring:



Es schien deshalb möglich, vom Phenazon aus zur Pyridazintetracarbonsäure, und von dieser vielleicht zum Pyridazin selbst zu gelangen, wenn sich die Oxydation des Phenazons, oder eines Substitutionsproductes desselben in geeigneter Weise bewerkstelligen liesse.

Nach meinen eigenen früheren Beobachtungen<sup>4)</sup> waren Oxydationsversuche beim Phenazon selbst wenig aussichtsvoll, dagegen konnte man erwarten, dass ein Dioxyphenazon sich leichter angreifbar erweisen würde. Ich habe daher die Darstellung von symmetrischem Dioxyphenazon auf verschiedenen Wegen versucht, ohne indessen zum Ziele zu gelangen. Nach diesem Misserfolge prüfte ich noch einmal, was früher nur flüchtig geschehen war, die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf feinst vertheiltes Phenazon und fand, dass hierbei in der That eine Oxydation stattfindet. Ich muss also meine früheren Angaben<sup>5)</sup> in diesem Punkte berichtigen.

Die Oxydation des Phenazons vollzieht sich nicht gerade rasch, aber ausserordentlich glatt, indem in quantitativer Ausbeute die Pyridazintetracarbonsäure erhalten wird.

Diese Säure habe ich in der Form eines schwer löslichen Dikaliumsalzes isolirt. Sie ist wenig beständig und verliert schon

<sup>1)</sup> Americ. Chem. Journ. 15, 215.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 165.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 3081 ff.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 3884 f.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 24, 3885.

beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren Kohlendioxyd, indem sie in eine schön krystallisirende Pyridazindicarbonsäure übergeht.

Diese Dicarbonsäure spaltet, wenn sie mit verdünnter Salzsäure unter Druck auf höhere Temperaturen erhitzt wird, wiederum Kohlendioxyd ab und geht, allerdings nicht sehr glatt, in Pyridazin über.

Ich lege in der heutigen Mittheilung meine bisherigen Beobachtungen nieder und spreche die Absicht aus, mich noch eingehend mit dem Gegenstande zu beschäftigen, um die noch zahlreich vorhandenen Lücken später thunlichst auszufüllen.

### Experimentelles.

#### 1. Pyridazintetracarbonsäure.

Phenazon wird mit wenig Wasser möglichst fein zerrieben, sodann in Wasser suspendirt mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt. Zu der im Kolben auf dem Wasserbade erwärmten Mischung fügt man allmählich unter häufigem Umschütteln eine 4procentige Lösung von Kaliumpermanganat hinzu. Die rothe Farbe des letzteren verschwindet immer langsam, bis man soviel zugefügt hat, wie sich für die Annahme eines glatten Ueberganges des Phenazons in Pyridazintetracarbonsäure berechnen lässt.

Für 3,6 g Phenazon werden 38 g Permanganat verbraucht. Bleibt die rothe Farbe dann bei längerem Erwärmen bestehen, so zerstört man den Ueberschuss des Oxydationsmittels mit etwas Alkohol, filtrirt von dem Manganniederschlage ab und dampft die Lösung stark ein. Die concentrirte Lösung wird gut gekühlt und mit Salzsäure langsam versetzt, bis Lakmuspapier kräftig geröthet wird. Dabei oder bald darauf entsteht ein voluminöser, weisser Niederschlag, welcher sich als das Dikaliumsalz der Pyridazintetracarbonsäure erwies.

Das Salz wird analysenrein, in feinen, weissen Nadelchen erhalten, wenn man es in siedendem Wasser löst, die heisse Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol versetzt und erkalten lässt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_2K_2N_2O_8$ .

Procente: K 23,54.

Gef. » » 23,49.

Das Salz ist in heissem Wasser mässig, in kaltem sehr schwer, in Alkohol unlöslich. Seine wässrige Lösung wird durch Eisenvitriol bordeauxroth gefärbt.

In der 10fachen Menge 15procentiger Salzsäure löst es sich beim Umschütteln in der Kälte oder bei ganz gelinder Wärme vorübergehend klar auf, aus der Lösung krystallisiren aber sehr bald glänzende, rhomboëderähnliche Krystalle, die nicht unverändert aus

heissem Wasser umkrystallisirt werden können und anscheinend krystallwasserhaltiges Monokaliumsalz der Pyridazintetracarbonsäure darstellen.

Analyse: Ber. für  $C_5H_3KN_2O_8 + H_2O$ .

Procente: K 12.53.

Gef. I » » 12.36.

» II » » 12.35.

Das Salz schwärzt sich beim Erhitzen über  $150^\circ$  allmählich, ohne indessen bis  $275^\circ$  zu schmelzen.

Die Pyridazintetracarbonsäure lässt sich auch durch ziemlich starke Schwefelsäure nicht aus ihren Salzen in Freiheit setzen. Auf ihre Darstellung in freiem Zustande wurde vorläufig verzichtet. Erwärmt man die Salze derselben mit verdünnten Mineralsäuren, so tritt Abspaltung von Kohlendioxyd ein und es bildet sich die

## 2. Pyridazindicarbonsäure.

Man stellt diese Verbindung am einfachsten dar, indem man das Dikaliumsalz der Tetracarbonsäure mit der 10fachen Menge 15procentiger Salzsäure 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Da die entstandene Dicarbonsäure in Salzsäure leichter löslich ist als in Wasser, so dampft man die Salzsäure zu zwei Dritteln fort, füllt dann mit heissem Wasser wieder auf das ursprüngliche Volumen auf und lässt erkalten. Die auskrystallisirte Säure wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser vollkommen rein erhalten. Sie bildet farblose, prismatische Krystalle, die sich wenig über  $200^\circ$  dunkel färben und bei  $205^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_5H_4N_2O_4$ .

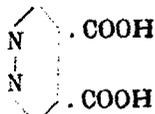
Procente: C 42.86, H 2.38, N 16.66.

Gef. » » 42.93, » 2.62, » 16.43.

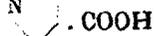
Die Säure ist in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich.

Sie bildet ein in Wasser leicht lösliches, schön krystallisirendes Ammonsalz, ein schwer lösliches, ebenfalls gut krystallisirendes Baryum- und ein unlösliches, weisses, amorphes Silbersalz.

Es ist mir nicht gelungen, aus der Säure ein Anhydrid darzustellen. Sowohl beim Erhitzen für sich, wie auch mit Essigsäureanhydrid erleidet sie eine tiefgreifende Zersetzung. Dennoch darf man wohl annehmen, dass sie wahrscheinlich die Constitution:



, besitzt; einmal wegen ihrer leichten and glatten



Bildungsweise und weil erfahrungsgemäss in stickstoffhaltigen, ringförmigen Gebilden Carboxylgruppen, die dem Stickstoff benachbart stehen, am leichtesten abgespalten werden, sodann weil ihre wässrigen

Lösungen durch Eisenvitriol nicht gefärbt werden. Alle Pyridin-carbonsäuren, welche eine oder mehrere Carboxylgruppen in benachbarter Stellung zum Stickstoff enthalten, geben mit Eisenoxydulsalzen rothe Färbungen, auch die symmetrische Pyridintetracarbonsäure, und die dieser vergleichbare Pyridazintetracarbonsäure zeigen diese Eigenschaft. Dass die Pyridazindicarbonsäure die Reaction nicht giebt, spricht daher gewiss für die obige Constitutionsformel.

Eine sichere Entscheidung dieser Frage musste ich indessen auf später verschieben. da ich vorläufig in erster Linie darnach strebte, das Pyridazin selbst darzustellen.

Die Ueberführung der Dicarbonsäure in das Pyridazin bereitete anfänglich erhebliche Schwierigkeiten.

Die Methoden, welche gewöhnlich zur Abspaltung von Kohlendioxyd bei Carbonsäuren Anwendung finden, führten nicht zum Ziel: Erhitzen der Säure für sich, trockne Destillation des Calcium- und des Baryumsalzes, selbst bei möglichst niedriger Temperatur im Vacuum, trockne Destillation des Silbersalzes ergaben kein fassbares Product.

Endlich wurde die Umwandlung durch Erhitzen der Säure mit verdünnter Salzsäure auf hohe Temperaturen erreicht.

Die Ausbeute bleibt freilich hinter der theoretischen erheblich zurück (40—50 pCt. der Theorie), aber die Base lässt sich auf diesem Wege doch beschaffen und ist leicht in sehr reinem Zustande zu erhalten.

### 3. Pyridazin.

Als beste Methode zur Darstellung des Pyridazins erwies sich bisher 12stündiges Erhitzen der Dicarbonsäure mit der 10fachen Menge 5procentiger Salzsäure im Rohr auf 200°. Der gelbbraune, flüssige Rohrinhalt, der etwas kohlige Substanz ausgeschieden enthält, wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Kaliumcarbonat gesättigt. Hierdurch wird die Rohbase als dunkles Oel abgeschieden. Man nimmt sie mit Aether auf, wobei die Unreinigkeiten grösstentheils zurückbleiben, trocknet die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat und destillirt den Aether ab. Das Pyridazin bleibt als hellgelbes Oel zurück und wird durch Destillation über Baryumoxyd vollends gereinigt und von Wasser befreit.

Analyse: Ber. für  $C_4H_4N_2$ .

Procente: C 60.00, H 5.00, N 35.00.

Gef. » » 59.88, » 5.34, » 35.10.

Moleculargewicht (ermittelt durch eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer, in Benzoesäuredampf)

Ber. 80.0. Gef. 78.7.

Das Pyridazin ist dünnflüssig, wasserhell, siedet ganz constant bei 208° (corrig.) unter 760 mm Druck und erstarrt bei circa — 15° zu einer weissen, krystallinischen Masse, die bei — 8° schmilzt. Es ist mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar, in Alkohol, Benzol und in Aether leicht löslich, in Petroläther unlöslich. Die Base besitzt einen an Pyridin erinnernden, aber nur sehr schwachen Geruch. Die wässrige Lösung reagirt auf Lakmus neutral. Pyridazin bildet vorwiegend leicht lösliche Salze: Weder Schwefelsäure, noch Chromsäure, noch Pikrinsäure erzeugen Niederschläge in der wässrigen Lösung der Base; das salzsaure Salz bildet farblose, zerfliessliche Prismen, mit Platinchlorid werden nur in conc. Lösungen der Base oder des salzsauren Salzes orangefarbige, krystallinische Niederschläge erhalten.

Charakteristisch ist das Verhalten gegen Goldechlorid. Selbst in sehr verdünnten Lösungen der Base erzeugt Goldchlorid einen citronengelben Niederschlag, der aus feinen Nadelchen besteht.

Er lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, schmilzt unter starker Zersetzung bei circa 110° und besitzt die Zusammensetzung  $C_4H_4N_2 \cdot AuCl_3$  (ber. Procente Au 51.41; gef. 51.32).

Bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure bildet Goldchlorid in Pyridazinslösung einen anderen, orangefarbenen, gleichfalls krystallinischen Niederschlag, der einen etwas höheren Zersetzungspunkt besitzt als das hell citronengelbe Salz, und der beim Waschen mit Wasser, offenbar unter Verlust von Salzsäure, in dieses Salz übergeht.

Quecksilberchlorid ruft in wässrigen Lösungen der Base einen weissen Niederschlag hervor, der sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt und dann in Nadelchen erhalten wird. In Salzsäure ist die Verbindung leicht löslich.

Beim Vergleich des Pyridazins mit dem isomeren Pyrazin zeigen sich charakteristische Unterschiede, von denen hervorgehoben sein mag, dass der Schmelzpunkt des Pyridazins um mehr als 60° niedriger, der Siedepunkt aber um mehr als 90° höher liegt als der des Pyrazins.

Ich bin mit der Herstellung grösserer Mengen Material beschäftigt und hoffe über die heute kurz beschriebenen Verbindungen bald ausführlicher berichten zu können.

## 102. A. Pinner: Ueber Nicotin.

[9. Mittheilung.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

## Oxynicotin.

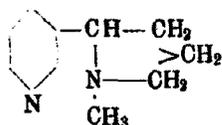
In der ersten von mir in Gemeinschaft mit Hrn. R. Wolfenstein gemachten Mittheilung<sup>1)</sup> über Nicotin wurde das Einwirkungsproduct von Wasserstoffsperoxyd auf die Base, das »Oxynicotin«, beschrieben und seine Zusammensetzung, welche nur aus dem Pikrat und dem Platindoppelsalz ermittelt werden konnte, unter einiger Reserve bezüglich der Wasserstoffzahl, als  $C_{10}H_{12}N_2O$  angegeben. In einer späteren Mittheilung<sup>2)</sup> wurde auf Grund der bei der Einwirkung von Salzsäure und von Bariumhydrat auf das Oxynicotin gewonnenen eigenthümlichen Resultate die Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}N_2O$  für das Oxynicotin als wahrscheinlicher angenommen, ebenso in einer ausführlichen, im »Archiv der Pharmacie« (Bd. 231, 378 etc.) erschienenen Abhandlung. Beim Erhitzen des Oxynicotins mit Salzsäure auf  $140^{\circ}$  entsteht nämlich eine Verbindung, deren Zusammensetzung unzweifelhaft  $C_{10}H_{14}N_2O$  ist, die aber von dem Oxynicotin sich dadurch unterscheidet, dass sie mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, nicht reducirend wirkt, stark basisch ist und beim Erhitzen für sich Wasser abspaltet und in eine Verbindung  $C_{10}H_{12}N_2$  übergeht.

Die Verbindung  $C_{10}H_{14}N_2O$  ist damals Pseudonicotinoxid, die zweite,  $C_{10}H_{12}N_2$ , Dehydronicotin genannt worden.

Von den beim Erhitzen von Oxynicotin mit Bariumhydrat auf  $140^{\circ}$  entstehenden Producten wurde damals lediglich Nicotin isolirt.

In beiden Fällen verläuft also die Reaction in sehr überraschender Weise. Da weitere Anhaltspunkte fehlten, wurden keine Erklärungsversuche publicirt.

Später hat Hr. Wolfenstein<sup>3)</sup> gezeigt, dass bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Piperidin Amidovaleraldehyd entsteht und es lag nahe, auch beim Nicotin die Reaction ähnlich verlaufend anzunehmen. Denn das Nicotin hat, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, sehr wahrscheinlich die Constitution



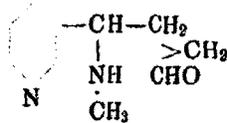
d. h. ist am Stickstoff methylyrtes  $\beta$ -Pyridyl-pyrrolidin. Bei der Aehnlichkeit des Pyrrolidins mit dem Piperidin war die Annahme

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 61.

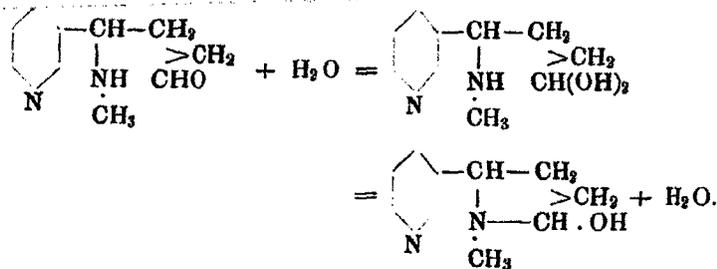
<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1428.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2776.

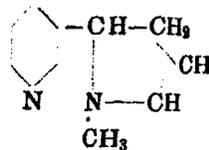
gerechtfertigt, dass durch Wasserstoffsperoxyd eine Aufspaltung des Pyrrolidinringes erfolgt und die Constitution des Oxynicotins



ist. Alsdann konnten die oben erwähnten Reactionen mit Salzsäure und Bariumhydrat leicht erklärt werden. Denn da die Aldehydgruppe auch als CH(OH)<sub>2</sub> fungirt, so wird das C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O zusammengesetzte Oxynicotin durch die Wirkung der Salzsäure im Sinne folgender Gleichung in das isomere Pseudonicotinoxid verwandelt.

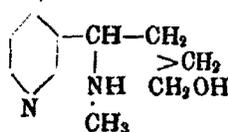


Es findet unter Addition und Wiederabspaltung von Wasser wiederum Ringschliessung statt und es entsteht ein Alkohol, welcher beim Erhitzen für sich weiter Wasser abspaltet und in

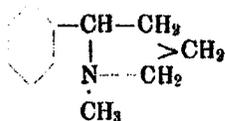


»Dehydronicotin« übergeht.

Dagegen sollte beim Erhitzen des Oxynicotins mit Bariumhydrat die Zersetzung genau in derselben Weise erfolgen wie die der Aldehyde im Allgemeinen durch starke Basen, d. h. es sollte eine Zersetzung des Aldehyds einerseits in Alkohol, andererseits in Säure eintreten. Der aus dem Oxynicotin sich bildende Alkohol würde die Constitution haben

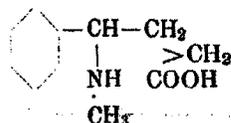


aber sofort unter Abspaltung von Wasser in Nicotin

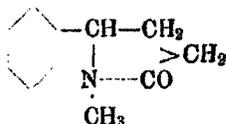


übergehen.

Um diese Annahme als richtig zu erweisen handelte es sich darum, das neben Nicotin entstehende zweite Reactionsproduct, d. h. die Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$



zu isoliren oder das aus derselben entstehende Anhydroproduct



d. h.  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ , welches mit dem von mir früher auf anderem Wege aus Nicotin dargestellten<sup>1)</sup> Cotinin identisch sein musste.

Es wurde deshalb die Reaction noch einmal studirt, hierbei aber zwar weder die Säure noch auch Cotinin erhalten, aber einige andere Producte, welche zur Aufklärung der Reaction mit beitragen und schon an und für sich genügendes Interesse bieten, um der Mittheilung werth zu sein.

Zunächst wurde constatirt, dass das Oxynicotin nicht das ursprüngliche Oxydationsproduct des Nicotins ist, sondern die durch Polymerisation aus demselben entstehende Substanz. Während nämlich das Oxynicotin mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, geht beim Kochen der Lösung des durch Wasserstoffsperoxyd aus Nicotin sich bildenden Products in das Destillat ein eigenthümlich riechender, nicht alkalisch reagirender Körper über, welcher alle Eigenschaften eines Aldehyds zeigt. Das Destillat giebt nämlich mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silber Spiegel, mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung ein öliges Hydrazid, und ist gegen Säuren sehr empfindlich, indem es bei Gegenwart selbst sehr verdünnter Salzsäure sich roth färbt. Lässt man das mit etwas verdünnter Salzsäure versetzte Destillat verdunsten, so scheiden sich dunkel-rothbraune, unlösliche amorphe Massen ab und es hinterbleibt ein hygroskopisches Chlorhydrat, welches nichts anderes als salzsaures Nicotin ist. Es

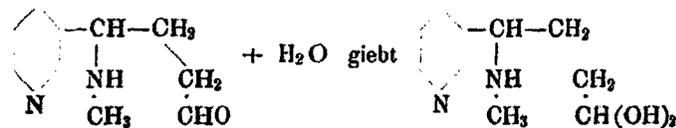
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 297.

findet also die oben erwähnte Umwandlung des Aldehyds schon bei mässiger Temperatur und durch verdünnte Salzsäure statt. Erwärmt man das Destillat mit Barytwasser, so tritt sehr schnell der Geruch nach Nicotin auf.

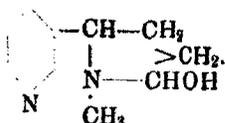
Danach scheint der Schluss berechtigt zu sein, dass bei der Oxydation des Nicotins mittels Wasserstoffsperoxyd thatsächlich eine Aufspaltung des Moleküls zu Aldehyd eintritt, dass dieser Aldehyd beim Verdunstenlassen seiner Lösung sich polymerisirt und als feste, meist gefärbte Masse hinterbleibt. Dieses Polymerisationsproduct wird durch Baryt in Nicotin und andere Producte zerlegt, unter denen nur zwei von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}N_2O$  in reinem Zustande isolirt werden konnten. Die eine dieser beiden Verbindungen ist identisch mit dem als Pseudonicotinoxid bezeichneten Zersetzungsproduct, welches beim Erhitzen des Oxynicotins mit Salzsäure entsteht. Dahingegen entsteht die zweite Verbindung zweifellos erst bei der Destillation einer nicht flüchtigen Verbindung, welche in nicht völlig reinem Zustande analysirt worden war. Diese nicht flüchtige Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen im Vacuum bei etwa  $160^{\circ}$ , wie man mit Leichtigkeit beobachten konnte und liefert dabei neben Nicotin die Verbindung  $C_{10}H_{14}N_2O$  und harzige Massen, aus denen ein analysirbares Product nicht zu isoliren ist.

Es musste zunächst befremden, dass die nicht destillierte Verbindung, welche kein oder vielleicht ein sehr leicht lösliches Pikrat giebt, nicht alkalisch reagirt, während das Destillationsproduct, welches ein in der Kälte schwer, in der Wärme leicht lösliches Pikrat liefert, stark alkalische Reaction besitzt, und gegen Säuren so stark basisch sich erweist, dass eine Trennung von beigemengtem Nicotin durch fractionirte Sättigung kaum gelingt. Ferner musste auffallen, dass dieses Destillationsproduct nun auch bei gewöhnlichem Luftdruck so gut wie vollkommen unzersetzt destillirbar ist, und dass es nur sehr wenig höher siedet als Nicotin (bei ca.  $253^{\circ}$ ). Es ist deshalb recht wahrscheinlich, dass dieses dritte Isomere  $C_{10}H_{14}N_2O$ , welches ich vorläufig als Nicoton bezeichnen möchte, die Constitution  $C_5H_4N \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NHCH_3$  besitzt und in folgender Weise aus dem Oxynicotin entsteht.

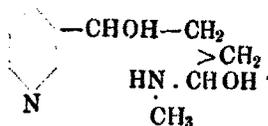
Das Oxynicotin wird, wie bereits erwähnt, nicht nur durch Salzsäure, sondern auch durch Barythydrat zum Theil in Pseudonicotinoxid, welches vielleicht besser als Nicotol zu bezeichnen ist, übergeführt:



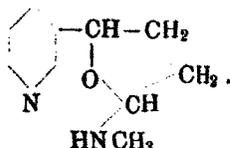
welches unter Wiederabspaltung von Wasser übergeht in



In statu nascente wird aber dieses »Nicotol« durch die Einwirkung des Baryts bei hoher Temperatur aufgespalten, indem zwischen CH und NCH<sub>3</sub> die Elemente des Wassers sich einschoben, zu



Das ist die nicht flüchtige, nicht alkalisch reagirende, bei der Destillation sich zersetzende Verbindung, welche beim Erhitzen H<sub>2</sub>O abspaltet und ein Derivat des hydrirten Furans liefert:



Freilich fehlen mir für diese Annahme, die ich selbstverständlich nur mit aller Reserve machen kann, positive Beweise. Ein Versuch, die Base durch Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumann'schen Methode in eine Benzoylverbindung überzuführen, lieferte ein negatives Resultat.

Dass diese dritte Verbindung, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O, weder mit Oxynicotin, noch mit Pseudonicotinoxid identisch ist, ist aus folgender kleinen Tabelle ersichtlich:

Oxynicotin:	Pseudonicotin- oxyd:	Nicoton:
Fest, an der Luft leicht zerfliesslich, zersetzt sich bei 150° in eine grosse Zahl von Producten; besitzt schwach basische Eigenschaften, reducirt ammoniakalische Silberlösung. giebt ein schwer lösliches, bei 154° schmelzendes Pikrat.	Farbloses Oel, in reinem Wasser leicht löslich, durch starke Lauge aus der Lösung abscheidbar, zersetzt sich bei der Destillation oberhalb 250° unter Abspaltung von Wasser in Dehydronicotin, besitzt stark basische Eigenschaften, reducirt nicht, giebt kein schwer lösliches Pikrat	Farbloses Oel, in reinem Wasser leicht löslich, durch starke Lauge aus der Lösung abscheidbar, destillirt ohne Zersetzung bei ca. 253°, besitzt stark basische Eigenschaften, reducirt nicht, giebt ein in der Kälte schwer, in der Hitze leicht lösliches, bei 184° schmelzendes Pikrat.

Die Thatsache, dass bei der Zersetzung des Oxynicotins mit Barythydrat eine Säure  $C_{10}H_{14}N_2O_2$  nicht aufgefunden worden ist, widerlegt in keiner Weise die Annahme, dass das Oxynicotin ein Aldehyd ist. Denn es müssen bei dieser Reaction gleichzeitig Reductions- und Oxydationsvorgänge sich abspielen, wobei die als Zwischenproduct entstehende, wahrscheinlich sehr wenig beständige Säure zersetzt wird. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass neben den erwähnten isolirten Verbindungen noch andere entstehen, deren Reindarstellung aus den dunklen und schmierigen Rohproducten nicht möglich war.

Beiläufig sei noch erwähnt, dass Hr. Brühl das Brechungsvermögen des Metanicotins neben dem des Nicotins zu untersuchen die Güte hatte und über das Ergebniss seiner Untersuchung Folgendes mittheilt:

## Nicotin:

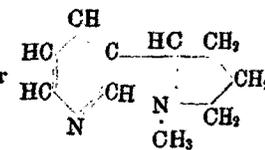
## 1. Präparat eigener Sammlung:

$\frac{P}{d_4^{20}}$	$M_\alpha$	$M_{Na}$	$M_\gamma - M_\alpha$
159.7	48.65	48.97	1.87

## 2. Präparat von Pinner:

160.3	49.02	49.36	1.88
-------	-------	-------	------

berechnet für



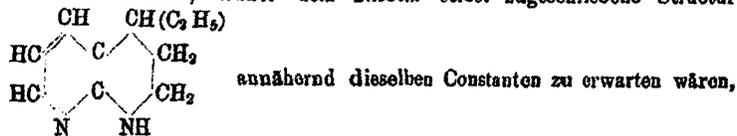
—	48.77	49.24	1.83
---	-------	-------	------

Die Uebereinstimmung aller Constanten ist eine so gute, dass die obige Structurformel als optisch durchaus bestätigt gelten kann.

## Metanicotin.

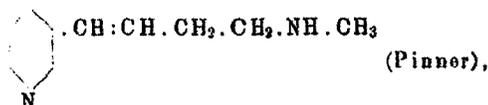
$\frac{P}{d_4^{20}}$	$M_\alpha$	$M_{Na}$	$M_\gamma - M_\alpha$
161.8	51.45	51.92	2.75

Die Constanten sind also viel grösser als diejenigen des Nicotins, während für die eventuelle, früher dem Nicotin selbst zugeschriebene Structur



wie für die obige (Pinner'sche) Constitutionsformel des Nicotins. Keine derselben entspricht also dem spectrometrischen Verhalten des Metanicotins.

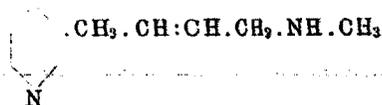
Für die wahrscheinlichste Structur dieses Körpers



lassen sich die optischen Constanten gegenwärtig nicht genau, sondern nur näherungsweise berechnen; sie müssen nämlich, wegen der Nachbarschaft einer Aethylengruppe und des Pyridinkerns, etwas grösser sein als die Werthe:

$M_x$	$M_{Na}$	$M_1 - M_x$
50.29	50.60	2.01

welche einem Körper von der Structur



zukommen würden. In der That sind die gefundenen Constanten des Metanicotins etwas grösser und damit ist die Pinner'sche Structurformel optisch bestätigt.

Die Gegenwart eines Doppelringes im Nicotin, und eines einfachen mit Aethylenbindung in der Seitenkette beim Metanicotin, wird auch durch das Molecularvolum  $\frac{P}{d}$  angezeigt. Denn da erfahrungsgemäss das Molecularvolum durch Ringschliessung in Folge von Wasserstoffabspaltung mehr abnimmt als bei stattfindender Aethylenbindung, so muss das Molecularvolum des Nicotins kleiner sein als dasjenige des Metanicotins, wenn die resp. Structurformeln von Pinner zutreffen. Thatsächlich ist auch das Molecularvolum des Nicotins das Kleinere.

Somit finden jene Formeln durch das gesammte physikalische Verhalten eine Bestätigung. Insbesondere ist aber die Gegenwart einer Aethylenbindung in der Seitenkette des Metanicotins als vollkommen sichergestellt zu bezeichnen.

Durch Jodmethyl wird sowohl in der Kälte als auch in der Hitze das Metanicotin in das Jodmethylat des Methylmetanicotins ( $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{.CH}_3\text{.2CH}_3\text{J}$ ) übergeführt. Es geht also auch aus dieser Reaction hervor, dass im Metanicotin das eine Stickstoffatom noch ein ersetzbares Wasserstoffatom besitzt.

#### Experimenteller Theil.

Zur Zersetzung des Oxynicotins mittels Barythydrats erhitzt man dasselbe mit aus zwei Theilen Hydrat bereitetem heiss gesättigtem Barytwasser 8—10 Stunden auf  $140^\circ$ , destillirt alsdann das Reactionproduct mit Wasserdampf, so lange noch das Destillat basisch reagirt, und fällt aus der zurückbleibenden dunkelbraunen Flüssigkeit das Barium mit Kohlensäure aus. Das Filtrat wird zum Trocknen

verdampft, der schwarze schmierige Rückstand in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, wobei in geringer Menge ein organisches Bariumsalz zurückbleibt, und die Lösung mit etwa der achtfachen Menge Aether versetzt. Dadurch werden die schmierigen Verunreinigungen zum grössten Theil gefällt. Die ätherische Lösung hinterlässt einen etwas gelb gefärbten geruchlosen Syrup, welcher direct analysirt wurde. Er gab Zahlen, aus welchen sich die Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}N_2O_3$  berechnen liess:

Analyse: Ber. Procente: C 56.08, H 8.41, N 13.08.  
 Gef. » » 57.03, » 8.12, » 12.71.

Die Substanz konnte sowohl  $C_{10}H_{18}N_2O_2 + H_2O$  als auch  $C_{10}H_{14}N_2O + 2H_2O$  zusammengesetzt sein. Dass jedoch thatsächlich das Erstere der Fall ist, beweist die Geruchlosigkeit des Syrups, die Leichtlöslichkeit des Pikrats und die vollständig neutrale Reaction desselben. Erhitzt man aber die Substanz im Vacuum, so tritt bei ca.  $165^{\circ}$  (unter 50 mm Druck) Zersetzung ein, die Masse schäumt stark auf und anscheinend unter Selbsterhitzung geht bei  $180 - 200^{\circ}$  ein nach Pyridinbasen intensiv riechendes Oel über, welches in Wasser leicht löslich ist und stark basisch reagirt.

Dieses Oel konnte nun auch bei gewöhnlichem Luftdruck ohne Zersetzung destillirt werden und sott bei ca.  $253^{\circ}$ . Da die Menge zur Reinigung, mittels fractionirter Destillation zu gering war, wurde zunächst das destillirte Oel direct analysirt und folgende Zahlen erhalten: C 70.71, 70.38, 70.93 pCt.; H 8.70, 8.67, 8.58 pCt.; N 17.37 pCt.

Bei einer anderen Darstellung wurden im destillirten Rohöl gefunden:

C 71.07, H 6.7, N 16.6 pCt.

Aus diesen Zahlen liess sich schliessen, dass das Substanzgemisch zwar sauerstoffhaltig war, jedoch das Atomverhältniss C:H:N = 5:7:1, d. h. dasselbe wie im Nicotin selbst war. Da eine Trennung des Gemisches durch theilweise Neutralisation mit Salzsäure und Ausziehen des frei gebliebenen basischen Antheils mit Aether zu keinem brauchbaren Resultat führte, wurde eine Trennung der Pikrate mit Erfolg durchgeführt. Im Gegensatz nämlich zu dem nicht destillirten Oel, welches auf Zusatz von Pikrinsäure völlig klar bleibt, giebt das destillirte Oel mit der Säure einen starken Niederschlag, der durch heisses Wasser sehr leicht in zwei verschiedene Verbindungen zerlegt werden konnte. In heissem Wasser ist nämlich das Pikrat der einen recht leicht, das der anderen recht schwer löslich. Es wurde deshalb das Basengemenge in sehr verdünnter Essigsäure gelöst und zur heissen Lösung in einzelnen Antheilen Pikrinsäure hinzugefügt, sofort filtrirt, bis auf weiteren Zusatz der Säure keine Fällung eintrat. Das letzte Filtrat lieferte beim Erkalten gelbe Warzen, welche sich sofort als verschieden von den schönen Prismen,

in welchen das andere Pikrat krystallisirte, zu erkennen gaben. Es wurden sowohl die verschiedenen Fällungen als auch die letzte Krystallisation wiederholt umkrystallisirt und sehr bald constante Schmelzpunkte erreicht, die durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr verändert wurden.

Das schwer lösliche Pikrat zeigte sich durch seinen Schmelzpunkt ( $218^{\circ}$ ), durch sein Aussehen und sein ganzes Verhalten identisch mit Nicotinpikrat.

Das leichter lösliche Pikrat ist ziemlich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, bildet kleine charakteristische Wäzchen und schmilzt bei  $184^{\circ}$ .

Präparate zweier verschiedener Darstellungen gaben Zahlen, welche nur auf ein Pikrat der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}N_2O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$  gedeutet werden können.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ .

Procente: C 41.51, H 3.14, N 17.61.

Gef. » » 41.75, 41.79, 41.52, » 3.50, 4.18, 3.71, » 17.53, 17.49, 17.82.

Diese Verbindung ist die dritte Isomere, welche direct oder indirect aus dem Nicotin bisher erhalten worden ist. Sie ist mit Sicherheit, wie oben in der Tabelle angegeben, von dem Oxynicotin und Pseudonicotinoxid zu unterscheiden.

Das bei der Einwirkung von Baryt auf Oxynicotin entstehende Nicotin wird, wie oben erwähnt, aus der alkalischen Lösung durch Wasserdampf abgetrieben. Säuert man das Destillat mit Salzsäure an und verdampft völlig zur Trockne, so zerfließt beim Stehen an der Luft das Nicotinsalz in kurzer Zeit. Hierbei kann man mit Leichtigkeit beobachten, dass ein Theil des Salzes, schöne, lange, farblose Nadeln, nicht zerfließen, wenn man nicht zu lange stehen lässt. Dieser Theil ist das Chlorhydrat des Nicotols (Pseudonicotinoxids). Er wurde von dem zerflossenen Nicotinchlorhydrat scharf abgesaugt und abgepresst und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Nun zeigte das Salz den früher angegebenen Schmelzpunkt des Nicotols<sup>1)</sup> ( $192^{\circ}$ ), ebenso schmolz das daraus dargestellte Quecksilbersalz bei  $212^{\circ}$ , endlich wurde noch der Chlorgehalt des Salzes bestimmt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2O \cdot HCl$ .

Procente: Cl 28.29.

Gef. » » 28.39.

#### Methylmetanicotin-Jodmethylat.

Setzt man Jodmethyl zu Metanicotin, so findet eine äusserst heftige Reaction statt. Dagegen erhält man leicht isolirbare Producte, wenn man das Metanicotin mit etwa dem dreifachen Gewicht Holz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1429.

geist verdünnt, Jodmethyl (wenigstens je drei Moleküle auf 1 Mol. Metanicotin) hinzugefügt und nach mehrtägigem Stehen die klare Flüssigkeit im Vacuum verdunsten lässt. Es krystallisiert das Jodmethylat und kann bequem aus absolutem Alkohol umkrystallisiert werden.

Man erhält dieselbe Verbindung, wenn man Metanicotin in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl in geschlossenen Röhren 24 Stunden lang auf 100° erhitzt.

Das Jodmethylat bildet farblose Nadeln, die nicht hygroskopisch sind, sehr leicht in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, nicht in Aether sich lösen und bei 189° schmelzen. Seine Zusammensetzung ist  $(C_{10}H_{13}N_2 \cdot CH_3) \cdot 2CH_3J$ .

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{22}N_2J_2$ .

Procente: C 33.91, H 4.78, J 55.22.

Gef. » » 33.80, » 6.24, » 55.05, 55.46.

### 109. A. Pinner und N. Caro: Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. März.)

Aus Furfurimidoäther,  $C_4H_3O \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown OR \end{array}$ , erhaltene Producte.

Die Einwirkung des Hydrazins auf Furfurimidoäther verläuft im Allgemeinen in gleicher Weise wie auf Benzimidoäther und *p*-Tolenylimidoäther. Auch hier entsteht zuerst 1) das Furylhydrazidin,

$C_4H_3O \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown NH \cdot NH_2 \end{array}$ , aus welchem durch Einwirkung weiterer Mengen

von Imidoäther 2) das Difurylhydrazidin,  $C_4H_3O \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \quad HN \\ \diagdown NH-NH \end{array} \cdot C$ .

$C_4H_3O$ , beim Erwärmen mit überschüssigem Hydrazin 3) das Difuryldihydrötetrazin,  $C_4H_3O \cdot C \begin{array}{l} \diagup N-N \\ \diagdown NH-NH \end{array} \cdot C \cdot C_4H_3O$  entsteht.

Wie bei den früher mitgetheilten Verbindungen liefert auch das Furylhydrazidin in glatter Reaction mit salpetriger Säure 4) die

Furyltetrazotsäure,  $C_4H_3O \cdot C \begin{array}{l} \diagup N-N \\ \diagdown NH-N \end{array} \parallel$ , das Difurylhydrazidin

geht durch Säuren sehr leicht unter Abspaltung von Ammoniak über

in 5) Difuryltriazol,  $C_4H_3O \cdot C \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown N-NH \end{array} C \cdot C_4H_3O$ , während das Difuryldihydotetrazin durch Oxydation sehr leicht in 6) Difuryltetrazin,  $C_4H_3O \cdot C \begin{array}{l} \diagup N-N \\ \diagdown N=N \end{array} C \cdot C_4H_3O$ , durch Kochen mit

Säuren in 7) Difurylisodihydotetrazin,  $C_4H_3O \cdot C \begin{array}{l} \diagup N-NH \\ \diagdown NH-N \end{array} C \cdot C_4H_3O$ , verwandelt wird. Dagegen gelang es nicht, aus dem Difuryldihydotetrazin neben der vorhergehenden Verbindung das Difurylbiazoxol,  $C_4H_3O \cdot C \begin{array}{l} \diagup N-N \\ \diagdown O \end{array} C \cdot C_4H_3O$ , zu erhalten. Endlich ist

hervorzuheben, dass hier in grösserer Menge das Difurylimidin, wahrscheinlich  $C_4H_3O \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown NH \end{array} C \cdot C_4H_3O$  constituirt, gewonnen

worden ist und dass die Bedingungen zu seiner Bildung festgestellt werden konnten, wenn auch der chemische Vorgang ebensowenig vollkommen geklärt werden konnte wie bei der Entstehung des Dihydotetrazins. Lässt man nämlich das zuerst entstandene Furylhydrazidin,

$C_4H_3O \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown NH \cdot NH_2 \end{array}$ , in seiner Lösung in verdünntem Alkohol

längere Zeit (4—8 Wochen) bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Hydrazin stehen, so scheidet sich sehr allmählich und stets sich vermehrend in gelbbraunen Nadeln ein Körper aus, welcher zum weitaus grössten Theil aus dem Difurylimidin besteht. Gleichzeitig beobachtet man eine sehr langsame stetige Gasentwicklung (Stickstoff) und die Entstehung von Ammoniak, so dass vielleicht das Imidin aus dem Furylhydrazidin nach der Reaction:  $2 C_5H_7N_3O + N_2H_4 = C_{10}H_9N_3O_2 + 3NH_3 + N_2$  sich bildet. Beim Erwärmen des Furylhydrazidins mit Hydrazin entsteht vorwiegend das Difuryldihydotetrazin.

Furylhydrazidin,  $C_4H_3O \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown NH \cdot NH_2 \end{array}$ .

Fein zerriebenes Hydrazinsulfat wird in die berechnete Menge 33 proc. Kalilauge eingetragen, nach dem Erkalten etwas weniger als ein Molekül freier Furfurimidoäther<sup>1)</sup> hinzugefügt und etwas Spiritus

<sup>1)</sup> Da auch bei Einhaltung niedriger Temperatur beim Einleiten von Salzsäure in mit Alkohol versetztes Furfurimid die Flüssigkeit sich färbt und dann beim Stehen stark gefärbten salzsauren Furfurimidoäther liefert, so

hinzugegeben, um den Imidoäther zur Lösung und Reaction zu bringen. Nach 24stündigem Stehen saugt man ab (der Niederschlag enthält neben Kaliumsulfat etwas Difurylhydrazidin und Difuryldihydrotetrazin), macht das Filtrat stark alkalisch und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Der ätherischen Lösung wird die Base mit verdünnter Essigsäure entzogen. Das Furylhydrazidin ist in freiem Zustande nicht rein erhalten worden. Es scheidet sich zwar beim Versetzen der essigsauren Lösung mit Kalilauge als Oel ab, welches innerhalb 12 Stunden zur Krystallmasse erstarrt. Aber dieselbe enthält stets Zersetzungsproducte beigemengt. Die essigsaure Lösung reducirt alkalische Kupferlösung, giebt mit Aldehyden Condensationsproducte, mit salpetriger Säure die Tetrazotsäure u. s. w. Setzt man Pikrinsäure zur verdünnten essigsauren Lösung, so scheidet sich das Pikrat  $C_5H_7N_3O_7 \cdot C_6H_3N_3O_7$  aus, welches aus heissem Wasser in langen, zu Warzen vereinigten Prismen krystallisirt, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Spiritus sich löst und bei  $164^\circ$  schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}N_6O_8$ .

Procente: C 37.29, H 2.82, N 23.73.

Gef. » » 36.99, » 3.10, » 23.96.

Setzt man zur ätherischen Lösung des Furylhydrazidins Benzaldehyd, so beginnt nach einigem Stehen Krystallabscheidung, die nach etwa 48 Stunden beendigt ist. Aus heissem Spiritus umkrystallisirt bildet das Benzyliden-Furylhydrazidin,  $C_4H_5O$ .

$C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5 \end{array}$ , weisse glänzende Prismen, die bei  $142^\circ$  schmelzen und nicht in Wasser, schwer in Aether, leicht in heissem Spiritus sich lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}N_3$ .

Procente: N 19.71.

Gef. » » 20.00.

Furyltetrazotsäure,  $C_4H_5O \cdot C \begin{array}{l} N-N \\ || \\ NH-N \end{array}$ . Zur Darstellung

dieser Säure kann die nach dem Abfiltriren des Kaliumsulfats u. s. w. erhaltene Rohlösung des Einwirkungsproductes von Hydrazin auf Furfurimidoäther benutzt werden. Man setzt eine Lösung von Natriumnitrit zu, säuert mit Salzsäure an und reinigt den ausgeschiedenen und abfiltrirten Niederschlag durch Auflösen in Kaliumcarbonat, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Wasser.

ist es für alle folgenden Reactionen vortheilhafter, das salzsaure Salz durch concentrirte Kaliumcarbonatlösung zu zersetzen und den mit Aether ausgeschüttelten freien, bei  $130^\circ$  unzersetzt siedenden Imidoäther zu benutzen.

Die Furyltetrazotsäure bildet in ganz reinem Zustande farblose lange Nadeln, ist jedoch fast stets mehr oder minder stark roth gefärbt, löst sich sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und in Alkohol, sehr leicht in Alkalien. Sie schmilzt unter intensiver Rothfärbung und Zersetzung bei 199°.

Analyse: Ber. für  $C_5H_4N_4O$ .

Procente: C 44.12, H 2.94, N 41.17.

Gef. » » 43.62, » 3.12, » 40.47.

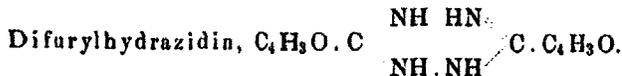
Das Ammoniumsalz,  $C_5H_3N_4O \cdot NH_4$ , durch Verdunstenlassen der Lösung der Säure in Ammoniak erhalten, bildet farblose, leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche, bei 118° unter Zersetzung schmelzende Prismen<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_5H_7N_5O$ .

Procente: N 45.75.

Gef. » » 46.30.

Die Aether der Tetrazotsäure, deren Darstellung versucht wurde, wurden nur als nicht völlig zu reinigende Oele erhalten und deshalb nicht analysirt.



Diese Verbindung wird als Hauptproduct erhalten, wenn die Mengenverhältnisse zwischen Furfurimidoäther und Hydrazinsulfat so gewählt werden, dass auf je 2 Mol. des ersteren etwa  $1\frac{1}{3}$  Mol. des letzteren kommen. Im Uebrigen verfährt man wie beim Furylhydrazidin angegeben, nur dass man die Masse vor der Verarbeitung 4—5 Tage stehen lässt. Man saugt alsdann den Niederschlag gut ab, trocknet ihn und zieht ihn im Extractionsapparat mit Aceton aus. Der Acetonauszug wird zur Entfernung kleiner Mengen beigemengten Difuryldihydrotetrazins in verdünnter Essigsäure gelöst, schnell filtrirt, aus dem Filtrat das Hydrazidin mit Kaliumcarbonat gefällt und dann aus Spiritus umkrystallisirt.

Es bildet gelbe Prismen, die bei 185° schmelzen, sehr leicht in Säuren, schwer in Spiritus, leicht in Aceton sich lösen und in saurer Lösung sehr leicht unter Abspaltung von Ammoniak in Difuryltriaazol übergehen. Sein Schmelzpunkt ist der des Triazols.

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

Procente: C 55.05, H 4.58, N 25.87.

Gef. » » 55.00, » 4.77, » 26.18.

Das Platindoppelsalz,  $C_{10}H_{10}N_4O_2 \cdot H_2PtCl_6$ , wurde durch Lösen des Hydrazidins in wenig 10—12proc. Salzsäure und Zufügen

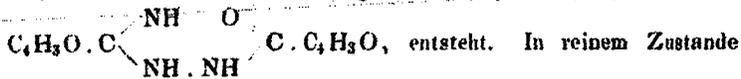
<sup>1)</sup> Eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab 27.29 pCt., d. h. es werden von den 5 N nur 3 in Form von Ammoniak, zwei dagegen in Form von Stickstoff selbst abgespalten. Für 3 N berechnen sich 27.45 pCt.

von Platinchlorid zu dieser Lösung erhalten. Nach kurzem Stehen scheiden sich lange, gelbe Prismen aus, die bei 170° sich tief dunkel färben und bei 238° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Pt 30.99.  
Gef. " " 30.76.

Eine Acetylverbindung des Hydrazidins mittels Essigsäureanhydrid darzustellen, gelingt nicht, weil sowohl beim Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid allein, als auch mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat lediglich die Acetylverbindung des Difuryltriazois entsteht.

Wie bei der entsprechenden Phenyl- und Tolyilverbindung wirkt salpetrige Säure auch auf Difurylhydrazidin zunächst in der Weise ein, dass eine Nitrosoverbindung und Furoyl-Furylhydrazidin,



ist jedoch nur die letztere Verbindung erhalten worden.

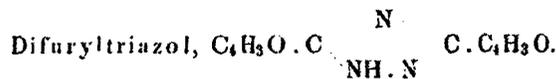
Man löst das Difurylhydrazidin in 3 proc. Salzsäure, setzt 2 Mol. Natriumnitrit hinzu, lässt über Nacht stehen, löst den entstandenen und abfiltrirten Niederschlag, welcher ein Gemisch von salzsaurem Furoyl-Furylhydrazidin und dessen Nitrosoverbindung ist, in Wasser und fällt mit Kaliumcarbonat, wodurch lediglich freies Furoyl-Furylhydrazidin gefällt wird, während die Nitrosoverbindung in dieselbe Substanz übergeht.

Aus Spiritus umkrystallisirt, bildet das Furoyl-Furylhydrazidin,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ , schön ausgebildete, farb-

lose Prismen, die in Säuren, auch verdünnter Essigsäure, sich leicht lösen, Kupferlösung reduciren, jedoch schon bei 120° unter Abspaltung von Wasser und Uebergang in das Triazol (welches nicht in verdünnten Säuren löslich ist und Kupferlösung nicht reducirt) sich zersetzen. Es schmilzt deshalb ebenso wie das Difurylhydrazidin bei 185°, dem Schmelzpunkt des Difuryltriazois.

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

Procente: N 19.18.  
Gef. " " 19.69.



Zur Darstellung dieser Verbindung kocht man Difurylhydrazidin mit etwa der fünffachen Menge Eisessig eine halbe Stunde am Rückflusskühler, verdünnt mit Wasser und krystallisirt aus Spiritus um.

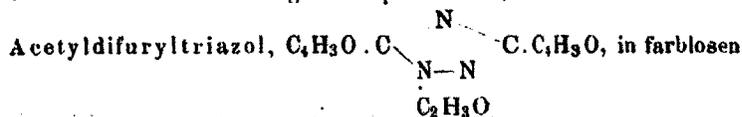
Das Triazol bildet bei 185° schmelzende weisse Nadeln, die unlöslich sind in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, löslich in concentrirten Laugen, wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Spiritus.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_7N_3O_2$ .

Procente: N 20.89.

Gef. » » 20.53.

Kocht man das Triazol mit Essigsäureanhydrid und trockenem Natriumacetat, verdünnt das Reactionsproduct mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Spiritus um, so erhält man das



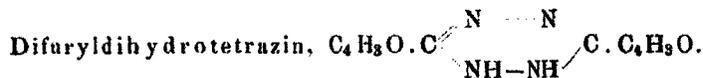
Blättchen, die bei 120° unter Zersetzung schmelzen, wieder erstarren und dann erst gegen 185° wieder schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_9N_3O_3$ .

Procente: N 17.29.

Gef. » » 17.43.

Die alkoholische Lösung des Triazols giebt mit alkoholischem Silbernitrat einen Niederschlag. Das entstehende Silbersalz (vergl. die Phenyl- und Tolylderbindung) ist nicht weiter untersucht worden.



Man setzt Furfurimidoäther zu etwas überschüssigem Hydrazin (ca. 1 Mol. :  $1\frac{1}{3}$  Mol.), indem man Hydrazinsulfat in die berechnete Menge Kalilauge einträgt und nach dem Erkalten den freien Imidoäther und etwas Spiritus hinzufügt. Man lässt über Nacht stehen, saugt den Niederschlag ab und erwärmt das Filtrat in offener Schale auf dem Wasserbade unter Ersatz der verdampfenden Flüssigkeit. Das Dihydotetrazin bildet sich nämlich, wie durch besondere Versuche festgestellt werden konnte, aus dem Furylhydrazidin bei Gegenwart freien Hydrazins durch Wärme. Dampft man z. B. eine Lösung von Furylhydrazidin ein, so erhält man verschiedene Zersetzungsproducte, wie z. B. Triazol, aber kein Difuryldihydotetrazin; setzt man aber zur Lösung etwas Hydrazin, so erhält man fast in berechneter Menge das Dihydotetrazin.

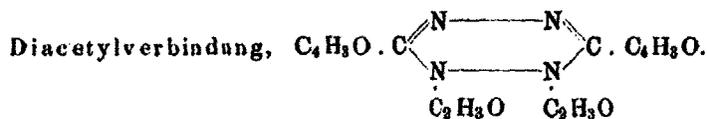
Es bildet feine gelbe lange, leicht sich verfilzende Nadeln, die nicht in Wasser, schwer in kaltem Spiritus, schwer in Benzol sich lösen, an der Luft und durch schwache Oxydationsmittel sich roth färben, bei 208° unter Rothfärbung schmelzen und in Folge ihrer Unlöslichkeit in verdünnten Säuren sowohl von etwa beigemengtem Difurylhydrazidin als auch von Difurylimidin befreit werden können.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8N_4O_2$ .

Procente: C 55.55, H 3.70, N 25.92.

Gef. » » 55.69, » 4.14, » 26.05.

Beim zweistündigen Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflusskühler liefert es die



Man verdünnt das Reactionsproduct mit Wasser, neutralisirt mit Natriumcarbonat und krystallisirt die ausgeschiedene Masse aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther um.

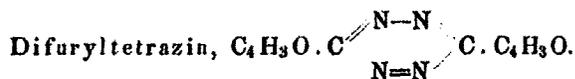
Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Spiritus, leicht in heissem Spiritus und schmilzt bei  $197^\circ$ .

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

Procente: N 18.66.

Gef. » » 19.08.

Durch Oxydation geht das Dihydrötetrazin leicht über in



Das Tetrazin, durch Stehenlassen der feuchten Dihydroverbindung oder durch Versetzen derselben mit Eisenchlorid erhalten, bildet rothe flache Nadeln, die leicht in Schwefelkohlenstoff, Aceton, Chloroform, schwieriger in Alkohol sich lösen und bei  $195^\circ$  schmelzen.

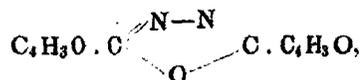
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8N_4O_2$ .

Procente: C 56.07, H 2.80.

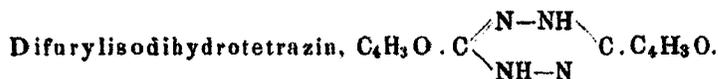
Gef. » » 56.28, » 2.92.

Durch Zinkstaub und Essigsäure wird das Tetrazin leicht wieder in die Dihydroverbindung zurückverwandelt; durch alkoholische Kalilauge wird es zersetzt. Die Zersetzung, welche jedenfalls in gleicher Weise verläuft wie beim Diphenyl- und Ditolyltetrazin, ist nicht weiter studirt worden.

Kocht man das Difuryldihydrötetrazin mit Salzsäure, so geht es nach kurzer Zeit schon vollständig in Difurylisodihydrötetrazin über, ohne dass gleichzeitig, wie bei der Phenyl- und Tolyilverbindung, das Difurylbiazoxol (Isodifurylazoxim),



entsteht. Es ist überhaupt nicht gelungen, dieses Biazoxol zu gewinnen.



Man kocht 1 Th. Difuryldihydotetrazin mit 10 Th. concentrirter Salzsäure (ungefähr eine halbe Stunde), bis eine Probe auf Zusatz von Eisenchlorid sich nicht mehr röthet, fällt die etwas verdünnte Lösung mit Kaliumcarbonat und krystallisirt den Niederschlag aus Spiritus um.

Es bildet farblose, bei 245° glatt schmelzende Prismen, die nicht in Wasser, aber in Spiritus u. s. w. und in starken Säuren sich lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8N_4O_2$ .

Procente: C 55.55, H 3.70, N 25.92.

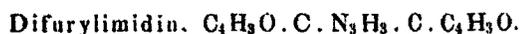
Gef. » » 55.34, » 4.22, » 26.26.

Sowohl beim Kochen mit Essigsäureanhydrid allein als auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht das Isodihydotetrazin in die Diacetylverbindung,  $C_{10}H_8N_4O_2 \cdot (C_2H_3O)_2$ , über, welche aus dem Reactionsproduct mit Wasser abgetrennt und aus Spiritus umkrystallisirt grosse farblose Prismen bildet, die ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Spiritus löslich sind und bei 166° schmelzen.

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

Procente: N 18.66.

Gef. » » 18.56.



Das Difurylimidin entsteht, wie oben erwähnt, als Hauptproduct, wenn man gerade so wie bei der Darstellung des Difuryldihydotetrazins Furfurimidoäther und etwas überschüssiges Hydrazin zusammenbringt und die nach Filtration vom zunächst entstandenen Niederschlag erhaltene Lösung bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit (4—6 Wochen) stehen lässt. Unter stetiger sehr geringer Gasentwicklung scheidet sich das Imidin in gelbbraunen feinen Nadeln ab. Man filtrirt, löst in etwa 3—5 proc. Essigsäure, filtrirt von der geringen Menge beigemengten und ungelöst gebliebenen Dihydotetrazins und fällt die Lösung mit Kaliumcarbonat.

Es krystallisirt aus Spiritus in langen, flachen, eigentlich ungefärbten, gewöhnlich aber gelblich gefärbten Nadeln oder Prismen, ist sehr schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, schwer in Aceton löslich und schmilzt bei 200°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9N_3O_2$ .

Procente: C 59.11, H 4.43, N 20.69.

Gef. » » 58.69, 58.66, » 4.90, 5.29, » 21.29, 21.68.

Mit Platinchlorid giebt die salzsaure Lösung das Platindoppelsalz  $(C_{10}H_9N_3O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$  als krystallinischen Niederschlag. Das Imidin ist also eine einsäurige Base.

Analyse: Ber. Procente: Pt 23.80.

Gef. » » 22.84.

Bemerkenswerth ist, dass das Imidin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat lediglich ein Diacetat,  $C_{10}H_7N_3O_2 \cdot (C_2H_3O)_2$ , liefert. Die nach Verdünnen des Reactionsproducts mit Wasser und Neutralisiren mit Kaliumcarbonat abgeschiedene harzige Masse liefert beim Umkrystallisiren aus Spiritus dicke, schön ausgebildete, anscheinend rhombische Patten, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Spiritus löslich und schmilzt bei  $138^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}N_3O_4$ .

Procente: C 58.53, H 4.58, N 14.63.

Gef. » » 58.56, 57.31, » 5.28, 5.38, » 15.05, 15.14.

Ich hoffe jetzt das Imidin auch in der Phenyl- und Tolytreibe in grösserer Menge darstellen zu können, um seine Constitution mit Sicherheit ermitteln zu können.

#### 104. A. Pinner: Ueber Imidoäther.

(Eingegangen am 12. März.)

In den letzten Jahren sind von jüngeren Fachgenossen einige weitere Untersuchungen über Imidoäther ausgeführt worden, welche hier kurz beschrieben werden sollen. Ich benutze die Gelegenheit, um das Andenken an einen jüngeren Chemiker, den leider zu früh verstorbenen strebsamen und talentvollen Dr. Martin Sommerfeld zu ehren.

Imidoäther aus Hexylecyanid (Oenanthonitril) von M. Sommerfeld. Durch trockene Destillation von Ricinusöl theils nach den Angaben von Krafft<sup>1)</sup> im Vacuum, theils bei gewöhnlichem Luftdruck, und sorgfältiges Fractioniren der bei  $140-160^\circ$  überdestillirenden Antheile wurde Oenanthol vom Sdp.  $150^\circ$  dargestellt, dieses durch Hydroxylamin in das bei  $54^\circ$  schmelzende, in schönen Tafeln krystallisirende Oxim  $C_6H_{13} \cdot CHNOH$  übergeführt<sup>2)</sup> und letzteres mittels Essigsäureanhydrid in bei  $175-178^\circ$  siedendes Oenanthonitril  $C_6H_{13}CN$  verwandelt<sup>3)</sup>. Durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch dieses Nitrils und verschiedener Alkohole wurden die Chlorhydrate verschiedener Imidoäther bereitet. Am leichtesten krystallisirt das Salz des Heptenylimidomethyläthers, die Salze der Imidoäther mit höheren Alkoholen krystallisiren um so schwie-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 2034.

<sup>2)</sup> Wittenberger, diese Berichte 16, 2992.

<sup>3)</sup> Lach, diese Berichte 17, 1572.

riger, je grösser das Molekül des Alkohols ist, sodass die Chlorhydrate des Imidobutyl- und Imidoamyläthers überhaupt nur als mit Krystallen durchsetzte Syrupe gewonnen werden konnten. Alle bereiteten Chlorhydrate zeigten grosse Hygroskopicität und zerflossen äusserst leicht an der Luft. Sie sind leicht in Alkohol und Aceton, nicht in Aether, Ligroin und Schwefelkohlenstoff löslich und werden durch Wasser leicht zu Oenanthsäureester und Salmiak, durch Erhitzen zu Alkylchlorid und Oenanthsäureamid zersetzt.

Der salzsaure Heptenylimidomethyläther,  $C_6H_{13}C(NH)OCH_3 \cdot HCl$ , krystallisirt in schönen, glänzenden, bei  $88^\circ$  schmelzenden Blättern.

Analyse: Ber. Procente Cl 19.78.

Gef. » » 19.65, 19.61.

Der salzsaure Heptenylimidoäthyläther,  $C_6H_{13}C(NH)OC_2H_5 \cdot HCl$ , krystallisirt in Blättern, deren Schmelzpunkt bei  $67^\circ$  gefunden wurde.

Analyse: Ber. Procente: Cl 18.35.

Gef. » » 18.48.

Der salzsaure Heptenylimidopropyläther,  $C_6H_{13}C(NH)OC_3H_7 \cdot HCl$ , wurde in bei  $70^\circ$  schmelzenden Blättern erhalten.

Analyse: Ber. Procente: Cl 17.11.

Gef. » » 17.35, » 17.40.

Die Schmelzpunkte sind jedenfalls zu niedrig gefunden worden. Versuche, aus den Salzen durch Kaliumcarbonat die freien Imidoäther darzustellen, gaben kein Resultat. Es wurden lediglich Zersetzungsproducte gewonnen.

Durch Zusammenstehenlassen der Chlorhydrate mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak wurde das salzsaure Heptenylamidin  $C_6H_{13} \cdot C(NH)NH_2 \cdot HCl$  bereitet und durch Verdunstenlassen des Alkohols (beim Verdampfen in höherer Temperatur findet Zersetzung statt), Waschen des Rückstandes mit Aether, Lösen in Aceton und Fällen mit Aether aus der filtrirten Lösung wurde das Amidinsalz gereinigt. Es ist sehr zerfliesslich, sehr leicht in Wasser und Alkohol, leicht in Aceton, nicht in Aether und Benzol löslich. Sein Schmelzpunkt wurde (wahrscheinlich zu niedrig) bei  $66^\circ$  gefunden.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{13} \cdot C(NH)NH_2 \cdot HCl$ .

Procente: C 51.06, H 10.33, N 17.02, Cl 21.51.

Gef. » » 51.35, » 10.79, » 17.35, » 21.24, 21.40, 21.31.

Das Platindoppelsalz,  $(C_7H_{16}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$  scheidet sich in goldgelben, ziemlich leicht in Wasser und Alkohol löslichen, bei  $157^\circ$  schmelzenden Nadeln aus.

Analyse: Ber. Procente: N 8.42, Pt 29.17.

Gef. » » 8.81, » 29.07.

Das Nitrat,  $C_7H_{16}N_2 \cdot HNO_3$ , aus dem Chlorhydrat mittels Silbernitrat dargestellt, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei  $131^\circ$  schmelzende Prismen.

Analyse: Ber. Procente: C 43.98, H 8.90, N 21.99.  
Gef. » » 43.67, » 8.86, » 22.16.

Das Chromat,  $(C_7H_{16}N_2)_2 \cdot H_2CrO_4$  scheidet sich auf Zusatz von Kaliumchromatlösung zur Chlorhydratlösung aus und krystallisiert aus Wasser in gelben, ziemlich leicht löslichen, bei  $149^\circ$  schmelzenden Blättern, die durch Alkohol schnell zersetzt werden.

Analyse: Ber. Procente: N 14.96.  
Gef. » » 15.83, 15.56.

Das Pikrat,  $C_7H_{16}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  scheidet sich auf Zusatz wässriger Pikrinsäurelösung zur Chlorhydratlösung in gelben Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert bei  $152^\circ$  schmelzen und ziemlich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: N 19.61.  
Gef. » » 19.73.

Durch Einwirkung von Methylamin auf Heptenylimidoäther wurde

das symmetrische Dimethylheptenylamidin  $C_6H_{13} \cdot C \begin{matrix} NCH_3 \\ NHCH_3 \end{matrix}$

bereitet, von welchem nur das Platindoppelsalz in analysenreinem Zustande gewonnen werden konnte, indem der nach Verdunstenlassen des Alkohols und des überschüssigen Methylamins und nach Abfiltriren des Salmiaks hinterbleibende Syrup mit Platinchlorid versetzt wurde. Hierauf entstand ein anfangs öliges Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in bei  $183^\circ$  schmelzenden Würfeln krystallisiert und ziemlich leicht in Wasser und Alkohol löslich ist.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_{13}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ .  
Procente: C 29.96, H 5.82, N 7.77, Pt 26.91.  
Gef. » » 29.55, » 5.45, » 8.12, » 26.65.

Das mit dieser Verbindung isomere asymmetrische Dimethylheptenylamidin,  $C_6H_{13} \cdot C(NH) \cdot N(CH_3)_2$  wurde durch Einwirkung von Dimethylamin auf salzsauren Heptenylimidoäther bereitet. Nach dem Verdunstenlassen des Lösungsmittels wurde der hinterbleibende Syrup mit Natronlauge versetzt, die freie Base mit Aether ausgezogen und nach Verjagung des Aethers und noch beigemengten Dimethylamins wieder in das Chlorhydrat verwandelt. So wurde das salzsaure Salz in sehr hygroskopischen, bei  $83-84^\circ$  schmelzenden, in Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslichen Prismen erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{20}N_2 \cdot HCl$ .  
Procente: N 14.54, Cl 18.44.  
Gef. » » 14.95, » 18.45.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus Alkohol in goldgelben kurzen, bei 178° schmelzenden, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und verdünntem Alkohol löslichen Prismen.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_{20}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ .

Procente: C 26.91, H 7.77, N 5.82, Pt 29.96.

Gef. » » 27.10, » 8.16, » 5.91, » 29.57.

Heptenylimidophenylthioharnstoff,  $C_6H_{13} \cdot C(NH) \cdot NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$ , wurde durch Zusammenstellen einer Mischung von Phenylsenföf und mit der berechneten Menge Natronlauge versetztem salzsauren Heptenylamidin erhalten. Die Verbindung scheidet sich in Krystallen ab und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 64° schmelzende Prismen, die leicht in Alkohol, Aceton, Aether, Benzol, nicht in Wasser, kaum in Ligroin sich lösen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{13}C(NH)NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$ .

Procente: C 63.88, H 7.98, N 15.97.

Gef. » » 63.64, » 8.24, » 16.27.

Heptenyldiphenyldiureid,  $C_6H_{13} \cdot C \begin{matrix} N \cdot CO \cdot NHC_6H_5 \\ NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$

Diese Verbindung erhält man durch tropfenweisen Zusatz von Phenylisocyanat zu überschüssigem, mit Natronlauge versetzten salzsauren Heptenylamidin als käsige sich zusammenballenden weissen Niederschlag, welcher etwas Phenylisocyanat einschliesst. Nach beendetem Zusatz zerreibt man den Niederschlag mit etwas frischem freigmachten Amidin, trocknet ihn und krystallisirt ihn aus Aceton um, da er sich schon beim Erhitzen mit Alkohol etwas zersetzt. Er ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und Benzol, etwas leichter in Alkohol und Aceton und schmilzt bei 170°.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{26}N_4O_2$ .

Procente: C 68.85, H 7.11, N 15.30.

Gef. » » 69.12, » 7.41, » 15.68, 15.39.

Das Diureid wird durch Kochen mit Alkohol langsam, durch Kochen mit Eisessig sehr schnell zersetzt zu Heptoylphenylharnstoff,  $C_6H_{13}CO \cdot NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5$ , welcher in langen bei 89° schmelzenden Nadeln krystallisirt und in Alkohol, Aceton, Benzol, nicht in Wasser löslich ist.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{20}N_2O_2$ .

Procente: C 67.74, H 8.06, N 11.29.

Gef. » » 67.54, » 8.26, » 11.29.

Endlich wurden aus dem Heptenylamidin durch Zusammenstellen mit Acetessigester bezw. dessen Derivaten einige Hexyloxy-pyrimidine dargestellt.

Hexylmethyloxy-pyrimidin,  $C_6H_{13} \cdot C \begin{matrix} N-C \cdot CH_3 \\ >CH \\ N-C \cdot OH \end{matrix}$  scheidet

sich allmählich ab, wenn mit der äquivalenten Menge Natronlauge

versetztes salzsaures Heptenylamidin mit Acetessigester und so viel Alkohol versetzt wird, dass klare Lösung eintritt. Nach mehrtägigem Stehen säuert man mit Essigsäure an und krystallisiert aus Aceton um. Lange, bei 82° schmelzende Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aceton, Aether, Alkalien und Mineralsäuren.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{18}N_2O$ .

Procente: C 68.04, H 9.28, N 14.43.

Gef. » » 67.69, » 9.18, » 14.41.

Das Silbersalz,  $C_{11}H_{17}N_2OAg$  wurde als Niederschlag aus dem in möglichst wenig verdünntem Ammoniak gelösten Oxypyrimidin durch Silbernitrat erhalten.

Ber. Procente: Ag 35.38.

Gef. » » 35.61.

Hexyldimethyloxypyrimidin,  $C_7H_{13}$ . C  $\begin{matrix} \diagup N-C. CH_3 \\ >C. CH_3, \\ \diagdown N-C. OH \end{matrix}$

wie die vorhergehende Verbindung mit Hilfe von Methylacetessigester dargestellt bildet bei 102° schmelzende, seidenglanzende Nadeln, die leicht in Alkohol, Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Alkalien und Mineralsäuren löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{20}N_2O$ .

Procente: C 69.23, H 9.61, N 13.46.

Gef. » » 68.93, 69.24, » 9.91, 9.68, » 13.26, 13.37.

Das Silbersalz,  $C_{12}H_{19}N_2OAg$  ist ein sehr lichtempfindlicher Niederschlag.

Analyse: Ber. Procente: Ag 34.28.

Gef. » » 34.91.

Hexylmethyläthyloxypyrimidin,  $C_8H_{13}$ . C  $\begin{matrix} \diagup N-C. CH_3 \\ >C. C_2H_5, \\ \diagdown N-C. OH \end{matrix}$

mit Hilfe von Aethylacetessigester bereitet bildet bei 89° schmelzende, seidenglanzende Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{21}N_2O$ .

Procente: C 70.27, H 9.91, N 12.61.

Gef. » » 69.92, » 9.80, » 12.53.

Das Silbersalz  $C_{13}H_{21}N_2OAg$  ist ebenfalls lichtempfindlich.

Analyse: Ber. Procente: Ag 32.83.

Gef. » » 32.79.

Hexylphenyloxypyrimidin,  $C_8H_{13}$ . C  $\begin{matrix} \diagup N-C. C_6H_5 \\ >CH, \\ \diagdown N-C. OH \end{matrix}$  mit

Hilfe von Benzoylessigester dargestellt bildet bei 167° schmelzende leicht verfilzende Nadeln. In indifferenten Lösungsmitteln ist es schwerer löslich als die vorhergehenden Verbindungen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}N_2O$ .

Procente: C 75.00, H 7.81, N 10.94.

Gef. » » 74.90, » 7.93, » 11.07.

Das Silbersalz,  $C_{16}H_{19}N_2OAg$ , weisser, lichtempfindlicher, in Ammoniak und in Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag, ergab 29.90 statt 29.75 pCt. Ag.



Bei der Einwirkung von Oxalessigester auf Heptenylamidin konnten die in primärer Reaction entstehenden Producte nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Es wurde deshalb die Reactionsmasse zur Trockne verdampft, der ölige Rückstand mit Aceton ausgezogen, der Auszug vom Aceton befreit, in verdünnter Natronlauge gelöst und daraus mit Salzsäure gefällt. Aus Alkohol oder Aceton umkrystallisirt bildet die Säure eine körnig-krySTALLINISCHE Masse, die kaum in Aether und kaltem Wasser, wenig in heissem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol und Aceton sich löst, beim Erhitzen sich dunkel färbt und bei  $219^\circ$  unter Kohlensäureentwicklung schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{16}N_2O_3$ .

Procente: C 58.93, H 7.14, N 12.50.

Gef. » » 58.61, » 7.15, » 12.53.

Löst man die Säure in möglichst wenig verdünntem Ammoniak und setzt heisse Chlorbaryumlösung hinzu, so scheidet sich beim Erkalten das Baryumsalz  $(C_{11}H_{15}N_2O_3)_2Ba$ , in farblosen, wasserfreien Nadeln aus, die schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser sich lösen.

Analyse: Ber. Procente: Ba 23.50.

Gef. » » 23.56, 23.54.

#### Imidoäther aus Cyanessigester von Carl Oppenheimer.

Der Cyanessigester,  $CN \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , liefert mit Alkohol und Salzsäure glatt die salzsauren Imidomalonäther,  $CO_2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH)OR \cdot HCl$ . Es ist diese Reaction um so bemerkenswerther, als es nicht gelingt, aus den gechlorten Acetonitrilen die entsprechenden Imidoäther zu gewinnen. Freilich besitzen die aus Cyanessigester entstehenden Imidoäthersalze noch geringere Beständigkeit als die Imidoäther im Allgemeinen und liefern weit schwieriger mit verschiedenen Reagentien analysirbare Derivate.

Zur Darstellung des salzsauren Imidomalonäthylesters leitet man in ein Gemisch äquimolecularer Mengen Cyanessigester und Alkohol unter guter Kühlung einen langsamen Strom Salzsäuregas. Innerhalb 24 Stunden scheiden sich grosse, glasglänzende, farblose Prismen des Salzes aus, welche meist geringe Mengen von Salmiak eingeschlossen enthalten, bei  $95^\circ$  zusammensintern und bei  $102^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH})\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$ .

Procente: N 7.16, Cl 18.16.

Gef. » » 8.23, » 18.51.

Der freie Imidoäther wurde als schwach gelbliches Oel erhalten. Er ist nicht analysirt worden. Durch Erwärmen zersetzt sich das Salz in Chloräthyl und Malonaminsäureester,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$ .

Zur Constatirung dieser nach Art aller salzsauren Imidoäther verlaufenden Zersetzung wurde eine etwas grössere Menge zersetzt, der Rückstand in Aceton gelöst und die Lösung verdunsten gelassen. Die Verbindung hinterbleibt zunächst ölig, erstarrt aber allmählich zu grossen, bei  $50^\circ$  schmelzenden Nadeln, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln äusserst leicht sich lösen und nur durch völliges Verdunstenlassen des Lösungsmittels wieder in fester Form zu gewinnen sind.

Analyse: Ber. für  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$ .

Procente: C 45.80, H 6.87, N 10.69.

Gef. » » 46.17, » 7.03, » 11.51.

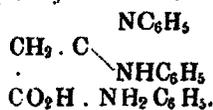
Lässt man den salzsauren Imidoäther mit alkoholischer Ammoniak zusammenstehen, so werden beide Oxäthylgruppen durch  $\text{NH}_2$  ersetzt und man erhält das Imidomalonamid,  $\text{CONH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$ , als salzsaures Salz. Dasselbe scheidet sich in grossen, glänzenden, rhombischen Prismen aus, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol sich lösen, beim Aufbewahren allmählich ihren Glanz verlieren und bei  $150^\circ$  ohne zu schmelzen sich zersetzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ .

Procente: N 30.55, Cl 25.81.

Gef. » » 31.00, » 25.44.

Das freie Amidin konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden. Durch Einwirkung von Methylamin und von Dipropylamin auf den salzsauren Imidoäther wurden harzige Producte gewonnen, durch Einwirkung von Anilin in alkoholischer Lösung beim Erwärmen eine aus Methylalkohol in feinen, bei  $223^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirende an der Luft braun werdende Substanz, welche wahrscheinlich das Anilinsalz der diphenylirten Acetamidincarbonensäure ist:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ .

Procente: C 72.62, H 6.04, N 12.10.

Gef. » » 72.54, 73.11, » 5.38, 5.27, » 12.36, 12.10.

Acetamido-methyloxypyrimidin,  $\text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{N}-\text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \text{N}-\text{C} \cdot \text{OH} \end{array} > \text{CH}$

erhält man leicht aus Acetessigester und salzsaurem, mit der berechneten Menge Natronlauge versetzten Imidomalonamid. Man lässt das Ge-

misch mehrere Tage stehen und krystallisirt die ausgeschiedene Masse aus Wasser um. Feine weisse, bei 250° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, sehr leicht in kaltem, leicht in heissem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9N_3O_2$ .

Procento: C 50.30, H 5.37, N 25.15.

Gef. » » 50.48, » 4.95, » 25.24

Acetamido-phenyloxypyrimidin,  $NH_2CO \cdot CH_2 \cdot C \begin{matrix} N-C \cdot C_6H_5 \\ >CH \\ N-C \cdot OH \end{matrix}$

entsteht in gleicher Weise bei Anwendung von Benzoylessigester und krystallisirt aus verdünntem Spiritus in feinen Nadeln, welche bei 243° schmelzen und schwerer löslich sind, wie die vorhergehende Verbindung.

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

Procento: C 62.88, H 4.80, N 18.34.

Gef. » » 62.97, » 4.71, » 18.44.

Eine grössere Zahl neuer Oxyprymidine ist gleichzeitig von Hrn. Carl Oppenheimer mit Hilfe von Acetondicarbonester bereitet worden. Die Darstellung des Letzteren ist, etwas abweichend von den Angaben v. Pechmann's, direct durch Eingiessen des Reactionproducts aus Citronensäure und Schwefelsäure in sehr stark gekühlten absoluten Alkohol bewirkt und in den meisten Fällen der rohe mit Aether extrahirte Ester benutzt worden. Man fügt zur Lösung eines salzsauren Amidins die berechnete Menge Kaliumcarbonat und den Acetondicarbonester und so viel Alkohol, dass klare Lösung eintritt, lässt mehrere Tage stehen, wobei Krystallausscheidung erfolgt, macht dann mit Essigsäure schwach sauer, um etwa gelöst gebliebene Substanz zu fällen, und krystallisirt aus Alkohol um.

Phenyloxypyrimidinessigsäureester,  $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} N-C \cdot CH_2CO_2C_2H_5 \\ >CH \\ N-C \cdot OH \end{matrix}$ , aus Benzamidin und Acetondicarbonester

bereitet, bildet lange feine, bei 155° schmelzende Nadeln, die kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol, leicht in Alkalien und Mineralsäuren sich lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_3O_3$ .

Procento: C 65.12, H 5.48, N 10.85.

Gef. » » 65.40, » 5.47, » 10.87.

Durch Zusammenstehen mit Natronlauge in der Kälte wird der Ester leicht verseift und in die

Phenyloxypyrimidinessigsäure,  $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} N-C \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ >CH \\ N-C \cdot OH \end{matrix}$

übergeführt. Diese Säure, aus dem Natronsalz durch Salzsäure ab-

geschieden, bildet aus verdünntem Spiritus umkrystallisirt, glänzende Blättchen, welche schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und in Alkohol sich lösen. Beim Erhitzen schmilzt die Säure unter Zersetzung bei 216°. Das ist aber nicht etwa der Schmelzpunkt der Säure, sondern des aus der Säure entstehenden, bereits früher beschriebenen Phenylmethyloxyppyrimidins, welches, wie durch einen besonderen Versuch noch dargethan worden ist, glatt unter Kohlensäureentwicklung beim Erhitzen der Phenylloxyppyrimidinessigsäure entsteht.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}N_2O_3$ .

Procente: C 62.61, H 4.35, N 12.18.

Gef. » » 62.83, » 4.59, » 12.18.

Setzt man zur heissen wässrigen Lösung der Säure Silbernitrat, so krystallisirt beim Erkalten des Filtrats das Silberaalz,  $C_{12}H_9N_2O_3Ag + H_2O$  in schönen lichtempfindlichen Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden und bei 268° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  5.22, Ag 32.05.

Gef. » » 5.29, » 31.75.

*p*-Tolyloxyppyrimidinessigester,  $C_7H_7.C \begin{matrix} N-C.CH_2.CO_2C_2H_5 \\ >CH \\ N-C.OH \end{matrix}$

wie die Phenylverbindung aus *p*-Tolyamidin dargestellt, bildet lange, silberglänzende, bei 164° schmelzende Nadeln, die schwer in heissem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol sich lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}N_2O_3$ .

Procente: C 66.18, H 5.88, N 10.29.

Gef. » » 66.40, » 6.03, » 10.53.

Die aus dem Ester dargestellte

*p*-Tolyloxyppyrimidinessigsäure,  $C_7H_7.C \begin{matrix} N-C.CH_2.CO_2H \\ >CH \\ N-C.OH \end{matrix}$ ,

ist kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln und beginnt bei 210° Kohlensäure abzuspalten, um bei 214°, dem Schmelzpunkt des *p*-Tolylmethyloxyppyrimidins, zu schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}N_2O_3$ .

Procente: C 63.93, H 4.91, N 11.48.

Gef. » » 63.54, » 5.11, » 11.15.

$\beta$ -Naphthylloxyppyrimidinessigester,  $C_{10}H_7.C \begin{matrix} N-C.CH_2.CO_2C_2H_5 \\ >CH \\ N-C.OH \end{matrix}$ , mit Hilfe von  $\beta$ -Naphthamidin dargestellt,

krystallisirt aus verdünntem Spiritus in bei 193° schmelzenden Nadeln, die kaum in Wasser, Aceton, Benzol, schwer in Alkohol, leicht in Eisessig sich lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}N_3O_3$ .

Procente: C 70.13, H 5.19, N 9.09.

Gef. » » 70.06, » 5.16, » 9.53.



bildet schwach roth gefärbte, bei  $164^\circ$  schmelzende Nadeln. Schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_9N_3O_4$ .

Procente: C 58.06, H 4.84, N 11.30.

Gef. » » 57.85, » 5.01, » 11.55.

Einige andere Amidine, z. B. Acetamidin, Phenylacetamidin, liefern keine krystallisirenden Producte.

#### Imidoäther aus *m*-Nitrobenzonnitril von Gustav Kunze.

*m*-Nitrobenzonnitril ist bereits von Neubert<sup>1)</sup> zur Darstellung von Nitrobenzimidäther und Nitrobenzamidin benutzt worden. Da aber von Neubert die Untersuchung in anderer Richtung ausgeführt worden ist, hat Hr. Kunze nach bekannter Methode aus reinem, farblosen, bei  $117^\circ$  schmelzenden *m*-Nitrobenzonnitril, welches nach den Angaben von Schöpf<sup>2)</sup> bereitet worden war, den salzsauren *m*-Nitrobenzimidäther ebenfalls dargestellt und denselben mittels Ammoniak in salzsaures *m*-Nitrobenzamidin umgewandelt. Den von Neubert und von Tafel und Enoch<sup>3)</sup> gemachten Angaben über die beiden Salze ist kaum etwas weiter hinzuzufügen, als dass das salzsaure Amidin nach Messungen des Hrn. W. Müller in rhombischen Prismen krystallisirt. Aus dem Salz lässt sich das freie Amidin gewinnen, indem man dasselbe in concentrirte Natronlauge einträgt, das abgeschiedene Oel mit alkoholhaltigem Aether ausschüttelt und die ätherische Lösung im Exsiccator verdunsten lässt. Es hinterbleibt das *m*-Nitrobenzamidin,  $C_6H_4NO_2 \cdot C(NH)NH_2$  als gelbliche Krystallmasse, die aus wenig Alkohol umkrystallisirt gelbe, bei  $89^\circ$  schmelzende Prismen bildet und schwer in Wasser, leicht in Alkohol und warmem Benzol, kaum in Ligroin löslich ist.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_3O_2$ .

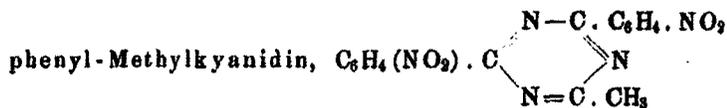
Procente: N 25.45.

Gef. » » 25.45.

Erhitzt man salzsaures Nitrobenzamidin mit trockenem Natriumacetat und mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit zum Kochen, so entsteht neben geringen Mengen Acetyl-Nitrobenzamid das Di-Nitro-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 265, 144.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 1063.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 1550.



Man zieht das Reactionsproduct mit kaltem Wasser aus, kocht den ungelösten Theil mit Wasser, worin sich das Acetyl-Nitrobenzamid löst und krystallisirt das Cyanidin aus Alkohol um.

Das Acetyl-Nitrobenzamid,  $C_6H_4NO_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5O$ , bildet gelbliche, bei  $198^\circ$  schmelzende, in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Säuren und Alkalien lösliche Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8N_2O_4$ .

Procente: C 51.92, H 3.85, N 13.46.

Gef. » » 51.96, » 3.96, » 13.49, 13.46.

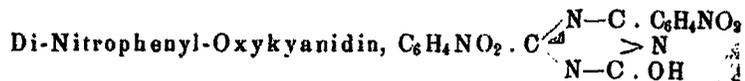
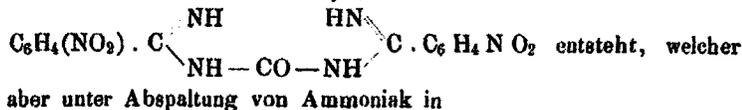
Das Di-Nitrophenyl-Methylcyanidin,  $C_{16}H_{11}N_5O_4$  krystallisirt in gelbbraunen, bei  $185^\circ$  schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{11}N_5O_4$ .

Procente: C 56.97, H 3.26, N 20.77.

Gef. » » 56.74, » 3.53, » 20.83.

Die Reaction verläuft so wie bei allen aromatischen Amidinen. In gleicher Weise ist der Verlauf der Reaction zwischen Nitrobenzamidin und Chlorkohlenoxyd vollkommen derselbe wie zwischen Benzamidin und Chlorkohlenoxyd, indem hierbei zunächst der Harnstoff



übergeht. Zur Darstellung fügt man zu einer mit etwa 4 Mol. Natronlauge versetzten Lösung von salzsaurem Nitrobenzamidin unter gutem Umschütteln eine Lösung von Chlorkohlenoxyd in Toluol, wobei die Verbindung sofort sich abscheidet und nach dem Abfiltriren durch Waschen mit Alkohol vom Toluol befreit wird. Sie besteht aus äusserst feinen Nadelchen, die bei  $238-240^\circ$  schmelzen. Wegen der äusserst geringen Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie nicht umkrystallisirt worden.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_9N_5O_5$ .

Procente: N 20.64.

Gef. » » 20.13, 20.24.

Setzt man zu einer mit Natronlauge versetzten Lösung von salzsaurem Nitrobenzamidin unter gutem Umschütteln Chlorkohlensäureäther, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt monoklinische Prismen bildet, bei  $176^\circ$  schmilzt und nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und in den anderen

gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich ist. Er ist das Nitrobenzamidinurethan  $C_6H_4NO_2 \cdot C(NH) \cdot NHCO_2C_6H_5$ .

Analys: Ber. für  $C_{10}H_{11}N_3O_4$ .

Procente: C 50.63, H 4.64, N 17.72.

Gef. » » 50.51, » 4.67, » 17.95.

Nitrobenzenyldiphenyldiureid,  $C_6H_4NO_2 \cdot$

$C \equiv N \cdot CO \cdot NHC_6H_5$  entsteht neben Nitrobenzimidophenyl-  
 $NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5$

ureid  $C_6H_4NO_2 \cdot C \begin{matrix} NH \\ NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$  als weisser Nieder-

schlag auf tropfenweisen Zusatz von Phencyanat zu einer mit Natronlauge versetzten Lösung von salzsaurem Nitrobenzamidin. Man muss nach jedem Zusatz tüchtig durchschütteln und den Niederschlag mit wässriger Amidinlösung zerreiben. Löst man den Niederschlag in genügenden Mengen heissen Alkohols auf, so scheiden sich beim Erkalten feine weisse Nadeln des Diphenyldiureids aus, während aus der gelblichen Mutterlauge allmählich beim Stehen gelbe Prismen des Phenylureids auskrystallisiren. Das Nitrobenzenyldiphenyldiureid ist nicht in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Aceton, wenig in Benzol und Chloroform löslich und schmilzt bei  $173^\circ$ .

Analys: Ber. für  $C_{21}H_{17}N_5O_4$ .

Procente: C 62.53, H 4.21, N 17.37.

Gef. » » 62.27, » 4.20, » 17.73, 17.60.

Das Nitrobenzimidophenylureid,  $C_6H_4NO_2 \cdot C(NH) \cdot NHCONHC_6H_5$  bildet gelbe rhombische Prismen, die leicht in Alkohol und Aceton sich lösen und bei  $157^\circ$  schmelzen.

Analys: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_4O_3$ .

Procente: C 59.15, H 4.23, N 19.72.

Gef. » » 59.41, » 4.14, » 20.33, 20.31.

Nitrobenzimidophenylthioharnstoff,  $C_6H_4NO_2 \cdot C(NH)NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$  scheidet sich beim Stehenlassen einer mit Phenylsenföl versetzten alkalischen Lösung von Nitrobenzamidin in tief orangefarbenen Nadelchen aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmelzen sie bei  $169-170^\circ$ .

Analys: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_4O_2S$ .

Procente: C 56.00, H 4.00, N 18.66.

Gef. » » 55.49, » 4.19, » 18.55.

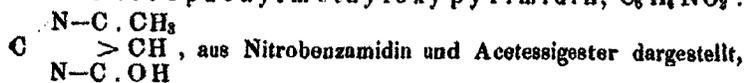
Setzt man zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem Nitrobenzamidin Diazobenzolchlorid und darauf Natronlauge, so erhält man Nitrobenzamidindiazobenzol,  $C_6H_4NO_2 \cdot C(NH) \cdot NH \cdot N_2C_6H_5$ , als ockerfarbenen Niederschlag, der aus Benzol in derben Prismen krystallisirt, leicht in Alkohol, schwerer in Benzol sich löst und bei  $160^\circ$  sich zersetzt.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{11}N_3O_2$ .

Procente: N 26.02.

Gef. » » 25.83.

*m*-Nitrophenylmethoxy pyrimidin,  $C_8H_4NO_2$ .



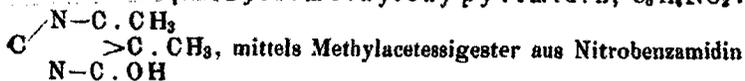
krystallisirt aus Alkohol in kleinen seidenglänzenden, bei  $254^\circ$  schmelzenden Nadeln, die schwer in Alkohol, Aceton, Benzol, leicht in Säuren und verdünnten Alkalien sich lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_9N_3O_3$ .

Procente: C 57.14, H 3.89, N 18.18.

Gef. » » 57.56, » 4.22, » 18.05.

*m*-Nitrophenyldimethoxy pyrimidin,  $C_8H_4NO_2$ .



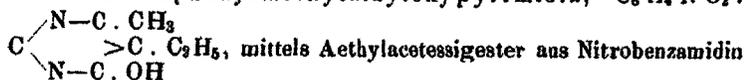
dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in feinen, erst oberhalb  $300^\circ$  schmelzenden Nadelchen, die in indifferenten Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{11}N_3O_3$ .

Procente: C 58.77, H 4.48, N 17.14.

Gef. » » 59.11, » 4.56, » 17.16.

*m*-Nitrophenylmethyläthoxy pyrimidin,  $C_8H_4NO_2$ .



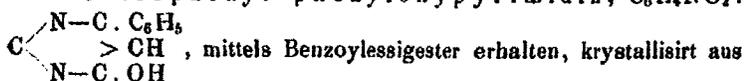
bereitet, krystallisirt aus Eisessig in geblichen monoklinen Blättchen, welche bei  $263^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{13}N_3O_3$ .

Procente: C 60.23, H 5.01, N 16.21.

Gef. » » 60.66, » 5.08, » 16.31.

*m*-Nitrophenyl-phenoxy pyrimidin,  $C_8H_4NO_2$ .



Eisessig in derben, stark lichtbrechenden Prismen, die bei  $271^\circ$  schmelzen und in indifferenten Lösungsmitteln schwer löslich sind.

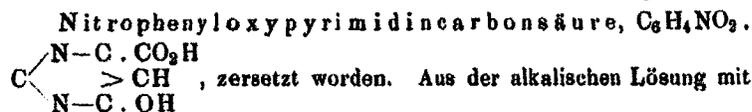
Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{11}N_3O_3$ .

Procente: C 65.52, H 3.75, N 14.33.

Gef. » » 65.75, » 4.04, » 14.35.

Lässt man Oxalessigester mit alkalischer Nitrobenzamidinlösung zusammenstehen, so scheidet sich ein bald erstarrendes Oel ab, welches, nach dem Abfiltriren mit Aceton gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt, schöne glänzende Nadeln bildet. Dieselben

sind vielleicht das Amidid der *m*-Nitrophenyloxypyrimidin-carbonsäure. Die Verbindung zersetzt sich auscheinend allmählich schon beim Aufbewahren. Die analoge Verbindung ist früher aus Benzamidin und Oxaloesigester erhalten worden. Sie ist jedoch nicht weiter untersucht, sondern durch Versetzen mit Natronlauge zu der



Salzsäure gefällt, musste dieselbe, da sie in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich sich erwies, durch wiederholtes Auflösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure gereinigt werden. Sie schmilzt bei  $260^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_7N_3O_6$ .

Procente: C 50.57, H 2.68, N 16.09.

Gef. » » 50.66, » 2.99, » 15.87.

Durch Reduction mittels Zinnchlorür (Zink oder Zinn wirken zu heftig) wurden einige der vorstehend beschriebenen Nitroverbindungen zu Amidoverbindungen reducirt.

Salzsaures Amidobenzamidin,  $C_6H_4NH_2 \cdot C(NH)NH_2 \cdot 2HCl + H_2O$ , wurde durch allmähliches Eintragen von salzsaurem Nitrobenzamidin in eine Lösung von Zinnchlorür in heisser concentrirter Salzsäure bereitet. Man verdünnt mit Wasser, entzinnt mit Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat. Es bildet lange dünne Prismen, ist leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, nicht in Aether löslich und schmilzt unter Zersetzung bei  $260^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente  $H_2O$ : 7.97.

Gef. » » 8.4, 8.3.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9N_3 \cdot 2HCl$ .

Procente: C 40.38, H 5.30, N 20.19, Cl 34.13.

Gef. » » 40.05, » 5.34, » 20.20, » 33.89, 34.13.

Das Platindoppelsalz,  $C_7H_9N_3 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$ , krystallisirt in derben Prismen oder dünnen Nadeln, die beim Erhitzen ohne zu schmelzen verkohlen und erst bei  $125-130^\circ$  wasserfrei werden.

Analyse: Ber. Procente  $H_2O$ : 6.21.

Gef. » » 6.78.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9N_3 \cdot H_2PtCl_6$ .

Procente: N 7.72, Cl 35.66, Pt 39.15.

Gef. » » 7.80, » 35.88, » 38.91.

Das freie Amidobenzamidin konnte in analysenreinem Zustande nicht erhalten werden. Es wurde nur ein gelb-braunes Oel gewonnen, welches der Hauptsache nach aus dem freien Amidin bestand, denn es lieferte dasselbe Platindoppelsalz.

Da das Amidobenzamidin eine zweisäurige Base ist, welche sowohl die Reactionen der aromatischen als auch die der aliphatischen Amine zeigen musste, wurden bei der geringen Menge vorhandenen Materials nur zwei Derivate dargestellt, welche einerseits den Unterschied, andererseits die Gleichheit in der Reactionsfähigkeit der beiden  $\text{NH}_2$  darthun sollten.

Setzt man zu Diazobenzolchlorid eine Lösung des salzsauren Amidobenzamidins und neutralisirt die Flüssigkeit mit Natronlauge, so erhält man einen gelben Niederschlag von Amidobenzamidindiazobenzol von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH})\text{NH} \cdot \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .

Analyse: Ber. Procents N: 29.28.

Gef. » » 29.02.

Es ist also nur das  $\text{NH}_2$  der Amidgruppe mit dem Diazobenzol in Reaction getreten.

Setzt man hingegen Chlorkohlensäureäther zu mit Natronlauge versetztem salzsauren Amidobenzamidin, so erhält man einen Niederschlag, der, aus Wasser umkrystallisirt, farblose, bei  $152-153^\circ$  schmelzende Nadeln bildet und in heissem Wasser, in Alkohol, Aceton etc. löslich ist. Dieser Niederschlag ist



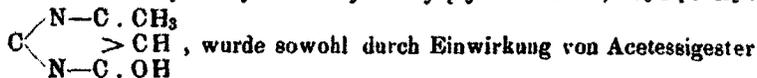
Es sind also beide  $\text{NH}_2$  mit dem Chlorkohlensäureäther in Wechselwirkung getreten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$ .

Procents: C 55.91, H 6.19, N 15.05.

Gef. » » 55.69, » 6.10, » 15.23, 15.16.

Amidophenylmethoxy pyrimidin,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ .



auf Amidobenzamidin, als auch durch Reduction des Nitrophenylmethoxy pyrimidins mittels Zinnchlorür bereitet. Das stark basische Pyrimidin krystallisirt aus ätherhaltigem Alkohol in gelblichen glänzenden Nadeln, schmilzt bei  $177^\circ$  und ist in Wasser, Alkohol, Aceton und Säuren löslich.

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

Procents: C 65.67, H 5.47, N 20.90.

Gef. » » 65.58, » 5.68, » 21.05, 21.12.

Das salzsaure Salz,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O}$ , durch Reduction des Nitrophenylmethoxy pyrimidins bereitet, bildet lanzettförmige Krystalle, die erst bei  $140-150^\circ$  völlig wasserfrei werden und dann bei  $265^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{11}N_3O \cdot HCl \cdot 5H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  27.78, N 12.82.

Gef. » » 27.58, » 12.84.

Das wasserfreie Salz lieferte:

Analyse: Ber. Procente: C 55.58, H 5.06, N 17.68, Cl 14.94.

Gef. » » 55.30, » 5.10, » 17.91, » 15.24.

Das Salz ist leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Das Platindoppelsalz,  $C_{11}H_{11}N_3O \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$ , krystallisirt langsam in grossen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche bei  $100^\circ$  ein  $H_2O$ , das zweite bei  $130-140^\circ$  verlieren.

Das lufttrockene Salz gab 30.03 pCt. Pt, berechnet für  $C_{11}H_{11}N_3O \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$  — 30.03 pCt., nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  lieferte es 30.84 pCt., berechnet für  $C_{11}H_{11}N_3O \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$ : Pt = 30.89. Das so getrocknete Salz verlor bei  $140^\circ$  noch 2.78 pCt., berechnet für  $H_2O$  = 2.86 pCt. und lieferte nun 31.80 pCt., entsprechend der für das wasserfreie Salz berechneten Menge.

Wie man sieht, kommt die zweisäurige Natur auch des Pyrimidins im Platindoppelsalz zur Geltung.

### 105. Fr. Heusler: Beiträge zur Chemie des Braunkohlentheers.

(II. Abhandlung.)

[Mittheilung aus den chem. Instituten der Universitäten Göttingen und Bonn.]  
(Eingegangen am 5. März; mitgetheilt in d. Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Nachdem ich in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> gezeigt hatte, dass die niedrig siedenden indifferenten Braunkohlentheeröle entgegen der bisher herrschenden Ansicht neben verhältnissmässig geringen Mengen von Paraffinen recht erhebliche Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen<sup>2)</sup> enthalten, habe ich es als meine nächste Aufgabe betrachtet, die Natur derjenigen Körperklassen vollkommen klar zu stellen, welche neben den Paraffinen und Benzolkohlenwasserstoffen in den unter  $180^\circ$  siedenden Braunkohlentheerölen vorkommen. Dieses Ziel ist im Wesentlichen erreicht worden und ich möchte der Mit-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1665.

<sup>2)</sup> Meine diesbezüglichen Angaben sind in der Zwischenzeit bestätigt worden durch die Herren Rosenthal, Krey und Höland (vergl. den Jahresbericht des Technikervereins der sächsisch-thüringischen Mineralöl-industrie für 1892, abgedruckt in Zeitschr. für angew. Chem. 1893, Heft 3). So erfreulich es mir gewesen ist, dass diese Herren meine Versuche bestätigen konnten, so sehe ich mich doch veranlasst zu bemerken, dass, obschon meine Versuche fast ein Jahr früher als der genannte Jahresbericht veröffentlicht wurden, in dem letzteren erst die Versuche der Herren Rosenthal und Krey und dann die meinigen besprochen werden.

theilung der experimentellen Einzelheiten eine kurze Uebersicht der Resultate meiner bisherigen und der Ziele meiner künftigen Forschungen auf dem Gebiete der Theerchemie vorausschicken.

Die unter 180° siedenden Antheile des Braunkohlentheers enthalten:

1. Paraffine, an Menge zunehmend mit steigendem Siedepunkt;
  2. Naphtene, in geringer Menge;
  3. aromatische Kohlenwasserstoffe, an Menge abnehmend mit steigendem Siedepunkt;
  4. Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe;
  5. Thiophene;
  6. Ketone
  7. Nitrile
- } in sehr geringer Menge.

Ausserdem sind vielleicht noch wasserstoffärmere ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorhanden, deren Menge indess unter allen Umständen nur sehr gering sein kann.

Die Consequenzen dieser Resultate liegen zunächst auf dem Gebiet der Braunkohlentheerchemie. Einmal ist erst jetzt, nachdem die Zusammensetzung des Braunkohlentheervorlaufs festgestellt ist, ein aussichtsvolles Stadium der höher siedenden Braunkohlentheeröle möglich. Ich beabsichtige ein solches nicht auszuführen, da eine derartige Untersuchung mit den mir zur Verfügung stehenden Mitteln kaum durchgeführt werden könnte. Bedeutungsvoller ist, dass man nunmehr der wichtigen technologischen Frage nach der Natur der bei der Schwefelsäurewäsche des Braunkohlentheers verlaufenden Vorgänge näher treten kann. Die folgende Abhandlung liefert einen ersten Beitrag zu dieser bisher so sehr vernachlässigten Frage. Schliesslich giebt die Erkenntniss, dass die Schwefelverbindungen des Braunkohlentheers der Thiopheneihe angehören, Veranlassung, eine Entschweflung der Braunkohlentheeröle herbeizuführen. Dahin zielende Versuche werde ich bei einer späteren Gelegenheit besprechen.

Nachdem ich gefunden hatte, dass der Braunkohlentheer so grosse Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe enthält, vermuthete ich solche ebenfalls in den Destillationsproducten der bituminösen Schiefer zu finden. Ich habe daher schottische Schiefertheeröle schon vor einigen Jahren in den Kreis meiner Studien gezogen und konnte feststellen, dass diese Oele nur Spuren von Benzol und Toluol und kein Naphtalin enthielten. Da Braunkohlentheer und Schiefertheer bei ungefähr gleicher Temperatur erzeugt werden, so hätte man auch im Schiefertheer reichliche Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe finden müssen, wenn die herrschende Ansicht richtig wäre, welche den Gehalt eines Theeröls an aromatischen Kohlenwasserstoffen als eine Function der bei der Theerbildung herrschenden Temperatur anzusehen gewohnt ist. Ein Vergleich zwischen Schiefertheer und Braunkohlentheer ist also für die Theorie der Theerbildung von Wichtigkeit und ich werde

daher den Schiefertheer in gleicher Weise wie den Braunkohlentheer einem systematischen Studium unterziehen. Da die Braunkohlen wesentlich pflanzlichen, die bituminösen Schiefer wesentlich thierischen Ursprungs sind, so ist ein derartiger Vergleich auch in Berücksichtigung der Frage nach der Entstehung des Erdöls nicht ohne Interesse.

#### Experimenteller Theil<sup>1)</sup>.

##### Nachweis der Naphtene.

Wenn man Braunkohlentheeröle mit rauchender Salpetersäure behandelt, so bleiben, wie früher mitgeteilt wurde, die Paraffine ungelöst, welchen Naphtene nicht beigemischt sind. Die weitere Untersuchung hat nun gelehrt, dass Naphtene in den Rohölen in geringer Menge vorhanden sind. Diese Kohlenwasserstoffe werden demnach unter den beim Nitriren der Braunkohlentheeröle obwaltenden Versuchsbedingungen (Entwicklung von Stickoxyden) oxydirt. Es ist dies eine Beobachtung, welche nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Berkenheim auch in Markownikoff's Laboratorium gemacht worden ist.

Der Nachweis der Naphtene gelang bei Gelegenheit des Studiums der Schwefelsäurewäsche der Braunkohlentheeröle. Die sämmtlichen von 10 zu 10 Graden abgenommenen Fractionen der von 70—180° siedenden Braunkohlentheeröle wurden zunächst mit »verdünnter« Schwefelsäure in der früher beschriebenen Weise behandelt. Die so erhaltenen Oele haben, wie die folgende Tabelle zeigt, ein geringeres specifisches Gewicht wie die Rohöle.

Spec. Gewicht der Rohöle			Spec. Gewicht der mit »verdünnter« Schwefelsäure behandelten Oele		
Fraction	D	T	Fraction	D	T
			—80	0.754	16.5
			80—90	0.771	17
—100	0.7825	18	90—100	0.781	17
100—110	0.789	17.5	100—110	0.7855	19.5
110—120	0.7955	17	110—120	0.789	19
120—130	0.796	17.5	120—130	0.788	20
130—140	0.799	17.5	130—140	0.790	19.5
140—150	0.802	17.5	140—150	0.7965	18.5
150—160	0.805	17	150—160	0.795	18.5
160—170	0.809	17.5	160—170	0.7985	22.5
170—180	0.8085	18	170—180	0.801	23

<sup>1)</sup> Die folgenden Versuche sind zum grösseren Teil unter meiner Leitung von Hrn. Fr. Gärtner im Jahre 1892 angestellt worden. Da diese Versuche durch neuere Beobachtungen von mir vervollständigt und abgerundet wurden, so muss ich bezüglich des Antheils, welcher Hrn. G. an der folgenden Untersuchung zukommt, auf dessen Inauguraldissertation, Göttingen 1894, verweisen. Für die wiederholte Zusendung von Braunkohlentheerölen bin ich Hrn. Dr. Krey zu Dank verpflichtet.

Bei der darauf folgenden Behandlung der Theeröle mit concentrirter Schwefelsäure bei sehr niederen Temperaturen wurden wieder die gleichen Erscheinungen wie früher beobachtet. Die concentrirte Schwefelsäure reagirt auf die Aethylenkohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers unter Bildung von Polymerisationsproducten und neutralen Schwefelsäureestern (vergl. die folgende Abhandlung), welche beide im Rückstand bleiben, wenn man die von der Schwefelsäure nicht gelöste Oelschicht mit Wasserdampf destillirt. Die bei dieser Gelegenheit mit den Wasserdämpfen übergelassenen Öle wurden nach vorhergehender fractionirter Destillation mit Norton Otten'schem Dephlegmator behufs Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit concentrirter Schwefelsäure erst in der Kälte und demnächst in der Wärme, schliesslich unter Zusatz von rauchender Schwefelsäure, so lange behandelt, bis die nicht gelösten Öle mit Salpeterschwefelsäure keine Spur von aromatischen Nitroproducten ergaben. Auf diese Weise wurden aus den zwischen 100 und 180° siedenden Fractionen Öle erhalten, welche vollkommen frei von aromatischen Substanzen waren. Diese Kohlenwasserstoffe, welche uns in einer Menge von mehreren Litern zur Verfügung standen, wurden mit Dephlegmator destillirt und zeigten nun ein wesentlich höheres specifisches Gewicht, als die reinen Paraffine von gleichem Siedepunkt.

Fraction der mit rauchender Schwefelsäure beh. Öle	D T		Paraffine	D T		Naphtene	D T	
	D	T		D	T		D	T
100—110	0.697	21°	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> , Sdp. 98°	0.68856	14.9°	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> , Sdp. 95—98°	0.742	20°
110—120	0.706	21°						
120—130	0.713	20°	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> , Sdp. 125.5°	0.7032	17°	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> , Sdp. 119°	0.7582	17°
130—140	0.718	20.5°						
140—150	0.727	20.5°	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> , Sdp. 149.5°	0.7177	20°	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> , Sdp. 135—136°	0.7652	20°
150—160	0.731	21°						
160—170	0.738	21°	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> , Sdp. 173°	0.7304	20°	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> , Sdp. 160—162°	0.783	15°
170—180	0.748	21°						

Die Vermuthung, dass diese Öle wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe enthalten, wird bestätigt durch die bei der Analyse von Fraction 160—170 erhaltenen Zahlen.

Analyse: Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> Procente: H 15.53, C 84.47.  
 » » C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> » » 14.31, » 85.69.  
 Gef. » » 15.10, 15.38, » 84.66, 84.46.

Was das Verhalten dieser Gemische gegen Reagentien betrifft, so wurde bereits bei der oben erwähnten Behandlung der Öle mit rauchender Schwefelsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbad die

Entwicklung von schwefliger Säure beobachtet. Brom wirkte schon bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Tageslicht substituierend; es entstanden ölige Naphtenbromide, welche indess nicht in reinem Zustand abgeschieden wurden, weil sie sich auch im Vacuum nicht unzersetzt destilliren liessen. Gegen gewöhnliche concentrirte Salpetersäure beständig wurden die Oele von rauchender Salpetersäure sehr langsam in der Kälte, etwas schneller in der Wärme unter Entwicklung rother Dämpfe angegriffen. Als Oxydationsproducte entstehen Oxalsäure und andere feste, anscheinend der Bernsteinsäurereihe angehörige Säuren.

Die mitgetheilten Beobachtungen beweisen, dass die in rauchender Schwefelsäure unlöslichen Bestandtheile des Braunkohlentheers neben Paraffinen auch Naphtene in geringer Menge enthalten. Es muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben, die Identität einzelner im Braunkohlentheer vorkommender Naphtene mit den Naphtenen des russischen Erdöls noch specieller nachzuweisen; es wird das erst möglich sein, wenn die einzelnen Glieder der Naphtenreihe durch Darstellung krystallisirter Derivate schärfer als chemische Individuen charakterisirt sein werden.

Uebrigens beweisen die mitgetheilten Thatsachen noch nicht, dass die Naphtene ursprünglich, d. h. vor der Behandlung mit Schwefelsäure in dem Braunkohlentheer enthalten waren. In neuerer Zeit hat nämlich Maquenne<sup>1)</sup> die interessante Beobachtung gemacht, dass das in der Harzessenz vorkommende Hepten  $C_7H_{12}$ , welches als Tetrahydrotoluol zu betrachten sein dürfte, unter dem Einfluss concentrirter Schwefelsäure zum Theil in Hexahydrotoluol übergeht. Diese Beobachtung macht es zweifelhaft, ob die Harzessenz überhaupt Naphtene enthält, denn ein grosser Theil, wenn nicht die Gesamtmenge der von Rénard<sup>2)</sup> bei der Schwefelsäurewäsche der Harzessenz gewonnenen Naphtene sind offenbar aus dem Hepten und seinen Homologen entstanden. In ähnlicher Weise könnten aber auch bei den Braunkohlentheerölen die Naphtene erst bei der Einwirkung der Schwefelsäure entstanden sein.

Um zu entscheiden, ob die Naphtene ursprünglich im Theeröl vorhanden waren oder nicht, wurden 500 g eines von 120–130° siedenden rohen Theeröls mit 105.5 cem Brom in der früher beschriebenen Weise fractionirt bromirt und das gewonnene, zunächst sorgfältig fractionirte Gemisch von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Naphtenen und Paraffinen mit concentrirter und rauchender Schwefelsäure so lange behandelt, bis kein Toluol bzw. Xylol mehr nachweisbar war. Das von der Schwefelsäure nicht gelöste Oel wurde mit Dephlegmator

<sup>1)</sup> Maquenne, Compt. rend. 114, 918, 1066; Ann. chim. phys. [6] 28, 270.

<sup>2)</sup> Rénard, Ann. chim. phys. [6] 1, 223.

fractionirt. Der von 120—130° siedende Antheil desselben besaß bei 18.5° das spec. Gew. 0.722 und war naphthenhaltig.

Der Braunkohlentheer enthält also Naphtene (d. h. gesättigte Polymethylene) in einer schätzungsweise Menge von wenigen Procenten.

#### Nachweis des Thiophens.

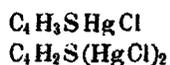
Eine ungemein wichtige Rolle spielen im Braunkohlentheer die Schwefelverbindungen. Nach Krey<sup>1)</sup> schwankt der Schwefelgehalt des Braunkohlentheers zwischen 0.4 und 4 pCt.

Zur Bestimmung des Schwefels in den Braunkohlentheerölen hat sich folgende Methode bewährt. 1—2 g des Oels werden mit 5—6 ccm rauchender Salpetersäure 4 Stunden auf 150° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit aus Natrium hergestellter Natronlauge übersättigt, die braunrothe Lösung auf dem Wasserbad in einer Silberschale abgedampft und mit Hilfe eines Barthels'schen Spiritusbrenners geschmolzen (eine Leuchtgasflamme ist dabei unbedingt zu vermeiden). In der mit Salzsäure angesäuerten Lösung wird in üblicher Weise die Schwefelsäure bestimmt.

Auf diese Weise ergab z. B.

Fraction 110—120: 1.52 bzw. 1.49 pCt. S., entspr. 4.6 pCt. Thiotolen  
 „ 130—140: 1.40 „ 1.34 „ S., „ 4.8 „ Thioxen.

Der hohe Schwefelgehalt der Braunkohlentheeröle veranlasste den Versuch, die von Volhard<sup>2)</sup> gemachte Beobachtung, der zu Folge die Thiophene mit Quecksilberchlorid unter Salzsäureaustritt eigenartige Substitutionsproducte, z. B.



bilden, zur Abscheidung der Thiophene zu benutzen. In der That, wenn man eine nach Volhard bereitete Lösung von Quecksilberchlorid und Natriumacetat mit beliebigen Braunkohlentheerfractionen schüttelt, so entstehen Niederschläge, deren Menge im Lauf einiger Wochen bei zeitweiligem Durchschütteln bedeutend zunimmt. So wurden aus einigen Litern der Fractionen 110—120 bzw. 130—140 mehrere hundert Gramm dieser Niederschläge erhalten. Dieselben wurden abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und auf Thon getrocknet. Ihre Unlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln liess erkennen, dass nur Diquecksilberchloridthiotolen bzw. -thioxen vorliegen konnte. Die Analyse des aus Fraction 110—120 erhaltenen Niederschlags zeigte indess, dass der Niederschlag sauerstoffhaltig war. Ich bemerke, dass die Schwefelbestimmungen theils nach dem oben

<sup>1)</sup> Krey, J. f. chem. Technol. 1890, 49.

<sup>2)</sup> Volhard, Ann. d. Chem. 267, 173.

angegebenen Verfahren, theils nach Volhard, theils durch Verschmelzen mit Salpeter im Rohr ausgeführt wurden.

	Gefunden					Ber. für $C_5H_4S(HgCl)_2$ 10.57 pCt.
	C	H	Hg	Cl	S	
C	9.58	9.40				10.57 pCt.
H	1.56	—				0.71 »
Hg	71.25	71.88	71.88			70.58 »
Cl	13.13	12.94				12.49 »
S	2.94	2.98	2.33	2.22	2.24	5.65 »

Da die weitere Untersuchung gelehrt hat, dass Thiophen im Braunkohlentheer enthalten ist, so ist anzunehmen, dass die analysirte Substanz ein Gemenge von Diquecksilberchloridthiotolen mit einem sauerstoffhaltigen Körper vorstellt. Da nach Kutscheroff die Acetylene mit Quecksilberchlorid Niederschläge von der Zusammensetzung  $C_nH_{2n-2} \cdot 3HgCl_2 \cdot 3HgO$  bilden und nach Volhard<sup>1)</sup> viele Ketone sich mit Quecksilberchlorid additionell zu vereinigen vermögen, so hat die vorstehende Beobachtung die Veranlassung gebildet, Versuche zum Nachweis von Acetylenkohlenwasserstoffen und von Ketonen anzustellen, welche unten besprochen werden sollen.

Der Nachweis des Thiophens ist schliesslich auf andere Weise erbracht worden. Zunächst giebt das aus Braunkohlentheer hergestellte Dinitrobenzol die charakteristische von V. Meyer und Stadler<sup>2)</sup> beschriebene Reaction — Rothfärbung der alkoholischen Lösung auf Zusatz eines Tropfens alkoholischer Kalilösung —, welche das aus thiophenhaltigem Benzol hergestellte Dinitrobenzol giebt.

Auch die Isatinreaction geben die unter  $100^\circ$  siedenden Braunkohlentheeröle, wenn man die ungesättigten Substanzen (und die Ketone) zuvor entfernt. Zu dem Zweck wurde die Methode der fractionirten Bromirung angewandt. Das erhaltene von  $80-90^\circ$  siedende Oel wurde zur Entfernung der letzten Reste von Hexylen und Methyläthylketon einige Secunden mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, das ungelöste Oel abgehoben und mit einer Lösung von Isatin in Schwefelsäure versetzt. Alsbald trat die charakteristische Grünblaufärbung in sehr intensiver Weise auf.

Der Braunkohlentheer enthält somit Thiophen und es ist nicht daran zu zweifeln, dass auch die höher siedenden Schwefelverbindungen der Thiophenreihe angehören.

Nachweis von Aceton im Steinkohlentheer und von Homologen des Acetons im Braunkohlentheer.

Schüttelt man Braunkohlentheeröle mit »verdünnter« Schwefelsäure (3 Th.  $SO_4H_2$ , 1 Th.  $H_2O$ ) und verdünnt die schwefelsaure, von dem überstehenden Oel getrennte Lösung mit Wasser, so

<sup>1)</sup> Volhard, Ann. d. Chem. 267, 173.

<sup>2)</sup> V. Meyer und Stadler, diese Berichte 17, 2778.

scheidet sich ein ketonartig riechendes Oel ab, das durch fractionirte Destillation in ein niedrig siedendes Oel und ein hochsiedendes Polymerisationsproduct zerlegt werden kann. Jenes niedrig siedende Oel verbindet sich mit Natriumdisulfit zu einer festen Masse, enthält also in der That Ketone. Diese Ketone konnten nun entweder als solche in dem ursprünglichen Oel vorhanden oder durch Hydratation von Kohlenwasserstoffen  $C_n H_{2n+2}$  entstanden sein.

Eine ähnliche Beobachtung hat K. E. Schulze<sup>1)</sup> beim Benzolvorlauf des Steinkohlentheers gemacht, das Auftreten von Aceton und Methyläthylketon aber auf die Anwesenheit von Methyl bzw. Aethylacetylen zurückgeführt. Ich habe während meines Aufenthalts in Erkner ebenfalls Gelegenheit gehabt, mich mit dem Benzolvorlauf zu beschäftigen. Schüttelt man dieses Material mit grösseren Mengen Wasser, so geht ein Theil in die wässrige Lösung über; das durch Destillation der letzteren und Aussalzen des Destillats mit Potasche abgeschiedene, angenehm riechende Oel erwies sich als ein Gemenge von Aceton und Acetonitril. Das mittels der Bisulfitverbindung gereinigte Aceton sott bei 58°.

Der von mir untersuchte Benzolvorlauf enthielt also Aceton. Ob diese Substanz ein regelmässiger Bestandtheil des Steinkohlentheers ist, habe ich nicht feststellen können. Erwähnenswerth ist übrigens, dass Aethylalkohol, welcher nach Vincent und Delachanal<sup>2)</sup> der Begleiter des Acetonitrils im Steinkohlentheer ist, in dem von mir erhaltenen Gemenge von Aceton und Acetonitril nicht nachgewiesen werden konnte, obschon mir mehrere Liter dieses Gemenges zur Verfügung standen. Der von Krämer<sup>3)</sup> geäusserte Zweifel bezüglich des Vorkommens von Aethylalkohol im Steinkohlentheer erhält dadurch eine weitere Stütze.

Um nun auch im Braunkohlentheervorlauf Ketone nachzuweisen, wurde etwa 1 L dieses Materials (Sdp. unter 100°) — eine grössere Menge stand leider für diesen Versuch nicht zur Verfügung — zweimal mit dem gleichen Volum Wasser durchgeschüttelt. Die erhaltene wässrige Lösung wurde durch ein nasses Filter gegossen und das Filtrat mit Colonne destillirt.

Es ging bei 90—99° ein ketonartig riechendes Product über, das sich in 2 Schichten schied. Auf Zusatz von fester Potasche nahm die ölige Schicht an Grösse zu. Dieselbe wurde von der gesättigten Potaschelösung getrennt und mit fester Potasche entwässert. Das so erhaltene Oel, etwa 20 ccm, wurde durch Destillation in 2 Fractionen zerlegt von 80—90 bzw. 90—100° siedend. Der nicht sehr be-

<sup>1)</sup> K. E. Schulze, diese Berichte, 20, 411.

<sup>2)</sup> Vincent u. Delachanal, Bull. de la Soc. chim. 33, 405.

<sup>3)</sup> Krämer, Chem. Ind. 1878, 126.

trächtliche Rückstand soll bis 130° herauf. Dass nun diese Oele Ketone enthielten, ging aus der Bildung von festen Verbindungen mit Natriumbisulfit hervor. Die Fraction 80–90° gab mit Phenylhydrazin unter lebhafter Erwärmung Wasser und ein öliges Hydrazon.

Da zur Reindarstellung eines der vorliegenden Ketone die Menge des mir zur Verfügung stehenden Materials zu gering war, so wurde die gesammte verfügbare Menge von Fraction 80–90° (7 ccm) mit Aethylmercaptan (10 ccm) versetzt. Beim Sättigen des Gemisches mit Salzsäuregas schied sich reichlich Wasser ab. Das gebildete Mercaptol wurde mit Permanganat nach den Angaben von Baumann oxydirt. Die vom gebildeten Braunstein abfiltrirte Lösung wurde concentrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieben Krystalldrusen, deren Menge (ca. 0,2 g) zu weiterer Reinigung zu gering war. Das im rohen Zustande unscharf von 70–85° schmelzende Product gab bei der Analyse 26,3 pCt. S; Diäthylsulfonmethyläthylmethan (Trional), von Baumann und Kast<sup>1)</sup> aus Methyläthylketon und Aethylmercaptan dargestellt, schmilzt bei 76° und enthält 26,2 pCt. S.

Der Braunkohlentheer enthält mithin Homologe des Acetons in geringer Menge. Man darf erwarten, dass das Aceton selbst einen Bestandtheil der Schwelgase bezw. des bei der Destillation der Braunkohlen entstehenden essigsäurehaltigen Wassers bildet.

Im Anschluss an diese Versuche soll beiläufig erwähnt werden, dass der Braunkohlentheer in sehr geringer Menge auch Nitrile zu enthalten scheint. Dafür spricht die Beobachtung, dass bei der Schwefelsäurewäsche von Braunkohlentheerölen stets geringe Mengen von Ammoniak gebildet werden, die als Platinsalmiak analysirt wurden.

#### Nachweis von Aethylenkohlenwasserstoffen.

Zum Nachweis der Aethylenkohlenwasserstoffe wurde die unter 80° siedende Fraction der Theeröle in ätherischer Lösung der früher beschriebenen fractionirten Bromirung unterworfen. Die erhaltenen Bromide wurden im Vacuum destillirt, wobei nach zweimaliger Fractionirung 2 Fractionen erhalten wurden, welche weitaus den grössten Theil des gesammten Products bildeten:

1. Sdp. 65–75° bei 80–90° Badtemperatur und 12 mm, spec. Gew. 1,600 bei 20,5°.
2. Sdp. 75–80° bei 90–95° Badtemperatur und 12 mm, spec. Gew. 1,585 bei 21°.

<sup>1)</sup> Baumann u. Kast, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, 63.

Die Analysen der beiden Fractionen führten zu folgenden Mittelwerthen:

Gefunden:		Berechnet für	
Fr. 1	Fr. 2	$C_6H_{12}Br_2$	$C_7H_{14}Br_2$
C 29.77	30.37	29.53	32.56 pCt.
H 5.10	5.14	4.93	5.44 "
Br 64.45	64.25	65.54	62.00 "
S 0.44	nicht bestimmt	—	— "

Es liegen also offenbar in beiden Fractionen Gemische von Hexylen- und Heptylenbromid vor, denen als Verunreinigung geringe Mengen einer Schwefelverbindung, vermuthlich Monobromthiophen, beigemischt sind. Insbesondere ist bemerkenswerth, dass für Kohlenstoff und Wasserstoff sich aus den Analysen das Atomzahlenverhältniss 2.5 : 5.1 d. h. 1 : 2 ergibt. Daraus folgt, dass die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der niedrigst siedenden Antheile des Braunkohlentheers in weitaus überwiegender Menge der Aethylenreihe angehören. Man wird annehmen dürfen, dass das Gleiche für die höher siedenden Fractionen gilt, obschon der strikte Beweis dafür insofern missglückt ist, als die aus Fraction 150—160 dargestellten Bromide nicht mehr unzersetzt im Vacuum destillirbar waren und daher nicht analysirt werden konnten. Die Menge der in dem bis 180° siedenden Braunkohlentheervorlauf enthaltenen Aethylenkohlenwasserstoffe dürfte etwa 35—40 pCt. betragen.

Dass Terpene sowie Cumaron und Inden im Braunkohlentheer nicht in nachweisbarer Menge vorhanden sind, wurde bereits früher mitgetheilt. Neuerdings sind noch Versuche angestellt worden, das in der Harzessenz vorkommende Hepten, das nach Maquenne<sup>1)</sup> als Tetrahydrofufuol zu betrachten ist, im Braunkohlentheer nachzuweisen. Zu dem Zweck liess man Sauerstoff und Wasser auf die von 100 bis 110° siedenden Theeröle einwirken, doch konnte dabei das charakteristische, aus Hepten erhaltliche Hydrat  $C_7H_{14}O_2$ <sup>2)</sup> nicht nachgewiesen werden<sup>3)</sup>.

Nachdem ich in Folge einer oben mitgetheilten Beobachtung die Vermuthung hegte, dass Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe im Braunkohlentheer vorkämen, habe ich schliesslich noch Versuche an-

<sup>1)</sup> Maquenne, l. c.      <sup>2)</sup> Morris, Journ. Chem. Soc. 41, 167.

<sup>3)</sup> Bei einer von 120—130° siedenden Fraction, welche in einem nicht fest verkorkten Gefäss lange Zeit gestanden hatte, habe ich im Hals des Kolbens einige lange Krystallnadeln beobachtet. In Folge dessen habe ich auch diese Fraction bei Gegenwart von Wasser lange Zeit mit Sauerstoff in Berührung gelassen. Als ich darauf das Oel im Vacuum destillirte, ging zunächst ein Theil glatt über. Der Rückstand begann sich zu versetzen und kurze Zeit später, nachdem ich in Folge dessen die Operation unterbrochen hatte, erfolgte eine heftige Explosion. Ich theile diese Beobachtung zur Warnung für künftige Experimentatoren mit.

gestellt, diese Körperklasse nachzuweisen. Eine dazu geeignete Methode besteht, wie mir meine Beobachtungen über den Benzolverlauf gezeigt haben, darin, dass man die eisessigsäure Lösung des Theeröls mit Salzsäuregas sättigt. Es verbindet sich ein Theil der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit der Salzsäure zu Mono- bzw. Dichlorhydraten, welche durch fractionirte Destillation im Vacuum getrennt werden können. Ein Versuch, in analoger Weise aus dem zuvor mit Wasser zur Entfernung der Ketone ausgeschüttelten, unter 100° siedenden Braunkohlentheervorlauf Dichlorhydrate der Acetylenkohlenwasserstoffe zu isoliren, führte zu dem Resultat, dass neben unveränderter Substanz und von 50—60° bei ca. 16 mm siedenden Monochlorhydraten allerdings ein auch bei einer Badtemperatur von 100° noch nicht siedender Rückstand hinterblieb. Leider zersetzte sich indess diese Substanz bei dem Versuche, sie im Vacuum zu destilliren, und da mein Vorrath an Braunkohlentheervorlauf erschöpft ist, so habe ich darauf verzichten müssen, auf andere Weise den Nachweis von Acetylenen zu versuchen. Soviel ist indess auch durch den soeben mitgetheilten Versuch bewiesen, dass die Menge der etwa vorhandenen Acetylene nur sehr gering sein kann.

**106. Fr. Heusler: Ueber die Bildung neutraler Schwefelsäureester bei der Schwefelsäurewäsche von Theerölen und über eine Methode zur Trennung alkylschwefelsaurer und sulfonsaurer Salze.**

(Eingeg. am 5. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die zuvor mit verdünnter Schwefelsäure behandelten Braunkohlentheeröle entstehen, wie ich bereits vor 3 Jahren mitgetheilt habe<sup>1)</sup>, eigenartige Schwefel und Sauerstoff enthaltende Substanzen, welche sich bei der Destillation unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzen. Da die Aufklärung der Bildungsweise und der Constitution dieser Substanzen für die Theorie der Schwefelsäurewäsche von Theer- und Erdölen von Bedeutung zu sein schien, so habe ich bereits vor etwa 2 Jahren die folgenden Versuche angestellt, deren Veröffentlichung aus äusseren Gründen erst jetzt erfolgt.

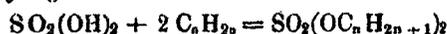
Ich war zunächst geneigt, die in Rede stehenden Substanzen als Sulfone anzusprechen, entstanden durch Condensation von 1 Molekül Schwefelsäure mit 2 Kohlenwasserstoff-Molekülen. Doch machte es mir später der hohe Gehalt des Braunkohlentheers an Aethylenkohlen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1671; vergl. auch die vorstehende Abhandlung.

wasserstoffen wahrscheinlicher, dass diese als die Generatoren jener neutralen Substanzen anzusehen seien. Bekannt war ja, dass Schwefelsäure sich an diese Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Alkylschwefelsäuren anlagert und man konnte sich vorstellen, dass unter Umständen diese Alkylschwefelsäuren unter Abspaltung von Wasser in neutrale Substanzen übergangen, welche in den Sultonen der Naphthalinreihe und in den Sulfonsäurelactonen von Baumann und Walter <sup>1)</sup> Analoga gehabt hätten.

Ich will gleich bemerken, dass diese Annahme sich als unbegründet erwiesen hat, aber sie hat doch zu Versuchen Anlass gegeben, welche die Erkenntnis des wahren Sachverhalts in kurzer Zeit herbeigeführt haben. Lactonartige Substanzen mussten durch Natronlauge und organische Basen aufgespalten werden. In der That nun werden die in Rede stehenden Producte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Braunkohlentheeröle von Natronlauge vom spec. Gew. 1.4 bei mehrstündigem Kochen zerlegt. Aber schon der Umstand, dass in der alkalischen Flüssigkeit nach Beendigung des Versuchs keine sulfonsauren Salze, überhaupt keine organische Substanz enthalten war, sprach nicht für die Anwesenheit sulton- oder lactonartiger Substanzen. Vollkommen ausgeschlossen aber wurde diese Annahme, als beim Kochen jener sulfonartigen Producte mit Anilin grosse Mengen von Anilinsulfat erhalten wurden.

Diese Beobachtung zwang zu der Annahme, dass bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Aethylenkohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers nicht nur die Bildung saurer, sondern auch diejenige neutraler Schwefelsäureester stattfindet:



Der exacte Beweis für die Richtigkeit dieser Vermuthung wurde dadurch erbracht, dass man Anilin in der Kälte auf ein bei der Schwefelsäurewäsche von Fraction 150—160 des Braunkohlentheers in der loc. cit. angegebenen Weise erhaltenes Oel <sup>2)</sup> einwirken liess. Nach mehrwöchigem Stehen hatten sich reichliche Mengen von Krystallblättern abgeschieden, welche nach dem Absaugen und Abpressen eine paraffinartige Masse darstellten. Zur weiteren Reinigung wurde das Salz in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Man erhielt so eine voluminöse, aus kleinen weissen Nadelchen bestehende Masse, welche abgesaugt und zwischen Papier gepresst wurde. Zur Analyse wurde das Salz mit Salzsäure und Chlorbaryum erhitzt, wobei unter Abscheidung eines Oels Baryumsulfat ausfiel; das Filtrat des Baryum-

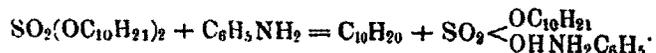
<sup>1)</sup> Baumann und Walter, diese Berichte 26, 1132, 1136.

<sup>2)</sup> 100 ccm dieses Oels enthielten, wie die Bestimmung des beim Erhitzen mit Anilin gebildeten Anilinsulfats lehrte, 11.3 g Schwefelsäuredidekylester; auf 1 Molekül dieses Esters wurde 1 Molekül Anilin angewandt.

sulfats wurde mit Bromwasser versetzt, das gebildete Tribromanilin mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Aethers über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet und gewogen. Die erhaltenen Zahlen beweisen, dass dekylschwefelsaures Anilin vorlag.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{21}O \cdot SO_2 \cdot ONH_2C_6H_5$   
 Procente: S 9.69, Anilin 26.1.  
 Gef. » » 9.15, » 26.8.

Die Bildung dieses Salzes ist offenbar nach der Gleichung erfolgt



Kocht man das dekylschwefelsaure Anilin mit Anilin, so bildet sich Anilinsulfat und Dekylen. Auch bei der Einwirkung von Anilin auf Diäthylsulfat bildet sich in ätherischer Lösung in der Kälte ein schön krystallisirendes Salz der Aethylschwefelsäure, während beim Erhitzen von Diäthylsulfat mit Anilin neben Aethyl- und Diäthylanilin Anilinsulfat gebildet wird.

Es ist durch diese Versuche bewiesen, dass concentrirte Schwefelsäure sich an die Aethylenkohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers unter Bildung neutraler Schwefelsäureester anzulagern vermag und zwar gilt dies für die sämtlichen zwischen 80 und 180° siedenden Fractionen dieser Theeröle. Nachdem meine Versuche bereits längere Zeit abgeschlossen waren, hat Berthelot<sup>1)</sup> Beobachtungen veröffentlicht, wonach Propylen, Isobutylen und Trimethylen von conc. Schwefelsäure unter Bildung neutraler Schwefelsäureester absorbiert werden. Die Versuche Berthelot's werden somit durch die meinigen ergänzt und erweitert.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass auch im Grossbetriebe bei der Schwefelsäurewäsche von Theer- und Erdölen zuweilen neutrale Schwefelsäureester gebildet werden. Insbesondere ist es mir sehr wahrscheinlich, dass einige medicinisch wichtige Substanzen neutrale Schwefelsäureester enthalten. Bei der Sulfurirung gewisser Schiefer- und Harzöle werden nämlich Producte erhalten, welche unter der Bezeichnung Ichthyol<sup>2)</sup> und Tumenol<sup>3)</sup> in den Handel kommen. Diese Producte bestehen nach der bisherigen Annahme aus einem Gemenge sulfonsaurer Salze und neutraler »Sulfone«, deren Trennung in neuerer Zeit gelungen ist<sup>4)</sup>. Ich glaube annehmen zu sollen, dass diese »Sulfone« richtiger als neutrale Schwefelsäureester aufzufassen sind und kann zur Bestätigung meiner Ansicht auf die in einer Arbeit Dieckhoff's<sup>5)</sup> mitgetheilte Beobachtung von Spiegel hinweisen, derzufolge ein von

<sup>1)</sup> Berthelot, Compt. rend. 118, 1009, 1115; Ann. Chim. Phys. [7] 4, 100.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 35216; 38416; 54501. <sup>3)</sup> D. R.-P. 56401; 65850.

<sup>4)</sup> Gewerkschaft Messol, D. R.-P. 72049; O. Helmers, D. R.-P. 76128.

<sup>5)</sup> Dieckhoff, Dingl. polyt. Journ. 287, 49.

diesem Chemiker dargestelltes Tamenolsulfon auf 1 Atom Schwefel 4 Atome Sauerstoff enthält.

Noch eine andere in methodischer Hinsicht werthvolle Consequenz hat sich aus den eingangs mitgetheilten Versuchen ziehen lassen. Ich habe oben gezeigt, dass das dekylschwefelsaure Anilin beim Kochen mit Anilin in Dekylen und Anilinsulfat zerlegt wird. Es hat sich nun herausgestellt, dass Sulfonsäuren von siedendem Anilin nicht zerlegt werden. Da nun bei der Schwefelsäurewäsche von Theer und Erdölen vielfach Gemenge von Alkylschwefelsäuren und Sulfonsäuren gebildet werden, so bietet die Einwirkung des Anilins ein Mittel, um derartige Gemische in ihre Componenten zu zerlegen.

Man verfährt zweckmässig in folgender Weise. Das zu untersuchende Sulfurirungsproduct (Abfallschwefelsäure) wird mit Eiswasser verdünnt, mit Kalkmilch oder Barythydrat neutralisirt und filtrirt. Das Filtrat wird mit Soda umgesetzt und die Lösung der Natronsalze zur Trockne gedampft, wobei es zu vermeiden ist, dass die Lösung zum Sieden kommt. Die auf dem Wasserbad thunlichst entwässerten Natronsalze werden mit Anilin im Paraffinbad 4 Stunden auf 170° erhitzt, wobei die alkylschwefelsauren Salze unter Regenerirung der Aethylenkohlenwasserstoffe zerlegt werden. Nach Beendigung dieser Reaction treibt man das Anilin und die gebildeten Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf über. Aus der rückständigen sulfonsauren Natronlösung kann man nach bekannten Methoden die Kohlenwasserstoffe regeneriren.

Die vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium der Theerproductenfabrik zu Erkner ausgeführt.

Bonn, im März 1895.

107. C. D. Harries und George J. Busse: Dihydromethylcumaran.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. März.)

Vor mehreren Jahren hat Harries<sup>1)</sup> Salicylaldehyd mit Aceton zum Methylcumaron,  $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOCH}_3$ , condensirt. Durch Reduction desselben mit Natriumamalgam gelangte er zu einem Product, welches nach den Analysen für den secundären Methylcumaralkohol angesprochen wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3186.

Die Versuche, aus demselben das Anhydrid von der Formel

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}=\text{CH} \\ \diagdown \text{O} \quad \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$

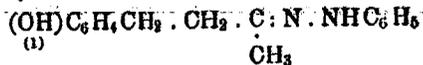
zu erhalten, schlugen damals fehl. Bei erneuter

Aufnahme der Untersuchung zeigte es sich, dass durch die Reduktion kein Alkohol von der Formel  $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ , sondern durch

(1) Aufhebung der doppelten Bindung ein mit demselben isomeres, hydrirtes Keton der Formel  $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  entstanden ist.

Die Substanz liefert nämlich glatt ein Phenylhydrazon, Schmelzpunkt  $123-124^\circ$ , welches sich von dem seiner Zeit beschriebenen Phenylhydrazon des Methylcumarketon, Schmelzpunkt  $159-160^\circ$ , unterscheidet.

Phenylhydrazon des Methylidihydrocumarketon,



Dasselbe wird erhalten durch Zusammenbringen äquimolecularer Mengen des Ketons und essigsauren Phenylhydrazins in alkoholischer Lösung. Gelblich krystallinische Masse vom Schmelzpunkt  $123-124^\circ$ , in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Wasser nicht löslich, welche sich allmählich braun färbt.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz.

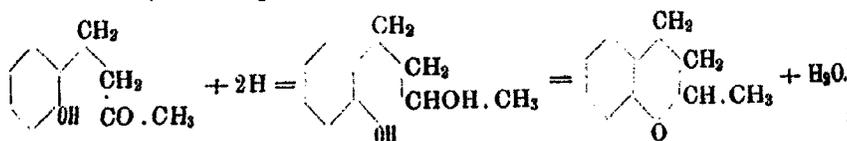
Berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ .

Procente: N 11.02.

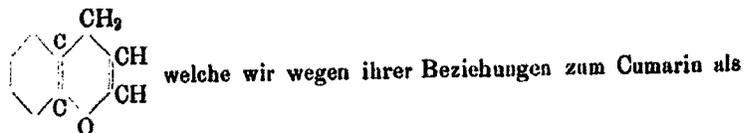
Gef. » » 10.95.



Die Ketongruppe des Methylidihydrocumarketon ist gegen alkalische Reduktionsmittel wie Natriumamalgam beständig. Durch Zink und alkoholische Salzsäure wird aber nicht der zugehörige secundäre Alkohol, sondern gleich dessen Anhydrid erzeugt.



Die Stammsubstanz dieses Körpers ist folgende Verbindung,



Cumaran bezeichnen; unsere Verbindung heisst demnach Dihydro-methylcumaran.

50 g Methylhydrocumaron werden in 500 ccm Alkohol gelöst, dazu 150 g Zinkstaub und 200 ccm rauchende Salzsäure gegeben und das Ganze 24 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten.

Die Reductionsmasse wird vom unangegriffenen Zink abgegossen, alkalisch gemacht und das in Alkali unlösliche Oel mit Wasserdampf abgetrieben. In der alkalischen Flüssigkeit bleibt unverändertes Ausgangsmaterial zurück, welches durch Ansäuern, Ausäthern und weitere Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure vollends in Cumaran übergeführt wird. Die mit Wasserdampf übertriebene Flüssigkeit wird ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Aethers fractionirt. Sdp. 223—226° bei 762 mm Barom. Ausbeute gut.

Der Körper ist ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Liquidum, von angenehmem cumarinartigen Geruch, in allen Lösungsmitteln leicht, auch in heissem Wasser löslich, und liefert mit conc. Schwefelsäure eine schön rothe Färbung. Analyse des zwei und dreimal destillirten Oeles, Fractionen 224—225°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{12}O$ .

Procente: C 81.08, H 8.10.

Gef. » » 80.29, 80.90, » 8.73, 8.65.

Nebenher wurde noch eine in Alkali unlösliche, aber viel schwerer mit Wasserdampf flüchtige, krystallinische Substanz in geringer Menge beobachtet.

Wir beabsichtigen die Untersuchung fortzusetzen und auch auf das Condensationsproduct von Salicylaldehyd mit Acetaldehyd, welches Tiemann und Kees<sup>1)</sup> schon beschrieben haben, weiterhin Benzophenon u. a. m. auszudehnen.

#### 108. C. D. Harries und E. Klamt: Methanhydrazomethan.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. März.)

Der Eine von uns hat vor einiger Zeit über das Aethanhydrazomethan<sup>2)</sup> berichtet. Zur Darstellung des Methanhydrazomethan diente uns als Ausgangsmaterial wieder das Bleidiformylhydrazin, diesmal verwendeten wir aber zur Fällung des Dinatriumdiformylhydrazins nicht basische, sondern neutrale Bleiacetalösung, da es sich herausstellte, dass die mit den beiden Fällungsmitteln gewonnenen Salze die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1964.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2276.

gleiche Zusammensetzung haben. Das aus der eiskalt gehaltenen Dinatriumdiformylhydrazinlösung mit neutralem Bleiacetat erhaltene Salz ist ebenfalls weiss, amorph, unlöslich in heissem Wasser und reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen stark. Analyse der bei 105° getrockneten Substanz.

Analyse: Ber. für  $C_2H_2N_2O_2Pb$ .

Procente: N 9.55. Pb 70.64.

Gef. » » 8.55. » 70.45.

#### Methanhydrazomethan, $CH_3NH \cdot NHCH_3$ .

Das Bleisalz wird wieder, nach Angabe der vorigen Abhandlung, gut getrocknet, fein zerrieben, mit dem gleichen Gewicht an getrocknetem grobem Seesand und etwas Magnesiumoxyd gut vermischt und je 60 g dieser Mischung mit 80 g Jodmethyl im Einschlussrohr 24 Stunden auf 120° erhitzt. Beim Oeffnen entweicht unter Druck ein brennbares Gasgemisch. Das Reactionsproduct ist intensiv gelb und stellenweise grünlich gefärbt. Durch Ausäthern desselben kann ein braunes Oel isolirt werden, welches jedenfalls das Diformylmethanhydrazomethan ist, es lässt sich aber in analysenreinem Zustande nicht erhalten. Es wurde nun die gesammte Reactionsmasse direct mit mehreren Litern Wasser ausgekocht und das Filtrat im Vacuum bis zur Syrupsconsistenz eingedampft. Der zurückbleibende Syrup wurde mit concentrirtem Kalihydrat emulgirt und darauf gepulvertes Kaliumhydroxyd eingetragen. Bei der Destillation dieser Mischung geht eine wässrige Lösung des Methanhydrazomethans über. Dieselbe wird mit Stangenkali entwässert, die Base abgehoben und für sich destillirt. Die Rohbase siedet, mehrere Mal mit Baryumoxyd getrocknet, von 50—60°, raucht stark an der Luft, besitzt einen widerwärtigen Amingeruch und ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Dieselbe reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte und zeigt fast dieselben Eigenschaften wie das Methylhydrazin<sup>1)</sup>. Die Analyse dieser Rohbase ergab noch keine befriedigenden Resultate.

Die Methylierung des Bleidiformylhydrazins vollzieht sich viel besser als die Aethylierung, bei welcher sich stets Aethylhydrazin und eine andere hochsiedende Base unter den Reactionsproducten vorfinden. Ausserdem sind die Derivate der Methylreihe viel schöner als in der Aethylreihe krystallisirt. In Kältemischung werden aus der Rohbase des Methanhydrazomethans durch Säuren die Salze im analysenreinen Zustande gefällt.

Das Sulfat wird aus der Base durch Zusatz von 40 pCt. Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt in schönen weissen Tafeln, welche mit Alkohol gewaschen und auch daraus umkrystallisirt

<sup>1)</sup> v. Brüning, Ann. d. Chem. 253, 9.

werden können, da sie in demselben schwer löslich sind, an der Luft zerfließen sie leicht.

Analyse der im Vacuumexsiccator getr. Subst.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3\text{NH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Procente: S 20.25.

Gef. » » 20.19.

Das Chlorhydrat wird aus der Base durch Zusatz von rauchender Salzsäure gewonnen. Es krystallisirt in schönen weissen, ebenfalls an der Luft zerfließlichen Blättern.

Analyse der im Vacuumexsiccator getr. Subst.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3\text{NH})_2 \cdot 2 \text{HCl}$ .

Procente: Cl 53.38.

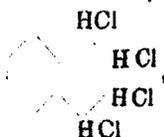
Gef. » » 53.25.

Wir stellten auch auf dieselbe Weise durch alkoholische Pikrinsäurelösung ein pikrinsaures Salz, dann ein Chloroplatinat, nach der Baumann-Schotten'schen Methode einen in Alkali unlöslichen Benzoylkörper und mittels Phenylsenföhl ein schön krystallisirendes Thiosemicarbazid dar.

#### 109. D. Helbig: Ueber die Oxydation des Tetrachlornaphtalins.

(Eingegangen am 14. März.)

Die interessanten Arbeiten von Bamberger über alicyclische und aromatische Hydrirung des Naphtalinkerne führten mich zu Versuchen mit dem Naphtalintetrachlorid,



welches als ein vierfach im hydrirten Kerne substituirtes Tetrahydronaphtalin aufzufassen ist.

Das Chlornaphtalin wurde nach der Methode von Fischer<sup>1)</sup> bereitet und wiederholt aus Benzol und Chloroform auskrystallisirt. Es hatte den Schmp. 182°, wie er von Faust und Saame angegeben wird.

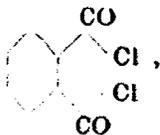
Es wurden drei Oxydationsmittel angewandt: Salpetersäure, Chromsäure und Kaliumpermanganat.

##### Oxydation mit Salpetersäure.

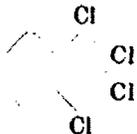
100 g an der Luft getrocknetes Tetrachlornaphtalin werden in einem Literkolben mit 600 ccm Salpetersäure ( $d = 1.45$ ) zusammen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 735.

gebracht und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach wenigen Augenblicken fängt eine höchst lebhaft Reaction an. Nach ungefähr  $\frac{3}{4}$  Stunde ist die ganze feste Substanz aufgelöst; man lässt nun abkühlen. Nach kurzer Zeit scheidet sich eine intensiv gelbe, krystallinische Masse aus, welche, auf einem Glaswollenfilter gesammelt, gut mit Wasser gewaschen und endlich in heissem Alkohol gelöst wird. Aus dieser Lösung krystallisirt der Körper in schönen goldgelben Nadeln; er schmilzt bei  $196^{\circ}$  und ist das  $\alpha$ -Dichlornaphtochinon,



welches schon von Graebe<sup>1)</sup> durch Behandlung des Martiusgelb mit Kaliumchlorat und Salzsäure, sowie von Claus und Mielcke<sup>2)</sup> durch Oxydation des substituirten Tetrachlornaphtalins



erhalten worden war.

Es herrscht nur ein Unterschied im Schmelzpunkte: Graebe fand  $189^{\circ}$ , während meine Substanz, wie bereits gesagt, immer bei  $196^{\circ}$  schmilzt.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_4Cl_2O_2$ .

Procente: C 52.86, H 1.76, Cl 31.27.

Gef. » » 53.02, 52.80, » 2.27, 1.96, » 31.09.

#### Oxydation mit Chromsäure.

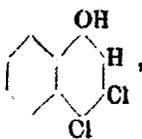
10 g Tetrachlornaphtalin werden in 200 ccm Essigsäure (95 pCt) aufgelöst; in die auf ca.  $90^{\circ}$  erwärmte Flüssigkeit giesst man allmählich eine Lösung von 80 g krystallisiertem Chromsäureanhydrid in 200 ccm conc. Essigsäure, welcher man genau so viel Wasser hinzugefügt hat, dass dadurch das Anhydrid völlig gelöst wird. Nach 8stündigem Erhitzen wird die Essigsäure fast völlig im Vacuum abdestillirt, der zähflüssige Rückstand in kaltes Wasser gegossen, der so erhaltene Niederschlag auf dem Saugfilter gesammelt, gut mit Wasser gewaschen und wiederholt mit heisser verdünnter Natronlauge extrahirt. Durch die so erhaltene alkalische Lösung leitet man einen raschen Kohlensäurestrom; der so gebildete Niederschlag wird gut gewaschen, in lauwarmem Barytwasser aufgelöst, endlich mit

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 149, 14.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 1184.

verdünnter Salzsäure ausgefällt, mit Wasser gewaschen und aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt.

Das so gereinigte Oxydationsproduct, welches bei 106—107° schmilzt, ist das (1.3.4) Dichlor- $\alpha$ -naphtol,



welches von Cleve<sup>1)</sup> und von Zincke<sup>2)</sup> schon auf anderem Wege erhalten wurde.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Analys. Ber. für  $C_{10}H_6Cl_2O$ .

Procente: C 56.33, H 2.81, Cl 33.33.  
Gef. » » 56.35, 56.54, » 3.20, 3.11, » 33.62.

Es wurde ausserdem noch das Acetylderivat durch Kochen des Naphtols mit Acetylchlorid hergestellt; aus Alkohol umkrystallisirt schmolz es bei 74°, Zincke's<sup>2)</sup> Angabe gemäss.

Analys: Ber. für  $C_{12}H_8O_2Cl_2$ .

Procente: C 56.47, H 3.13, Cl 27.87.  
Gef. » » 56.50, » 3.36, » 28.02.

Die alkalischen Lösungen des Dichlornaphtols scheiden bei längerem Stehen an der Luft eine tiefblaue, in Chloroform, Benzol, Aethylacetat lösliche, in Alkohol unlösliche Substanz aus, welche demnächst untersucht werden soll.

Bisher hat die Oxydation mit Kaliumpermanganat keine genügenden Resultate gegeben.

In einer baldigen Mittheilung hoffe ich die Resultate von Versuchen zu veröffentlichen, die ich mit anderen oxydirenden Körpern vorzunehmen gedenke.

Roma, Istituto chimico della R. Università.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 891.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1030.

<sup>3)</sup> Siehe oben.

110. George F. Jaubert: Beiträge zur Constitution der  
Safranine.

(II. Mittheilung.)

(Eingegangen am 14. März.)

Vor kurzer Zeit theilte ich an dieser Stelle (siehe diese Berichte 28, 270) eine neue Synthese von Safraninderivaten mit und zeigte, dass die unsymmetrische Formel des Safranins, d. h. die von O. N. Witt und R. Nietzki aufgestellte Formel zu verwerfen und durch die symmetrische zu ersetzen sei. Die Synthese von Safraninderivaten geschah durch Condensiren von *m*-Amido- bzw. *m*-Oxydiphenylamin-derivaten mit *p*-Nitrosokörpern. Durch die Einwirkung von *m*-Amido-*p*-ditolylamin auf Chinondichlorimid gelang es mir, ein neues Safranin darzustellen, welches als Isomeres des Safranins T des Handels zu betrachten ist.

Seit meiner ersten Publication bin ich darauf hingewiesen worden, dass, ganz unabhängig von meinen Arbeiten im Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld von Hrn. Dr. Rudolf Reyher Versuche in derselben Richtung angestellt worden sind, deren Ergebniss zu einer technisch ausführbaren Synthese des *m*-Amido-*p*-ditolylamins und seiner Homologen, sowie der Safranine führte. Die erhaltenen Resultate sind seitens der genannten Fabrik in einer Reihe von Patentanmeldungen niedergelegt worden.

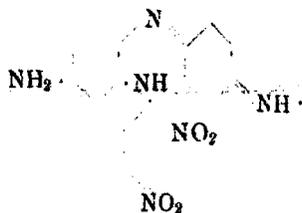
In meiner ersten Abhandlung erwähnte ich, dass diese neue Synthese von Safraninderivaten in zwei Phasen erfolgt: Zuerst der Bildung des Toluylenblaus entsprechend, bildet sich ein blaues Indamin bzw. Indophenol, dann geht die Reaction weiter unter Bildung des rothen Farbstoffs und Schliessen des Aziringes. Es war mir bis jetzt nicht gelungen, die Producte der ersten Phase in Substanz zu isoliren. Durch Condensiren von Chinondichlorimid mit *m*-Amido-*p*-ditolylamin geht die Reaction zu rasch vor sich, um das Product der ersten Phase, das blaue Indamin, isoliren zu können. Ersetzt man aber den *p*-Nitrosokörper durch ein *p*-Diamin, d. h. oxydirt man in der Kälte ein Gemisch von *p*-Phenylendiamin und *m*-Amido-*p*-ditolylamin, so erhält man mit quantitativer Ausbeute das Reactionsproduct der ersten Phase, das blaue Indamin.

Da das *m*-Amido-*p*-ditolylamin, durch Nitriren und Reduciren des *p*-Ditolylamins dargestellt, wegen der schlechten Ausbeute noch sehr unzulänglich ist und die Patentanmeldungen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer mir zur Zeit noch nicht bekannt waren, so habe ich das *m*-Amidoditolylamin durch das sehr zugängliche Dinitro-*m*-amidodiphenylamin und Dinitrodimethyl-*m*-amidodiphenylamin ersetzt. Das erste dieser Producte ist schon von 13 Jahren von Leymann<sup>1)</sup>

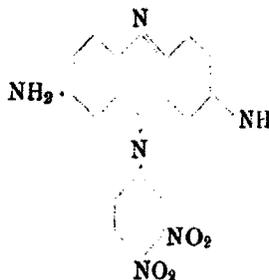
<sup>1)</sup> Leymann, diese Berichte 15, 1237.

durch Condensiren des Clemm'schen Dinitrochlorbenzols mit *m*-Phenylendiamin bereitet worden. Das zweite ist von der »Société anonyme des mat. col. de St. Denis«<sup>1)</sup> durch Condensiren von Clemm'schem Dinitrochlorbenzol mit *m*-Amidodimethylanilin dargestellt worden.

Werden gleiche Moleküle von Dinitro-*m*-amidodiphenylamin und *p*-Phenylendiamin in der Kälte durch eine 2 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumbichromat oxydirt, so erhält man mit theoretischer Ausbeute ein Dinitrophenylphenylenblau von folgender Constitution:

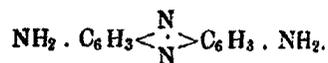


Wird dieser Körper in wässriger oder besser alkoholischer Lösung für sich erhitzt, so geht er quantitativ in ein Dinitrosafrafin über:



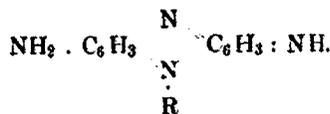
welches als Dinitroderivat des einfachen Witt'schen Phenosafranins zu betrachten ist.

Diese Bildung von Safraninderivaten zeigt die grösste Aehnlichkeit mit der Entstehung von Toluylenroth aus Toluylenblau. — Ein Safranin ist also ein am Azinstickstoff, welcher nicht in *p*-Stellung zu den Amidgruppen des Phenazinkerns steht, substituirtes Toluylenroth. — Bestimmt wissen wir aber (besonders durch das gleiche Verhalten der beiden Amidgruppen), dass im Toluylenroth die beiden Azinstickstoffe durch eine Valenz verbunden sind:



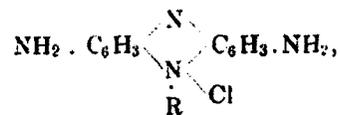
<sup>1)</sup> D. R.-P. 54157 (siehe Friedländer, II, 183).

Im Safranin aber haben wir sehr wahrscheinlich eine chinoido Bindung in dem einen der Benzolkerne:



Im Toluylenroth ist der wirkliche Phenaziring enthalten. — Im Safranin ist der Ring dagegen offen, so dass das Safranin vielmehr als Derivat des Hydrophenazins zu betrachten ist. — Diese Annahme würde vielleicht das verschiedene Verhalten von Toluylenroth und Safranin (hauptsächlich den verschiedenen Basencharakter der beiden Farbstoffe) erklären, ohne die Annahme einer Ammoniumverbindung nöthig zu machen.

Gehören die Safranine zu den quaternären Ammoniumbasen folgender Formel:



so müssen die zwei Amidgruppen ein gleiches Verhalten (insbesondere gegen salpetrige Säure) zeigen. — Dieses ist aber nicht der Fall. — Das einfache Phenosafranin, in wässriger Lösung mit salpetriger Säure behandelt, giebt nur eine Monodiazverbindung und keine Tetrzoverbindung, wie das Toluylenroth. — Nach R. Nietzki<sup>1)</sup> giebt das Phenosafranin durch Diazotiren in concentrirter schwefelsaurer Lösung eine grüne Tetrzoverbindung. Diese Tetrzoverbindung soll aber sehr unbeständig sein und ist niemals analysirt worden.

Wird die Monodiazverbindung des Phenosafranins in alkoholischer Lösung gekocht, so entsteht das Safranid, das entamidirte Phenosafranin. — Ist das Safranid eine Ammoniumbase, so muss auch die Amidgruppe des Safranids sich diazotiren lassen. — Dieses ist aber nicht der Fall. — Sogar in concentrirter Schwefelsäurelösung habe ich niemals eine Diazverbindung des Safranids erhalten können. — Die braunen Lösungen, welche erhalten wurden, liessen sich nicht mit Phenolen oder Aminen combiniren. — Da wir aber keine aromatischen Diazverbindungen kennen (mit Ausnahme derjenigen, welche in *o*-Stellung eine Hydroxyl- oder Amidgruppe enthalten und ein inneres Anhydrid bilden), welche sich mit Aminen oder Phenolen nicht combiniren lassen, so ist es erlaubt anzunehmen, dass eine Diazverbindung des Safranids bezw. eine Tetrzoverbindung des Safranins nicht entstellungsfähig ist.

<sup>1)</sup> R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, II. Aufl., S. 208.

Wohl möglich ist es auch, dass das Safranin in concentrirter schwefelsaurer Lösung eine andere Constitutionsformel besitzt, wie diejenige der rothen einsäurigen Salze. Nehmen wir aber an, dass sowohl in der Base wie in den rothen einsäurigen Salzen eine chinoide Bindung vorhanden ist (wie dieses im nahestehenden Safranol und Safranolsalze bestimmt ist):



so wird das Verhalten der Safraninfarbstoffe, hauptsächlich die Bildung nur einer Monodiazoverbindung leicht erklärlich.

#### Experimenteller Theil.

Die Darstellung von Dinitrosafraaninen war schon vor 6 Jahren Gegenstand des jetzt erloschenen Patents No. 54157 der »Société anonyme des mat. col. de St. Denis«. In diesem Patent wurde nur die Einwirkung von salzsaurem Nitrosodialkylanilin auf Dinitrodimethyl-*m*-amidodiphenylamin beansprucht.

Da das Dinitro-dimethyl-*m*-amidodiphenylamin in der Literatur noch nicht beschrieben ist, so werde ich seine Darstellung und Eigenschaften kurz angeben.

Nach Vorschrift des genannten Patents erhält man das *m*-Amidodiphenylaminderivat durch Condensiren von 1. 2. 4-*m*-Dinitrochlorbenzol mit *m*-Amidodimethylanilin. Da das salzsaure Salz dieser Base zugänglicher ist wie die Base selbst, so habe ich nach folgendem Verfahren gearbeitet:

21 g salzs. *m*-Amidodimethylanilin, 20 g Dinitrochlorbenzol, 10 g geschmolzenes Natriumacetat und 200 ccm Alkohol werden 3—4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Dann wird mit viel kaltem Wasser gefällt, das abgeschiedene Product filtrirt und auf dem Wasserbade getrocknet. Ausbeute 28 g. Theorie 30 g.

Das Rohproduct wird aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt. Aus Alkohol erhält man schöne granatrothe Blättchen, welche bei 136—137° schmelzen.

Das Dinitrodimethyl-*m*-amidodiphenylamin ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und in Mineralsäuren. Durch Zugabe von Natriumnitrit zu der salzsauren Lösung fällt ein Nitrosoderivat in scharlachrothen Flocken aus.

Analyse: Ber. für  $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

Procente: N 18.54.

Gef. » » 18.40.

Das Dinitro-*m*-amidodiphenylamin wurde nach derselben Methode dargestellt. In obiger Vorschrift hat man nur die 21 g salzs. *m*-Amidodimethylanilin durch 18 g salzs. *m*-Phenylendiamin zu ersetzen. — Ausbeute 25 g (Theorie 27.5 g). Kleine rothe Krystalle, Schmelzpunkt 172° (Leymann).

Dinitrotetramethylsafranin (Farbstoff des D. R.-P. 54157). Durch Oxydiren in der Kälte von gleichen Molekülen Dinitrodimethyl-*m*-amidodiphenylamin und *p*-Amidodimethylanilinsulfat entsteht in vorzüglicher Ausbeute ein blaues Zwischenproduct (Dinitrophenyl-amido-Bindschedler's-Grün), welches durch Erhitzen in das Dinitrotetramethylsafranin übergeht.

Da die Darstellung dieses Farbstoffes identisch ist mit derjenigen des Dinitrophenosafranins, so werde ich nur die Darstellung des letztgenannten Farbstoffes angeben.

Dinitrophenosafranin. Zwischenproduct: 27 g Dinitro-*m*-amidodiphenylamin, 18 g salzs. *p*-Phenylendiamin, 20 g geschmolzenes Natriumacetat und 1 L 95procentige Essigsäure werden  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht, bis Alles in Lösung gegangen ist. — Beim Erkaltenlassen, unter Rühren, scheiden sich die gelösten Basen in feiner Vertheilung ab. — Dann wird bei einer 10° nicht überschreitenden Temperatur 666 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Bichromatlösung = 20 g  $K_2Cr_2O_7$  zugegeben. — Das blaue Zwischenproduct bildet sich sofort und scheidet sich ab. Man rührt noch 2 Stunden, versetzt mit 2 L Wasser, filtrirt und presst ab. Der Presskuchen wird zuerst bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und endlich im Vacuum über Schwefelsäure.

So erhält man 40 g des Dinitrophenylphenylenblaus.

Dieser Farbstoff bildet ein blaues krystallinisches Pulver mit kupferglänzendem Reflex. — Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es und hinterlässt einen kleinen Rückstand von Chromoxyd. — Die Reinigung dieses Indamins ist keine leichte, in Wasser ist es so gut wie unlöslich und beim Stehenlassen seiner alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur geht es schon zum Theil in das Safranin über. — Eine Reihe von Stickstoffbestimmungen gaben sämmtlich zu niedrige Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{14}N_6O_4$ .

Procente: N 22.22.

Gef. » » 19.52, 19.85, 19.73.

Das Indamin ist fast unlöslich in Wasser, es löst sich in kaltem Alkohol mit himmelblauer Farbe in heissem Alkohol mit der rothen Farbe des Safranins. — Das Indamin wird durch Mineralsäuren zersetzt unter Gelbfärbung.

Safranin. 5 g Indamin und 100 ccm Alkohol werden 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Das Indamin geht nach und nach in Lösung. — Ist das ganze Indamin in Reaction getreten, so wird der Alkohol abdestillirt und der trockene Rückstand mehrmals mit kochendem Wasser extrahirt. Die Filtrate werden mit Salzsäure angesäuert und mit Kochsalz das salzsaure Dinitrophenosafranin gefällt. So erhält man 2.5 g eines etwas Kochsalz enthaltenden krystallinischen Pulvers. — Um das Dinitrophenosafranin aschenfrei zu erhalten, wird das rohe salzsaure Salz mit kochendem, absolutem Alkohol extrahirt. — Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich das salzsaure Dinitrophenosafranin in kleinen grünlänzenden Krystallen ab, welche 1.8 g wiegen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{13}.N_2O_4.Cl$ .

Procente: N 20.36.

Gef. » » 19.52.

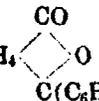
Das salzsaure Dinitrophenosafranin löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol mit carminrother Farbe, in Salzsäure mit himmelblauer Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe auf. — Durch die Einwirkung von salpetriger Säure entsteht eine violettblaue Diazoverbindung. — Das Dinitrophenosafranin färbt tannirte Baumwolle in blauerer Nüancen wie Safranin T. Durch Einführung von Nitrogruppen in die am Azinstickstoffe substituirte Phenylgruppe tritt also eine Veränderung der Farbe von Roth in Blau ein.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

Università di Roma. Istituto Chimico. März 1895.

### III. Br. Pawlowski: Ueber das Diphenyl-*o*-phtalid.

(Eingegangen am 14. März.)

Das Diphenyl-*o*-phtalid,  $C_{32}H_{22}O_2 = C_6H_5$   , kann

man leicht und mit guter Ausbeute nach der Methode von Friedel und Crafts erhalten, wobei das Resultat immer ein und dasselbe bleibt, ob man 1 oder 2 Moleküle Diphenyl auf 1 Molekül Phtalylchlorid nimmt — in beiden Fällen entsteht das Diphenyl-*o*-phtalid.

Zu 15 g Diphenyl, welches in 7 g Phtalylchlorid unter Erwärmen aufgelöst wurde, setzt man nach und nach mehr als 10 g gepulvertes Aluminiumchlorid. Es entwickelt sich Salzsäure, die anfangs fuchsinrothe Masse nimmt alsbald eine blaue und zuletzt eine schmutzig-grüne

Farbe an. Die Reaction dauert fast eine Stunde. Zu ihrer Beendigung wurde die Masse auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reactionproduct wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht. Man erhielt an Rohproduct, welches vielleicht noch nicht völlig trocken war, 28 g, d. h. beinahe 100 pCt. der theoretischen Ausbeute. Die mit Wasser ausgekochte und an der Luft getrocknete Masse wurde in kochendem Alkohol von 95° Tr. aufgelöst, filtrirt und der Krystallisation überlassen. Man erhielt so 13 g eines weissen, körnigen Körpers, welcher bei 96—100° zu erweichen beginnt, bei 120° jedoch noch nicht vollkommen schmilzt. Der einmal umkrystallisirte Körper gab:

$$H = 5.23 \text{ pCt.}, \quad C = 87.26 \text{ pCt.}$$

Der Körper wurde nun noch dreimal aus Alkohol umkrystallisirt, worauf er ebenfalls bei 98—100° weich wurde und bei 120° noch nicht gänzlich schmolz, beim Abkühlen aber zu einer farblosen, glasigen, amorphen Masse erstarrte. Die Analysen des viermal umkrystallisirten Körpers ergaben Zahlen, welche vollkommen der Formel  $C_{33}H_{22}O_9$  entsprachen.

Analyse: Ber. für  $C_{33}H_{22}O_9$ .

Procente:	C	87.67,	H	5.02.
Gef.	»	» 87.41, 87.45,	»	5.33, 5.11.

Aus starker Essigsäure krystallisirt dieser Körper in Körnern oder undeutlichen kleinen Blättchen. An reinem Körper wurde 30 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

Dieser Körper löst sich in der Kälte in starker Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe auf, welche ziemlich schnell in violett übergeht; beim Erwärmen des Körpers mit Schwefelsäure erhält man eine kirschrothe Färbung, welche bei längerem Erwärmen in Schmutziggriin übergeht. Wasser giebt in diesen Lösungen keine Fällung. Dieser Körper löst sich beim Erwärmen in alkoholischem Kali.

Weitere Untersuchung dieses Körpers ist im Gange.

Lemberg, März. K. K. Technische Hochschule.

## 112. M. Siegfried: Ueber Phosphorfleischsäure.

(Eingegangen am 14. März.)

In den Extractivstoffen der Muskeln findet sich eine phosphorhaltige Substanz, die Phosphorfleischsäure, welche beim Erwärmen mit Barytwasser neben Baryumphosphat das Barytsalz der Fleischsäure,  $C_{10}H_{15}N_3O_6$ , die identisch mit dem Antipepton ist, liefert<sup>1)</sup>. Die Abscheidung der Phosphorfleischsäure aus dem Gemenge der Extractivstoffe geschieht in Gestalt einer Eisenverbindung, welche in Wasser unlöslich, in Alkalien ausserordentlich leicht und vollständig löslich ist.

Diese Eisenverbindung, welche unter dem Namen Carniferrin von den Höchster Farbwerken dargestellt wird und, nachdem seine Resorbirbarkeit durch Thierversuche nachgewiesen ist<sup>2)</sup>, therapeutisch gegen Chlorose u. s. w. Verwendung findet, wird von derselben Zusammensetzung bei constanter Ausbeute aus den Muskelextracten gewonnen. Hr. Dr. M. Ide hat die Methode der quantitativen Bestimmung der Phosphorfleischsäure als Carniferrin mit bestem Erfolge ausgearbeitet.

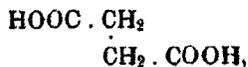
Aus den Resultaten der zahlreichen Analysen des Carniferrins verschiedener Darstellungen hebe ich erstens hervor, dass der Phosphor zum Stickstoff in genauem Verhältniss von 1:3 steht, d. h. dass auf ein Molekül Fleischsäure ein Atom Phosphor kommt, zweitens dass der Kohlenstoff zum Stickstoff im Verhältniss 4.2 steht, während das Verhältniss in der Fleischsäure 2.9 ist. Schon die bei der Analyse erhaltenen Werthe also deuten darauf hin, dass in der Phosphorfleischsäure ausser der Phosphorsäure, welche wahrscheinlich nicht als dreibasische Phosphorsäure vorhanden ist, und der Fleischsäure noch ein stickstoffreicher oder stickstoffarmer Complex existirt.

Zur Aufsuchung dieses Complexes wurden zunächst die Mutterlaugen grosser Mengen Fleischsäure geprüft. Durch die überaus dankenswerthe Freigebigkeit der Kemmerich-Gesellschaft war ich in den Stand gesetzt, über 50 kg Fleischextract zur Darstellung der Fleischsäure zu verwenden. Das aus 40 kg Fleischextract erhaltene Carniferrin wurde mit Baryhydrat zersetzt und aus der barytalkalischen Lösung nach der früher beschriebenen Methode (loc. cit.) die Fleischsäure rein dargestellt. Die alkoholischen Mutterlaugen derselben wurden abdestillirt und der Rückstand zwei Monate in Extractionsapparaten mit Aether extrahirt, bis bei erneuter Extraction der Aether nichts mehr löste. Die durch Aether ausgezogenen Körper waren Paramilchsäure und Bernsteinsäure. Aus dem Gemische der

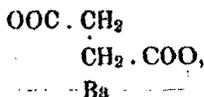
<sup>1)</sup> Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abthlg. 1894, 401.

<sup>2)</sup> ibid. 455.

Säuren habe ich etwa 30 g reine Bernsteinsäure erhalten. Früher bei Verarbeitung kleinerer Mengen Carniferrin hielt ich die erhaltene krystallisirte Säure für eine andere, isomere Säure, weil ich sie aus einem leicht löslichen Barytsalze gewonnen und gereinigt hatte, während das Barytsalz der Bernsteinsäure durchweg als unlöslich bezw. sehr schwer löslich angegeben wird. Eingehende vergleichende Versuche mit gewöhnlicher Bernsteinsäure ergaben die völlige Identität beider Säuren. Auch die gewöhnliche Bernsteinsäure bildet ein leicht lösliches Barytsalz, welches erst beim Erhitzen allmählich in das unlösliche übergeht. Besitzt die Bernsteinsäure die Formel:



so wird dem Barytsalz die Formel  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \end{array} > \text{Ba}$  zukommen. Vielleicht hat das lösliche Barytsalz die labile Form:



welche beim Erhitzen in die stabile übergeht. Wie schon Hantzsch und Bischoff gefunden haben, ist die hypothetische labile Form der

Bernsteinsäure:  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$  sehr unbeständig. So erhält man

durch Zersetzung des unlöslichen Barytsalzes der Bernsteinsäure mit Schwefelsäure und Ausäthern eine Säure, welche in der Kälte wieder ein leicht lösliches Barytsalz liefert.

Zur Erklärung der beiden Barytsalze der Bernsteinsäure ist auch die Annahme verschiedener Moleculargrößen derselben zulässig.

Die völlig ausgeätherten Mutterlaugen der Fleischsäure wurden fractionirt mit Alkohol gefällt. Aber selbst die letzten Fällungen besaßen fast denselben Stickstoffgehalt wie die Fleischsäure. Ein letzter heller Syrup von 5 g gab in sehr geringen Mengen eine Benzoylverbindung, die identisch mit einer bei der Spaltung der Fleischsäure mit Salzsäure erhaltenen ist.

In der bei der Zersetzung des Carniferrins erhaltenen baryt-alkalischen Lösung waren also nur Fleischsäure, Bernsteinsäure, Paramilchsäure und Spuren von Zersetzungsproducten der Fleischsäure vorhanden.

Hingegen gelang es auf folgende Weise, den stickstofffreien Bestandtheil der Phosphorfleischsäure zu finden.

Carniferrin wurde mit einer Lösung von Natriumcarbonat auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einer halben Stunde wurde filtrirt, der Rückstand von Neuem mit Sodalösung erwärmt und dies 3 bis

4 mal wiederholt. Die vereinigten Filtrate wurden mit Essigsäure neutralisirt, auf dem Wasserbade eingeeengt und mit Barytwasser versetzt. Es entstand ein feiner, schwer filtrirbarer Niederschlag, der centrifugirt und häufig mit 50proc. Alkohol, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt waren, auf der Centrifuge ausgewaschen wurde. Die schliesslich mit absolutem Alkohol und darauf mit Aether ausgewaschene Barytverbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$$\begin{aligned} C &= 25.50 \text{ pCt.}, & H &= 2.88 \text{ pCt.}, & N &= 6.13 \text{ pCt.}, \\ & & Ba &= 35.48 \text{ pCt.}, & P &= 1.35 \text{ pCt.} \end{aligned}$$

Das Verhältniss von C:N war also 4.15, mit demjenigen im Carniferrin 4.2 sehr gut übereinstimmend.

Wurde diese Barytverbindung tagelang auf dem Wasserbade mit stark verdünnter Essigsäure erhitzt, so ging der grösste Theil in Lösung, während ein kleiner Theil sich zu einer dunklen unlöslichen Masse zusammenballte, welche bei der Analyse ergab für N = 6.05 pCt., P = 1.05 pCt., Ba = 35.69 pCt.

Es hatte sich also jedenfalls eine höhermoleculare Verbindung von derselben Zusammensetzung gebildet.

Durch Behandlung mit Barythydrat wurde ferner Fleischsäure gewonnen, welche durch Reactionen und ihr Silbersalz nachgewiesen wurde<sup>1)</sup>.

Die die Barytverbindung bildende Substanz ist als Phosphorfleischsäure anzusehen, aus welcher theilweise der Phosphor durch die Einwirkung des Natriumcarbonates abgespalten ist.

Aus 9 g dieser Barytverbindung wurde durch halbstündiges Kochen mit Barytwasser 0.135 g Paramilchsäure abgespalten. Ferner lieferte dieselbe (5 g) beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure 0.72 g (auf Milchsäure berechnete) ätherlösliche Säure, welche nicht die Reactionen der Lävulinsäure zeigte, ferner einen Zucker, der Fehling'sche Lösung stark reducirte, ein Osazon, eine Benzoylverbindung bildete und die Furfuolreaction gab. Letztere lieferte auch die Barytverbindung selbst.

Die genaue Bestimmung dieses Zuckers wird mir erst möglich sein, wenn ich grössere Mengen der Barytverbindung hergestellt habe.

<sup>1)</sup> Hr. Prof. H. Huppert verweist mich in liebenswürdiger Weise brieflich auf seine Mittheilung in Liebig's Annalen v. J. 1863, aus welcher hervorgeht, dass Schwefelammonium, für sich nicht völlig auf dem Wasserbade eingedampft, die Reactionen der Thioschwefelsäure giebt. In der oben citirten Abhandlung habe ich die Bildung von Thioschwefelsäure aus Schwefelammon bei Gegenwart von Fleischsäure als eine Reaction für diese angeführt unter Hervorhebung, dass nur frisch dargestelltes Schwefelammon zu verwenden sei (S. 412 u. 413 loc. cit.). Ich mache nochmals darauf aufmerksam, dass bei dieser Reaction auf Fleischsäure nur frisches, farbloses, von Polysulfiden freies Schwefelammonium zu benutzen ist.

Thatsache ist, dass die Phosphorfleischsäure in Phosphorsäure, Fleischsäure und ein Kohlehydrat gespalten wird. Sie steht also zu den Nucleinen in naher Beziehung, welche, wie zuerst Kossel nachgewiesen hat, ebenfalls Kohlehydratgruppen enthalten.

Die Phosphorfleischsäure ist dadurch ausgezeichnet, dass sie bei der Einwirkung von Barythydrat bei 50° Antipepton, die Fleischsäure, liefert. Solche nucleinartigen Körper, welche Pepton, nicht Eiweiss enthalten, wird man vortheilhaft von den Nucleinen trennen. Ich möchte für sie den Namen Nucleone vorschlagen und, Kossel's Nomenclatur folgend, eigentliche Nucleone und Paranucleone unterscheiden. Zu letzteren würde die Phosphorfleischsäure, das Muskel-Nucleon, gehören.

Die Entstehung der Paramilchsäure aus dem Muskel-Nucleon durch Hydrolyse erscheint mir sicher. Den einwurfsfreien Nachweis werde ich erst erbringen können, wenn sich nach Darstellung des nöthigen Materials zeigen lässt, dass die Menge der gebildeten Milchsäure von der Dauer und Concentration der Barytlösung abhängig ist. Das Gleiche gilt von der Bernsteinsäure. Nach neueren, bei Salkowski ausgeführten Untersuchungen fehlt diese Säure in den aus frischem Fleisch dargestellten Extracten gänzlich.

Nach halbstündigem Erhitzen der völlig ausgeätherten Lösung von 100 g Fleischextract mit Barythydrat habe ich nach Ansäuern mit Salzsäure durch Ausschütteln mit Aether Paramilchsäure und Bernsteinsäure erhalten.

Die Kenntniss eines neuen Extractivstoffes der Muskeln stellt die für die Physiologie wichtige Frage: Ist dieser Körper ein Nahrungstoff oder Stoffwechselproduct des Muskels, wird er bei der Muskelthätigkeit verbraucht oder gebildet? Eine von mir zur Beantwortung dieser Frage ausgeführte Versuchsreihe hat ergeben, dass die Phosphorfleischsäure, das Muskel-Nucleon, ein Nahrungstoff der Muskeln ist.

Bei Hunden wurden durch Durchschneidung der nervi cruralis und ischiatici die Strecker und Beuger des einen Hinterschenkels gelähmt. Theils wurde die Muskelarbeit durch elektrische Reizung erregt, theils hatten die Thiere nach Verheilung der Wunden einen einstündigen Weg zu machen. In den gleichmässig hergestellten Extracten der müden und nicht angestregten Schenkelmuskeln der frisch getödteten Thiere wurde die Phosphorfleischsäure als Carniferrin nach der von M. Ide ausgearbeiteten Methode bestimmt. In dem Carniferrin wurde zur Controle jedesmal der Stickstoff bestimmt. Ich fand in allen Fällen den Gehalt an Phosphorfleischsäure in den müden Muskeln wesentlich niedriger als in den ruhenden, einmal war das Verhältniss sogar 1 : 3.

Die Thatsache, dass das Muskel-Nucleon bei der Thätigkeit des Muskels verbraucht wird, erklärt die Entstehung der Phosphorsäure bei der Muskelarbeit.

Schon Weyl und Zeitler haben die Vermuthung ausgesprochen, dass die Phosphorsäure vom arbeitenden Muskel aus nucleinartigen Körpern stamme.

Das Muskel-Nucleon ist also ein Energiestoff der Muskeln, der bei der Hydrolyse Kohlehydrat bildet und Fleischsäure. Auch diese wird sicherlich nutzbar gemacht, denn es ist bisher nicht gelungen, dieselbe als solche im Muskel nachzuweisen, sei es, dass sie oxydirt wird und Energie zur Muskelarbeit liefert, sei es, dass sie beim Wachs- thum des Muskels Verwendung findet.

Die ausführliche Mittheilung dieser Untersuchung soll demnächst im Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abth., erfolgen.

Leipzig, Chem. Laborat. des physiolog. Instituts, März 1895.

### 118. Lothar Meyer: Constitution der Fuch sine.

(Eingegangen am 15. März.)

Der im dritten Hefte dieser Berichte S. 215 von Hrn. Hugo Weil ausgesprochene Wunsch, es möge ausser ihm niemand über die Constitution der Farbbasen der Triphenylmethanreihe arbeiten wollen, veranlasst mich zu folgender Mittheilung.

Schon vor mehr als zehn Jahren hat im hiesigen Laboratorium Hr. Dr. Alexander Weigle<sup>1)</sup> die Einwirkung von Salzsäure verschiedener Concentration auf Fuchsin photometrisch untersucht und die drei dabei entstehenden Stoffe: blaurothes Fuchsin, farblose Verbindung und gelbrothes saures Salz quantitativ bestimmt. Diese Untersuchung wurde fortgesetzt von den Herren Dr. Richard Theurer<sup>2)</sup> und Dr. Conrad Haacke<sup>3)</sup>, welche eine ganze Reihe von alkylirten Fuchsinen, die wir der Güte der Badischen Anilin- und Sodafabrik verdanken, in gleicher Weise spectro-photometrisch quantitativ untersuchten.

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss. Tübingen 1890; Zeitschr. f. physikal. Chemie 1893, 11, 227 und 426. Diese Arbeit wurde schon im Anfange der achtziger Jahre ausgeführt.

<sup>2)</sup> Inaug.-Diss. Tübingen 1893.

<sup>3)</sup> Inaug.-Diss. Tübingen 1894. Da beide Arbeiten nahe zusammengehören, der Druck der letzteren aber sich durch äussere Umstände verzögerte, haben wir über die Ergebnisse beider Untersuchungen noch nicht in Zeitschriften berichtet.

Ich habe schon in einem Nachtrage<sup>1)</sup> zu der Weigle'schen Arbeit darauf aufmerksam gemacht, dass die Ergebnisse der Versuche sich einfacher nach der von Rosenstiehl vertretenen Ansicht von der Constitution der Fuchsin als nach der ursprünglichen oder der abgeänderten von E. und O. Fischer vertheidigten erklären lassen. Bekanntlich nahmen die letztgenannten Forscher im Fuchsin früher eine Bindung des centralen Kohlenstoffatoms mit einem der Stickstoffatome, später aber, der veränderten Ansicht über die Chinone entsprechend, eine Doppelbindung zwischen dem centralen Kohlenstoffatome und demjenigen Kohlenstoffatome des eines Benzolkernes an, welches zum Stickstoffe in *p*-Stellung steht. Dem entsprechend soll auch dieses Stickstoffatom 1 Wasserstoffatom verloren haben und doppelt an ein Kohlenstoffatom gebunden sein.

Viel einfacher als diese Vorstellung, mit der ich mich nie habe befreunden können, ist die von Rosenstiehl vertretene, nach welcher das Fuchsin den Chlorwasserstoffester des tertiären Alkohols Rosanilin darstellt. Ich habe schon am angeführten Orte dargelegt, dass unsere Versuche sich sehr einfach nach dieser Rosenstiehl'schen Auffassung deuten lassen.

Löst man irgend ein Fuchsin oder Rosanilin in starker wässriger oder wässrig-alkoholischer Salzsäure, so erhält man bekanntlich das gelbrothe saure Salz, welches nach Rosenstiehl vier Atome Chlor enthält. Die optische Untersuchung ergiebt, dass innerhalb gewisser Grenzen der Concentration alles Fuchsin nur in Form dieser sauren Verbindung vorhanden ist. Verringert man aber die Concentration der Salzsäure, so weist das Photometer eine bedeutende Abnahme des gefärbten Stoffes nach, die bis zur völligen Farblosigkeit der Lösung gehen kann, wenn man den Gehalt derselben an Farbstoff richtig gewählt hat. Erst wenn die Farbe des sauren Salzes sehr stark geschwächt ist, tritt bei weiterer Verminderung der Salzsäure die des Fuchsins auf, aber zunächst in so geringer Intensität, dass sie nur wenigen Procenten des in der Lösung enthaltenen Rosanilins entspricht. Nur bei grosser Verdünnung der Salzsäure ist der Farbstoff quantitativ als Fuchsin in Lösung. Wir haben also drei Zustände des Farbstoffes:

1. saures Salz bei Ueberschuss von Salzsäure,
2. farblose Verbindung bei weniger Salzsäure.
3. Fuchsin bei sehr wenig Salzsäure.

Der Uebergang aus einem dieser Zustände in den anderen ist nach der von Rosenstiehl angenommenen Constitution des Fuchsins leicht verständlich.

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 426.

Das saure Salz ist das salzsaure Salz des Triamidotriphenylmethanchlorids, also:



Dasselbe wird, wie alle Chloride tertiärer Alkohole, durch Wasser, besonders bei Gegenwart von Salzsäure verseift, indem sich Salzsäure bildet und das Chlor des centralen Kohlenstoffatoms durch Hydroxyl ersetzt wird. Ob dabei auch die mit den Amidogruppen verbundenen drei Aequivalente Salzsäure abgespalten werden oder nicht, ob also Triamidotriphenylcarbinol oder dessen Salz entsteht, ist zunächst fraglich, doch ist letzteres wahrscheinlicher, da die farblose Verbindung neben einer ziemlich bedeutenden Menge von Salzsäure bestehen kann. Bei sehr grosser Verdünnung werden aber diese drei Aequivalente Salzsäure ohne Zweifel abgespalten und dadurch scheint das Carbinol geneigter zu werden, wiederum in sein Chlorid überzugehen. Demnach wären die drei Verbindungen:

1.  $(\text{HCINH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3 : \text{C} \cdot \text{Cl}$  gelbroth,
2.  $(\text{HCINH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3 : \text{C} \cdot \text{OH}$  farblos,
3.  $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3 : \text{C} \cdot \text{Cl}$  blauröth.

Wenn auch diese Formeln einfacher erscheinen als alle, die man auf Grundlage der Fischer'schen Ansicht aufstellen könnte, so bleiben doch noch etliche Schwierigkeiten und Zweifel, die zu Versuchen zu ihrer Lösung anregen mussten. Ich habe daher schon vor zwei Jahren<sup>1)</sup> die Frage aufgeworfen, ob denn im Rosanilin wirklich eine Hydroxylgruppe angenommen werden muss, eine Frage, deren Beantwortung jetzt auch Hr. Weil sich zur Aufgabe gemacht hat. Selbstverständlich habe ich keine Veranlassung, die hier zu deren Lösung unternommenen Arbeiten zu unterbrechen; ich habe aber auch durchaus nichts dagegen einzuwenden, dass sie von verschiedenen Seiten in Angriff genommen wird, was der Sache nur förderlich sein kann. Um aber eine möglichst zweckmässige Arbeitstheilung zu ermöglichen, will ich hier die Richtungen unserer Untersuchungen angeben.

Zur Prüfung der von Rosenstiehl und V. v. Richter ausgesprochenen Ansicht, dass die Farbstoffnatur der Abkömmlinge der phenylirten Methane durch einen Gegensatz der mit dem centralen Kohlenstoffatome verbundenen und der in den Benzolkernen enthaltenen Atomgruppen in der Art bedingt werde, dass die eine positiver, die andere negativer Natur sein müsse, hat es Hr. Theodor Mauz aus Esslingen unternommen, Abkömmlinge des Triphenylcarbinols darzustellen, welche dieser Bedingung genügen, aber keinen Hydroxylwasserstoff mehr enthalten. Zu diesem Zwecke wurde aus Triphenylbrommethan und Alkoholaten eine grössere Reihe von sehr schön

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. 1893, 11, 428.

krystallisirenden Aethern gewonnen, deren krystallographische Untersuchung Hr. Dr. E. Wülfing freundlichst übernommen hat. Diese Ester zu nitriren gelang nicht, da sie durch starke Salpetersäure gespalten werden zu unverändertem Carbinol und Alkohol. Wir sind dann von den Nitrotriphenylmethanen ausgegangen, von denen wir einige noch nicht beschriebene, u. a. ein sechsfach nitriertes erhalten haben. Diese Stoffe haben die von V. v. Richter<sup>1)</sup> betonte Eigenschaft, mit Alkalien prachtvoll blaue oder violette Verbindungen zu bilden, die in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol, Chloroform und anderen Flüssigkeiten mit sehr intensiver Farbe löslich sind, durch Säuren aber unter Abscheidung des unveränderten Nitrotriphenylmethans entfärbt werden.

Diese Nitroverbindungen glatt in die entsprechenden Bromide überzuführen, ist uns bis jetzt nicht gelungen. Brom und Eisenchlorid in essigsaurer Lösung wirken bei erhöhter Temperatur sehr kräftig ein und liefern ebenfalls blaue und rothe Farbstoffe, welche entgegengesetzt jenen Alkaliverbindungen gegen Säuren beständig sind, dagegen von Alkalien entfärbt werden. Es scheint aber hier der Bromwasserstoff die Nitrogruppen ganz oder theilweise reducirt zu haben, was noch zu untersuchen ist.

Ausser der Untersuchung in dieser Richtung ist noch eine andere hier begonnen worden, welche die von A. Miolati<sup>2)</sup> bestimmte elektrolytische Leitungsfähigkeit mit der colorimetrischen Untersuchung der Fuchsinlösungen in Beziehung bringen soll, in der Art, dass einerseits das in der Lösung unverändert vorhandene Fuchsin mit dem Photometer und andererseits durch die Leitungsfähigkeit die etwa gebildete Salzsäure bestimmt werden soll.

Ich glaube, dass in diesen beiden Richtungen unternommene Arbeiten mit denen des Hrn. Weil kaum collidiren werden.

Tübingen, 13. März 1895.

#### 114. Th. Curtius: Notiz über Säurehydrazide und Azide.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 2. März.)

Der Zweck dieser wenigen Zeilen ist die Bitte an die Fachgenossen, mir das Arbeiten mit den von mir entdeckten Säurehydraziden und Aziden noch eine Zeitlang ungestört zu überlassen, wenigstens so lange, bis zwölf ausführliche Abhandlungen über diese Körper, welche bereits seit dem Sommer vorigen Jahres der Reduction des

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2478.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1788.

Journals für praktische Chemie zugestellt wurden, aber selbstverständlich nur nach und nach zur Publication gelangen können, erschienen sind<sup>1)</sup>.

Ich werde zur Wiederholung dieser Bitte veranlasst durch die Arbeiten des Hrn. Heinrich Wolff über die Einwirkung von Säurehydraziden auf Zucker<sup>2)</sup>, obwohl ich bereits im September vorigen Jahres mittheilte, dass über dieselben Condensationen im hiesigen Institute Untersuchungen im Gange seien<sup>3)</sup>. Ich möchte zu der Arbeit des Hrn. Wolff zwei Bemerkungen machen:

I. Hr. Dr. Radenhausen, welcher auf Veranlassung von Prof. Herzfeld die erste Verbindung eines Säurehydrazids mit einem Zucker, ein Arabinose-Nitrobenzhydrazid, dargestellt hat, ist mein langjähriger Schüler und Privatassistent gewesen. Mit ihm habe ich alle, auch entfernter liegende Fragen als die vorstehenden, betreffend die Reactionen der Säurehydrazide, ausführlich besprochen; namentlich aber die Verwendung der Nitrobenzhydrazide, um empfindliche Aldehyde oder Ketone in unlösliche, gut krystallisirte Condensationsproducte zu verwandeln, z. B. in Fällen, in denen Phenylhydrazin schmierige, Benzhydrazid zu wenig schwerlösliche Producte ergibt<sup>4)</sup>.

II. Das Benzhydrazid ist nicht zuerst von G. Struve, sondern von mir gelegentlich der Entdeckung des Stickstoffwasserstoffs 1890 dargestellt und ausführlich beschrieben worden<sup>5)</sup>.

#### 115. O. Kühling: Ueber den Ersatz der Isodiazogruppe durch cyclische Reste.

(Eingog. am 14. März.)

Hrn. Bamberger's Publication im letzten Heft dieser Berichte (S. 403) veranlasst mich, meine weiteren Resultate beim Studium der Einwirkung von cyclischen Verbindungen auf das von Schraube und Schmidt entdeckte *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium zu veröffentlichen.

In meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand (diese Berichte 28, 41) habe ich die Bildung von Diphenylderivaten aus *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden beschrieben und als Zwischenproducte der Reaction Acylderivate des tautomeren normalen Nitrodiazobenzols angenommen. Hr. Bamberger scheint diese Annahme für überflüssig oder falsch

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 50, 275—310; 51, 165—196; 51, 353—390.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 160. <sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 50, 283 Anm.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 50, 283. <sup>5)</sup> Diese Berichte 23, 3028.

zu halten, weil er beobachtet hat, dass auch freie Isodiazohydrate mit Benzol etc. Diphenylderivate liefern. Nach meiner Ansicht ist die Bildung eines Acylderivates beim Zusammenwirken von staubtrocknem *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium, getrocknetem Benzol und einem Säurechlorid in der That zweifellos und der Rückschluss auf die Reaction der Natriumverbindung in der tautomeren Form  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{ONa}$  ergibt sich einfach aus der weiteren Umsetzung mit den Kohlenwasserstoffen unter Stickstoff-Abscheidung, welche bei intermediärer Bildung der Acylverbindungen  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{R})\text{NO}$  nach O. Fischer's Versuchen schlechterdings unerklärlich wäre. Uebrigens habe auch ich beobachtet, dass die Reaction nicht nur bei Anwendung von Säurechloriden, sondern auch unter anderen Bedingungen, beispielsweise bei Anwendung von wasserfreien organischen Säuren verläuft; glaube jedoch, dass auch in diesem Fall und ebenso bei den Bamberger'schen Versuchen der Umsetzung mit der zweiten Componente stets eine Umlagerung in die tautomere normale Diazoverbindung vorangeht.

Was die experimentellen Ergebnisse meiner weiteren Untersuchungen betrifft, so habe ich bisher nachgewiesen, dass der Diazostickstoff auch durch die Reste des Benzaldehyds, Acetophenons, Benzoësäureesters, Phenetols, Benzylalkohols und des Pyridins ersetzt werden kann. Ich beabsichtige, die Reaction auch weiterhin auf geeignete cyclische Verbindungen auszudehnen.

Die Umsetzung habe ich im Allgemeinen in der Weise ausgeführt, dass die scharf getrocknete und feïn gepulverte Natriumverbindung mit einem grossen Ueberschuss der an Stelle des Diazorestes einzuführenden Verbindung übergossen und in das Gemenge unter gutem Abkühlen Acetylchlorid, oder wo es ohne Erstarren des Gemischs möglich war, Eisessig eingetragen wurde. Nach beendeter Reaction, die übrigens in wenigen Minuten verläuft, wurde der Ueberschuss der zweiten Componente durch Destillation mit Wasserdampf abgetrieben, das zurückbleibende Condensationsproduct durch Lösen in Benzol und Zusatz von Ligroïn von der Hauptmenge der entstandenen Harze befreit und der Rückstand der Lösung schliesslich in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht. Beim Eingiessen der filtrirten Flüssigkeit in Wasser scheidet sich das Reactionsproduct meist in Krystallen ab.

Die Ausbeuten sind bei den nicht substituirten Verbindungen, Benzol und Pyridin, relativ gut, in den meisten anderen Fällen sehr mangelhaft.

Die Constitution der entstandenen Verbindungen ist nicht definitiv festgestellt. Wahrscheinlich wird, nach analogen Reactionen zu schliessen, der Rest des Diazokörpers in die Parastellung zur substituierenden Gruppe des Benzolkerns und zum Stickstoffatom des

Pyridins treten; doch will ich bemerken, dass das weiterhin als *p*-Nitrooxydiphenyl beschriebene Product mit dem von Schmidt und Schultz beschriebenen *p*-Nitro-*p*-oxydiphenyl im Schmelzpunkt nicht übereinstimmt.

*p*-Nitrophenylbenzaldehyd,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ .

Entsteht in der oben beschriebenen Weise aus *p*-Nitrophenyl-nitrosaminnatrium, Benzaldehyd und Acetylchlorid. Das Reactionsproduct scheidet sich beim Eingiessen der mit Thierkohle gereinigten alkoholischen Lösung in Wasser in mikrokristallinischen Blättchen ab.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und heissem Alkohol, fast unlöslich in Ligroin, sie schmilzt unscharf zwischen 115—120°. Beim anhaltenden Schütteln der ätherischen Lösung mit sauremschwefligsaurem Natrium scheidet sich eine krystallinische Bisulfitverbindung ab. Zur Darstellung eines Oxims reichte die geringe erhaltene Menge nicht aus.

Analyse: Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ .

Procente: N 6.17.

Gef. » » 6.56.

*p*-Nitrophenylacetophenon,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

Entsteht in gleicher Weise aus der Isodiazoverbindung, Acetophenon und Acetylchlorid. Das aus der wässrig-alkoholischen Lösung in etwas besserer Ausbeute als beim Benzaldehyd krystallisierende Product bildet nach nochmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol hellgelbe feine Nadeln, welche unscharf bei 90—94° schmelzen. Dieselben sind in Wasser unlöslich, nicht gerade schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol, sehr schwer löslich in Ligroin. Ein Oxim wurde auch beim mehrstündigen Kochen mit Hydroxylaminlösung nicht erhalten.

Analyse: Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

Procente: N 5.81.

Gef. » » 5.94.

*p*-Nitrophenylbenzoë Säure,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Der Ester dieser Säure entsteht beim Behandeln eines Gemenges von *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium und Benzoë Säureäthylester mit Acetylchlorid oder Eisessig. Er konnte nicht in krystallinischem Zustand erhalten werden und wurde deshalb durch kurzes Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Die wässrige Lösung des Verseifungsproductes scheidet beim Ansäuern eine braune amorphe Masse ab. Zur Reinigung wird dieselbe mit stark verdünntem Alkohol ausgekocht, und die aus der Lösung beim Erkalten abgeschiedene Säure aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt, aus dem sie in röthlich-gelb gefärbten Nadeln erhalten wird. Dieselben sind in Folge der starken

Neigung der Säure in höheren Temperaturen Kohlensäure abzuspalten, noch nicht rein. Sie werden deshalb durch kohlensaures Natron von nicht sauren Beimengungen befreit, und in benzolischer Lösung bis zum Verschwinden des braunen Farbentons mit Ligroin versetzt. Der Rückstand dieser Lösung (der event. nochmals in absolut ätherischer Lösung mit Ligroin behandelt wird) krystallisiert aus heissem Benzol in Form eines gelblich-weißen mikrokrystallinischen Pulvers, welches, rasch erhitzt, bei 189° schmilzt. Der Analyse nach enthält auch diese Substanz exsiccator trocken etwas durch Kohlensäure-Abspaltung entstandenes Nitrodiphenyl.

Analyse: Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .  
Procente: N 5.79.

Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .  
Procente: N 7.03.  
Gef. » » 6.22.

Beim Trocknen bei 100° wird ebenfalls Kohlensäure abgespalten; die Verbindung verliert bei dieser Temperatur fortgesetzt an Gewicht und enthält nach 4stündigem Erhitzen 6.44 pCt. Stickstoff.

Die Säure ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Wasser und in kaltem Benzol, leicht in heissem Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Aether. In ätzenden und kohlensauren Alkalien und in Ammoniak löst sie sich mit gelber Farbe. Die Lösung wird von Silbernitrat, Kupfersulfat, Chlorbaryum und Chlorcalcium nicht gefällt.

*p*-Nitroxidiphenyl,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ .

Der Aethyläther dieses Phenols entsteht beim Behandeln eines Gemenges von *p*-Nitrophenylnitrosaminium und Phenetol mit Acetylchlorid. Er krystallisierte nicht direct und wurde deshalb durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° verseift. Das Verseifungsproduct wird in Natronlauge gelöst und die filtrirte Lösung mit Salzsäure versetzt. Sie trübt sich stark und scheidet im Verlauf einiger Stunden das Phenol in Nadeln ab. Zur Reinigung wird die benzolische Lösung desselben mit Ligroin behandelt und der Rückstand der filtrirten Lösung nochmals aus verdünntem Alkohol (unter Zusatz von Thierkohle) umkrystallisiert. Man erhält so hellgelbe feine Nadeln vom Schmp. 120° (Schmidt und Schultz geben für *p*-Nitro-*p*-oxydiphenyl den Schmp. 170° an [Ann. d. Chem. 207, 347]).

Analyse: Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ .  
Procente: N 6.51.  
Gef. » » 6.59.

Das Phenol löst sich schwer in Wasser, leicht in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether, von Ligroin wird es nicht aufgenommen. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt.

*p*-Nitrophenylbenzylalkohol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ .

Die Verbindung entsteht beim Behandeln eines Gemenges von *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium und Benzylalkohol mit Eisessig oder Acetylchlorid. Zur Verseifung des etwa entstandenen Esters wird das in Benzol-Ligroinlösung von der Hauptmenge der harzigen Beimengungen befreite Product kurze Zeit mit alkoholischem Kali gekocht und die beim Eintragen in viel Wasser abgeschiedene bräunliche Verbindung durch Kochen mit Alkohol und Thierkohle gereinigt. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich bei Wasserzusatz das Diphenylderivat in weissen Krystallen ab, welche man aus siedender Benzol-Ligroinlösung in feinen, centrisch vereinigten Nadeln erhält. Die Verbindung schmilzt bei 121–122°.

Analys: Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ .

Procente: N 6.11.

Gef. » » 6.26.

*p*-Nitrophenylbenzylalkohol ist sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin, löst sich leicht in Alkohol und Benzol und sehr leicht in Aether.

*p*-Nitrophenylpyridin,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ .

Entsteht beim Behandeln eines Gemenges der Isodiazoverbindung und von Pyridin mit überschüssigem Eisessig und etwas Acetylchlorid. Beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in viel Wasser scheidet sich eine braune feste Masse ab. Dieselbe löst sich zum Theil in Benzol und die von festen Harzen abfiltrirte benzolische Lösung hinterlässt beim Abdestilliren einen krystallinisch erstarrenden Rückstand. Zur weiteren Reinigung wird derselbe in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht, die aus dieser Lösung erhaltenen gelblichen Krystalle in benzolischer Lösung mit Ligroin behandelt und schliesslich aus wenig siedendem Benzol umkrystallisirt. Man erhält so gelbe compacte Krystallaggregate, welche aus mikroskopischen Nadeln bestehen. Die Verbindung schmilzt unscharf bei 117°, beginnt aber schon bei 109° zusammenzusintern.

Analys: Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ .

Procente: N 14.00.

Gef. » » 14.02.

Der neue Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Benzol, leicht löslich in Aether, unlöslich in Ligroin. Die Verbindung besitzt schwach basische Eigenschaften; sie löst sich in verdünnten Mineralsäuren zu Salzen, von denen das Chlorhydrat beim Eindampfen unter Abscheidung der Base Zersetzung erleidet, während das Sulfat beständig ist.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

**116. George F. Jaubert: Zur Berichtigung.**

(Eingegangen am 6. März.)

In meiner Abhandlung: »Beiträge zur Constitution der Safranine«, welche im letzten Hefte dieser Berichte erschienen ist, steht irrthümlicherweise auf Seite 275 statt Aposafrania das Wort Azosafranin. — Unter Safranid verstehe ich das Aposafranin von O. Fischer und Hepp, welches durch Katalamirung des Phenosafranins entsteht.

## Sitzung vom 25. März 1895.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Redacteur macht darauf aufmerksam, dass bei eingeschriebenen Zusendungen von Manuscripten an die »Berichte« auf dem Wege der Kaiserlichen Packetpost wiederholt unliebsame Verzögerungen eingetreten seien, weil die Bestellung eingeschriebener Packete nur selten während der Geschäftsstunden der Redaction erfolge. Es sei daher im Interesse der Herren Mitarbeiter, der Redaction Manuscripte nur in Form eingeschriebener Briefe zu übersenden. Mit der Kaiserlichen Briefpost habe die Redaction Vereinbarungen getroffen, welche die umgehende Bestellung der anlangenden eingeschriebenen Manuscripte gewährleisten.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Ellery, E., Heidelberg;  
Ghizo, Prof. Dr. A., Modico;  
Wade, John, London;  
Lander, G. Druce, Aberdeen;  
Cantalupo, Dr. Alessandro, Turin;  
Schrader, Georges M. J., Berlin;  
Kriebel, Felix, Dresden;  
Alefeld, Friedrich, } Darmstadt;  
Stamm, Rudolf, }  
Brown, W. C., Cambridge;  
Bauer, E., }  
Küntzel, F., } München;  
Wallerstein, M., }  
Emmerling, Dr. O., Berlin;  
Wiede, F., } München;  
Fischbein, R., }  
Mc Crae, John, Heidelberg;  
Sieker, F. A., New York;  
Salomon, A., Berlin;  
Mangold, Dr. C., Wien;  
Vogel, Dr. O., Charlottenburg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

- Moll, Dr. Fritz, W., Regentenstr. 1, Berlin (durch K. Just und A. Buntrock);  
 Spruck, Willy, Chem. Univers.-Labor., Bonn (durch O. Volz und L. Spruck);  
 Shaw, Hubert G., High School, Toledo Ohio, U. S. A. (durch C. L. Jackson und Th. W. Richards);  
 Danziger, Karl, N., Linienstrasse 109 I, Berlin (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);

Für die Bibliothek sind eingegangen:

754. Miethe, Adolf. Lehrbuch der praktischen Photographie. Heft 1. Halle a. S. 1895.  
 755. Barillot, Ernest. Traité de chimie légale. Paris 1894.

Der Vorsitzende:  
 I. V.  
 H. Landolt.

Der Schriftführer:  
 A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 117. Ossian Aschan: Ueber Camphersäuredianlid.

(Eingegangen am 23. März.)

Eine Notiz des Hrn. Bredt in Heft 4 dieser Berichte (S. 319 Fussnote)<sup>1)</sup> veranlasst mich zu bemerken, dass ich die von ihm angekündigte Bromirung des *d*-Camphersäurechlorids, wie auch die Einwirkung von Anilin auf dasselbe schon vor etwa zwei Jahren studirt

<sup>1)</sup> Die in der citirten Mittheilung »Ueber Camphoronsäure« von Hrn. Bredt publicirten Beobachtungen, welche die bromirte Anhydrocamphoronsäure sowie deren Umsetzungsproducte betreffen, bestätigen die von mir früher (diese Berichte 28, 20) über das gleiche Thema geäusserte Ansicht über den Parallelismus, welcher zwischen jener resp. einigen daraus erhaltenen Verbindungen und dem Bromcamphersäureanhydrid resp. dessen Derivaten besteht. Da seit der Einlieferung dieser Mittheilung schon 2½ Monate vergangen sind, habe ich natürlich weitere Erfahrungen auf demselben Gebiete gesammelt, die sich mit denen von Hrn. Bredt fast vollständig decken, z. B. was die Beziehungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxycamphoronsäure zu einander und die Auffassung ihrer Constitution betrifft.

habe. Jene Reaction wandte ich, wie aus zwei früheren Publicationen<sup>1)</sup> hervorgeht, bei der Ausarbeitung einer rationellen Darstellungsmethode des gewöhnlichen Bromcamphersäureanhydride an. Letztere führte zu dem bisher unbekanntem Camphersäuredianilid, worüber ich in einer ausführlichen Abhandlung, welche meine Beobachtungen betreffs verschiedener Verbindungen der Camphersäurereihe enthalten soll, zu berichten beabsichtige. Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Dianilids mag nunmehr Folgendes mitgetheilt werden.

Wenn zu einer ätherischen Lösung des *d*-Camphersäurechlorids etwas mehr als die berechnete Menge (2 Mol.) von in wenig Aether aufgelöstem Anilin unter Kühlung zugegeben wird, so entsteht ein Krystallbrei, woraus Wasser das Anilinchlorhydrat auflöst. Die ätherische Lösung lässt innerhalb einiger Tage das schwer lösliche *d*-Camphersäuredianilid,  $C_8H_{11}(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ , fast vollständig auskrystallisiren. Der Körper ist in den meisten Solventien sehr schwierig löslich. Aus kochendem Eisessig erhält man ihn rein in asbestähnlichen feinen Nadeln, die bei  $226^\circ$  schmelzen; die Analyse bestätigte die oben angegebene Zusammensetzung. Die ursprüngliche ätherische Mutterlauge enthält leicht lösliche Nebenproducte.

Aus den übrigen Camphersäuren wurden die Dianilide in ähnlicher Weise dargestellt. Die Verbindung aus *l*-Camphersäure schmilzt ebenfalls bei  $226^\circ$  und ist ihrem optischen Antipoden durchaus ähnlich. Die Dianilide der beiden optisch isomeren Isocamphersäuren schmelzen niedriger (bei  $201^\circ$ ) und sind in Alkohol resp. Eisessig viel leichter löslich. Weiteres, besonders über die beobachteten Racemationserscheinungen, wird in der ausführlichen Abhandlung mitgetheilt.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

118. P. Jannasch und M. Weiler: Ueber die Oxydationsproducte des Isodurols.

II. Mittheilung.<sup>2)</sup>

(Eingegangen am 21. März.)

Die zweibasischen Säuren.

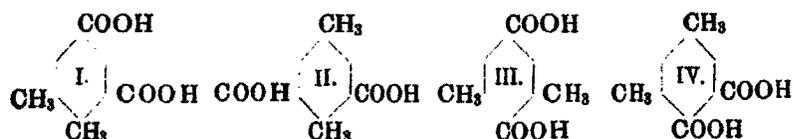
Die Darstellung isomerer Trimethylbenzoesäuren, worüber wir früher berichteten, erfolgte durch Oxydation des Isodurols mit verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr und die Trennung der hierbei entstehenden drei einbasischen Säuren von den homologen Carboxylderivaten durch Destillation im Dampfströme. Der nicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1639; 27, 3504.

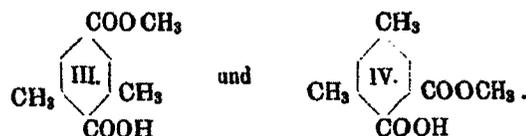
<sup>2)</sup> cf. I. Mittheilung, diese Berichte 27, 3443.

mit den Wasserdämpfen übergelende Säureantheil wurde nun abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, durch Zinn und Salzsäure reducirt, zur weiteren Reinigung mit Doppelspath gekocht und aus der filtrirten Kalksalzlösung wieder mit Salzsäure gefällt. Die so gewonnene Säuremenge war noch schwach bräunlich gefärbt. In Ligroin oder Benzol erwies sich das Präparat als schwer, in Alkohol hingegen als leicht löslich. Aber alle diese Lösungsmittel oder Gemische derselben konnten nicht zu einer Trennung benutzt werden. Aus Aceton endlich, worin sich die Säure leicht löste, schied sie sich nach dem Zusatz von Wasser bis zur Trübung und Erhitzen bis zur Wiederlösung beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit krystallisirt aus, besass indessen einen in weiten Grenzen liegenden Schmelzpunkt. Auch das Baryt-, Kalk- und Ammonsalz waren vollständig ungeeignet, das vorliegende complicirte Säuregemisch zu trennen. Als wir bereits die Möglichkeit einer Trennung desselben bezweifelten, führte uns auch hier wie früher bei den einbasischen Säuren<sup>1)</sup> die Esterificationsmethode von V. Meyer zum Ziele.

Theoretisch denkbar sind die folgenden vier Dicarbonsäuren:



von denen die beiden ersten neutrale, die beiden letzten aber saure Ester bilden mussten:



Die vereinigten ersten und desgleichen letzten Krystallisationen der Säure aus wässrigem Aceton wurden gesondert esterificirt. Die ersten Krystallisationen lieferten, bis auf kleinere Antheile nicht oder nur theilweise esterificirbarer Säure, ausschliesslich einen angenehm aromatisch riechenden Ester, der in Kältemischungen nicht erstarrte und bei hoher Temperatur unter geringer Zersetzung destillirte. Die letzten Krystallisationen aus Acetonwasser ergaben ihrerseits zur Hälfte denselben Ester, zur Hälfte jedoch eine nicht, resp. nur theilweise esterificirbare Säure, welche bereits beim Einleiten des Salzsäuregases ausfiel und dieses Verhalten auch bei der Wiederholung der Operation zeigte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3445.

## 1. Die vollständig esterificirbare Säure.

Die aus dem neutralen Ester isolirte Säure krystallisirte aus wässrigem Aceton in Aggregaten von gelblich gefärbten Nadeln. Beim langsamen Erhitzen dieses Productes im Schmelzröhrchen liess sich das Folgende beobachten: Ein über 300° hinaus liegender Schmelzpunkt, theilweises Sublimiren, Bräunung und Krystalle. Der unsublimirte Theil bestand aus schönen, grossen Prismen, das Sublimat aus weissen Prismen vom Schmelzpunkte 330° und einer gleichförmigen Masse von ganz unregelmässigem Schmelzpunkt (230—280°). Damit wurden wir veranlasst, alle erhaltene Säure in einer kleinen Retorte bis gerade zum Schmelzen zu erhitzen (Paraffinbad) und zwar 10 bis 15 Minuten auf 325—335°. Im Retortenhalse befanden sich alsdann 1 cm lange dünne Nadeln, welche bei 212° schmolzen und aus  $\alpha$ -Isodurylsäure bestanden, und ausserdem eine zusammenhängende krystallisirende Masse vom Schmelzpunkte 190—270°, allem Anschein nach ein Gemisch von zweibasischer Säure mit  $\alpha$ -Isodurylsäure. In der oberen Hälfte der Retortenkugel sah man weiter schöne sechsseitige Prismen vom Schmelzpunkte 334°, aus welcher letzteren sich auch der nicht sublimirte Rückstand hauptsächlich zusammensetzte, nur theilweise geschwärzt durch geringe Mengen von Zersetzungsproducten.

Bei einer geschickten Behandlung dieser nicht verflüchtigten Portion mit ganz wenig kaltem Aceton gingen die vorhandenen Verunreinigungen in Lösung und dicke weisse Säurekrystalle blieben jetzt rein zurück. Ihr Schmelzpunkt lag genau bei 335.5°. Die Basicität der vorliegenden Säure wurde durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator festgestellt: 0.1898 g Säure brauchten zur Sättigung 18.4 ccm  $\frac{1}{10}$  Natronlauge. Da das Moleculargewicht einer Dimethylisophthalsäure = 193.54 ist, so neutralisirt 1 ccm  $\frac{1}{10}$  Natron = 0.009677 g derselben, was für die obige Quantität =  $\frac{0.009677 \cdot 18.4}{0.1898} 100 = 93.8$  pCt. ergibt, ein Resultat von genügender Sicherheit in Anbetracht des um mehr als 40 pCt. niedrigeren Factors der entsprechenden einbasischen Säure. Das Kalksalz der Dimethylisophthalsäure ist in Wasser äusserst leicht löslich; 0.3 g desselben brauchen 2 ccm Wasser zur Auflösung. Es bildet deutliche, kleine, glänzende Nadeln. 0.2625 g lufttrockenes Salz gaben = 0.0497 g CaO = 18.93 pCt., was der Formel  $C_{10}O_4H_8Ca + 3\frac{1}{2}H_2O = 19.05$  pCt. CaO entspricht. Die freie Säure selbst krystallisirte aus Aceton in kleinen doppelt brechenden Prismen vom constanten Schmelzpunkt 334.5—335.5°. Sie sublimirte beim Schmelzen in grossen sechsseitigen Prismen mit gut ausgebildeten End- und Seitenflächen.

## 2. Die bei der Esterification von Kali aufgenommene Säure.

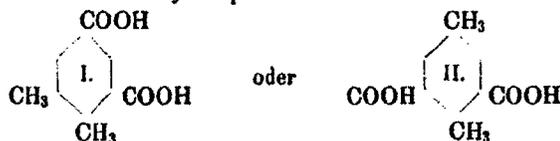
Das mit Kali aufgenommene und mit Salzsäure in der Hitze gefällte Product wurde in Aceton gelöst, dann durch Chlorcalciumlösung und überschüssiges Ammoniak das Calciumsalz gefällt und dieses abfiltrirt, durch welches Verfahren ein Theil der vorhandenen Verunreinigungen der Säure in Lösung zurückblieb. Das so erhaltene Kalksalz lösten wir in Wasser, fällten die Säure wieder heraus u. s. f.

Da dieselbe auch durch Krystallisation aus Aceton nicht rein erhalten werden konnte, wurde sie ganz ebenso wie die erste Isoduridinsäure in einer kleinen Retorte geschmolzen und  $\frac{1}{4}$  Stunde bei dieser Temperatur erhitzt. Das Sublimat bestand aus einer geschmolzenen Masse, wahrscheinlich ein Gemisch von zweibasischer Säure mit kleinen Mengen noch vorhandener Mesitylen-carbonsäure (Schmp.  $152^{\circ}$ ). Aus dem nicht sublimirten Rückstande von compacten Prismen und Zersetzungsproducten gewannen wir die reine zweibasische Säure auf dieselbe Weise wie die vorige. Dieselbe schmolz bei  $296^{\circ}$ , aus dem von ihr dargestellten Kalksalze ausgeschieden constant bei  $297-298^{\circ}$ . In Ligroin, desgleichen in Wasser erwies sie sich als kaum löslich. Aus Aceton, worin sie sich leicht löste, krystallisirte sie in glänzenden, einige Millimeter langen, concentrisch gruppirten, doppelt brechenden Nadeln. Sie sublimirte in wohlcharakterisirten Prismen, zersetzte sich aber geringfügig dabei.  $0.2318$  g derselben brauchten mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Natron titrirt =  $23.7$  ccm Natronlauge, d. i.  $\frac{0.009677 \cdot 23.7}{0.2318} 100 = 98.9$  pCt. Das Kalksalz der Säure bildete hübsche, kleine, doppelt brechende Nadeln, die in Wasser ungemein leicht löslich waren.

Kalkbestimmung.  $0.3112$  g lufttrocknes Salz gaben =  $0.0643$  pCt. CaO =  $20.66$  pCt; die Formel  $C_{10}O_4H_8Ca + 2H_2O$  erfordert =  $20.89$  pCt. CaO.

## 3. Constitution der beiden zweibasischen Säuren.

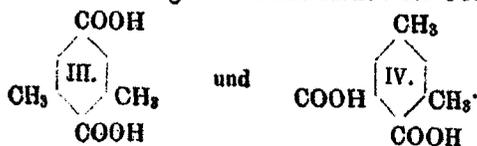
Die bei  $335,5^{\circ}$  schmelzende Säure ist wegen ihrer Esterificirbarkeit als eine Dimethyl-Isophtalsäure von der Constitution:



zu betrachten.

Eine Entscheidung zwischen beiden obigen Formeln durch die Brenzreaction (Zurückführung in die ihnen entsprechenden Xylole) konnten wir vorläufig wegen zu geringen Materials leider nicht ausführen, und kommen wir daher in einer späteren Abhandlung auf

diesen Gegenstand zurück. Für die zweite Säure ergeben sich auf Grund ihrer nicht vollständigen Esterificirbarkeit die Formeln



Da unsere Säure beim Schmelzen kein Anhydrid und ebensowenig mit Resorcin erhitzt eine Fluoresceinreaction lieferte, so kommt ihr wohl die Formel III zu, wonach sie eine Dimethyl-Terephthal-säure wäre. —

Mit den früher dargestellten Dimethyldicarbonsäuren sind weder von Jacobsen<sup>1)</sup>, noch von Bielefeldt und dem Einen von uns<sup>2)</sup> exacte Trennungsversuche unternommen worden, daher können dieselben auch nicht als einheitliche chemische Individuen angesehen werden, sondern sie waren noch Gemische. Ueber die Ergebnisse der weiteren Oxydation unserer beiden zweibasischen Säuren werden wir demnächst berichten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, März 1895.

### 110. Eug. Bamberger und Alfred Kirpal: Nitri rung aliphatischer Basen.

(Eingegangen am 14. März.)

Der Eine von uns hat kürzlich<sup>3)</sup> gezeigt, dass die Nitrate (primärer) aromatischer Basen unter der wasserentziehenden Wirkung des Essigsäureanhydrids in Nitramine (Diazosäuren) übergehen. Die folgenden Versuche zeigen, dass die gleiche Reaction auch in der Fettreihe<sup>4)</sup> ausführbar ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1853.

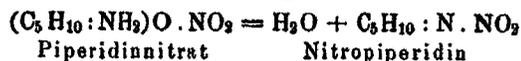
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 198, 380.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 399, Secundäre aromatische Basen wurden der Reaction bisher noch nicht unterzogen.

<sup>4)</sup> Hier ist die directe Darstellung von Nitraminen (durch Anhydrisirung von Nitraten) nicht neu, denn Lachmann und Thiele, diese Berichte 27, 1519, haben z. B. Harnstoffnitrat durch conc. Schwefelsäure in Nitroharnstoff und ferner Urethan mittels der berechneten Menge Salpeter und conc. Schwefelsäure in Nitrourethan verwandelt. Guanidin ist schon vor längerer Zeit direct nitriert worden. Indess dürfte die Anwendung conc. Schwefelsäure häufig nicht zum Ziel führen, da viele Nitramine (abgesehen von allen bisher bekannten aromatischen, auch aliphatische) empfindlich gegen conc. Schwefelsäure sind. Die Anwendung von Essigsäureanhydrid gestattet, Franchimont'sche Nitramine, welche bisher nur indirect zugänglich waren, direct darzustellen und ergänzt insofern die glänzenden Arbeiten des holländischen Forschers.

*Nitropiperidin*  $C_5H_{10}:N.(NO_2)$  aus *Piperidinnitrat*.

Die Reaction verläuft nicht lediglich im Sinne der Gleichung:



denn neben Nitropiperidin bildet sich auch Nitrosopiperidin. Vermuthlich entsteht durch die Massenwirkung des reichlich angewendeten Essigsäureanhydrids Salpetersäureanhydrid oder Salpetersäure, welche in Sauerstoff und Stickstoffdioxyd zerfallen und auf diese Weise nitrosirend wirken. Die Bildung nitrosen Gase ist thatsächlich zu constatiren.

Sorgfältig getrocknetes, fein pulverisirtes Piperidinnitrat (10 g) wurde mit Essigsäureanhydrid (20 g) auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Das Salz geht rasch in Lösung, die Flüssigkeit färbt sich schnell dunkel und entwickelt salpetrige Dämpfe, welche mittels Jodkaliumstärkepapier nachweisbar sind. Bei fortgesetztem Erwärmen wird die Gasentwicklung stürmisch und es tritt starke Selbsterwärmung ein. Um dies zu vermeiden, ist die äussere Wärmezufuhr sofort abzustellen, wenn sich die ersten Gasblasen bemerkbar machen. Nachdem die Lösung etwa eine halbe Stunde sich selbst überlassen ist, wird sie abermals bis zu beginnender Gasentwicklung erwärmt und diese Operation so oft wiederholt, bis bei erneutem Anwärmen keine Reaction mehr sichtbar ist.

Die erkaltete Flüssigkeit wird erst mit Natronlauge, dann mit Soda bis zur alkalischen Reaction versetzt und nach etwa einstündigem Stehen mit Aether extrahirt, welcher das reichlich abgeschiedene, gelbe Oel aufnimmt. Der zur Entfernung geringer Mengen unveränderten Piperidins mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelte und mit Chlorcalcium getrocknete Extract hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers ein Gemisch von Nitroso- und Nitropiperidin<sup>1)</sup>, welches wir nach verschiedenen vergeblichen Versuchen zu trennen vermochten, indem wir durch die eisgekühlte ätherische Lösung so lange einen Strom getrockneten Salzsäuregases leiteten, bis kein Niederschlag mehr hervorgebracht wurde. Wir hatten uns nämlich zuvor überzeugt, dass Nitrosopiperidin unter diesen Umständen fast vollständig als Chlorhydrat gefällt wird, während Nitropiperidin unverändert in der Lösung verbleibt.

Das weisse krystallinische Salz, welches auf diese Weise aus dem Reactionsproduct abgeschieden war, wurde mittels sodahaltigen Wassers zersetzt und das sofort sich absondernde Nitrosopiperidin durch

<sup>1)</sup> Der ätherische Rückstand siedete unter einem Druck von 14 mm zwischen 100 und 117°. Die letzte Fraction ergab einen Stickstoffgehalt von 23,7pCt., während sich für Nitrosopiperidin 24,56, für Nitropiperidin 21,54 berechnen.

Ausäthern etc. . . isolirt. Es siedete scharf bei  $215^{\circ}$  ( $721^{\text{mm}}$ ) — genau übereinstimmend mit einem in üblicher Weise zum Vergleich hergestellten Präparat. Die Analyse ergab:

Ber. für  $C_5H_{10}N \cdot NO$ .

Procente: C 52.63, H 8.77, N 24.56.

Gef. » » 52.40, » 8.89, » 24.60.

Die vom salzsauren Nitrosopiperidin abfiltrirte Lösung wurde, nachdem die gelöste Salzsäure mittels eines Luftstroms entfernt war, mit Sodalösung durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und vom Aether befreit. Das rückständige, gelbe Oel siedete uncorrectirt bei  $235.5^{\circ}$  ( $724^{\text{mm}}$ ); genau ebenso unter Anwendung des gleichen Thermometers ein nach Franchimont's Angaben <sup>1)</sup> aus Piperylharnstoff hergestelltes Präparat von Nitropiperidin. Dass thatsächlich diese Substanz vorlag, zeigte auch die Analyse:

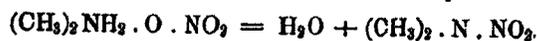
Ber. für  $C_5H_{10}N \cdot NO_2$ .

Procente: C 46.15, H 7.68, N 21.54.

Gef. » » 45.86, » 7.75, » 21.76.

Auch im Uebrigen zeigte unser Reactionsproduct die Eigenschaften des Franchimont'schen Körpers: Flüchtigkeit mit Wasserdampf, nicht unerhebliche Löslichkeit in Wasser und die Fähigkeit, mittels Natriumamalgam in eine, Fehling's Lösung in der Wärme stark reducirende Substanz (wohl Piperylhydrazin) verwandelt zu werden.

*Nitrodimethylamin*  $(CH_3)_2N \cdot NO_2$  aus Dimethylaminnitrat.



10 g Dimethylaminnitrat — sorgsam getrocknet — wurden bei Zimmertemperatur der Einwirkung von 20 g Essigsäureanhydrid unter häufigem Umschütteln überlassen. Das Salz geht allmählich unter Entwicklung geringer Mengen salpetriger Säure in Lösung. Nach der dazu erforderlichen Zeit wird die Flüssigkeit unter Kühlung mit etwas weniger als der nothwendigen Menge Natronlauge und zum Schluss mit Soda neutralisirt. Nach kurzem Stehen entzieht man der Lösung das Dimethylnitramin durch oft wiederholtes Ausäthern. Es hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels in prächtig weissen, centimeterlangen, glänzenden Nadeln, welche in einer öligen (wohl grossentheils aus Nitrosodimethylamin bestehenden) Mutterlauge eingebettet sind. Auf Thon getrocknet und zwei Mal aus Aether umkrystallisirt, zeigen sie den constanten Schmelzpunkt  $57^{\circ}$  — genau übereinstimmend mit den Angaben Franchimont's, welcher dieselbe Substanz auf indirectem Wege dargestellt hat. Nach dem Schüttein

<sup>1)</sup> *Rec. trav. chim.* 8, 299. Der corrigirte Siedepunkt unseres Präparats lag bei  $245^{\circ}$ , welche Zahl auch Franchimont angiebt.

mit Natriumamalgam bekundete die Lösung gegenüber erwärmter Fehling'scher Lösung kräftiges Reductionsvermögen. Das Analysenergebniss war folgendes:

Ber. für  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NO}_2$ .

Procente: C 26.66, H 6.66, N 31.11

Gef. » » 26.64, » 6.75, » 30.76—30.87.

Mit Wasserdampf zeigte sich das Nitramin leicht flüchtig.

Zürich, chem.-analytisch. Laborator. d. eidgenöss. Polytechnicums.

## 120. Eug. Bamberger: Ueber eine Explosion. Zur Warnung.

(Eingegangen am 14. März.)

Meine Herren Assistenten haben das krystallisirte *p*-Nitrodiazobenzolnitrat (seit dem Sommer 1894) wohl Dutzende von Malen dargestellt, die Substanz wiederholt energisch auf dem Thonteller gedrückt und mit dem Hornspatel verrieben, ohne dass je die geringste Explosionserscheinung bemerkbar gewesen wäre. Das Salz ist ausserordentlich viel weniger explosiv<sup>1)</sup> als gewöhnliches Diazobenzolnitrat. Während eine ganz geringe Menge von letzterem beim Erhitzen laut detonirt, verpufft die gleiche geringe Quantität des Nitroderivats nur unter verhältnissmässig schwachem Knall. Wir haben das Salz in Mengen von 30—40 g häufig auf porösen Thontellern ohne alle Vorsicht verrieben.

Leider hat sich kürzlich eine furchtbare Explosion zugetragen, welche mit den bisherigen Erfahrungen kaum vereinbar scheint und deren Ursachen nicht sicher aufgeklärt werden konnten. Hr. F. Goose hatte etwa 20 g des Salzes unter der Anleitung meines Privatassistenten, Hrn. Dr. Meimberg, dargestellt und schaufelte die auf einem glatten Thonteller befindlichen Krystalle — vor seinem Platz herumgehend — ganz lose mit einem glasirten Porzellanspatel um, welcher keine scharfen Ecken oder Kanten hatte — als plötzlich eine Explosion erfolgte unter furchtbarem Knall und verheerendster Wirkung<sup>2)</sup>. Hr. Goose hat — immerhin

<sup>1)</sup> Den stabilisirenden Einfluss einer Nitrogruppe kann man häufig beobachten; so sind z. B. auch *p*-Nitrodiazobenzolimid, *p*-Dinitrodiazoamidobenzol und *p*-Nitrodiazobenzolsäure sehr viel beständiger als ihre Stammsubstanzen. Auch *o*-Nitrodiazobenzolnitrat und *p*-Nitro-*o*-diazotoluolnitrat sind bei weitem nicht so explosiv wie Diazobenzolnitrat.

<sup>2)</sup> Der unglückliche Hr. Goose hat 8 Finger — einige ganz, andere theilweise — verloren. Auch hat das Sehvermögen des linken Auges stark gelitten.

vorsichtig, da er es mit einem Diazosalz zu thun hatte — jedwedes Drücken oder Reiben ängstlich vermieden. Wir haben auch nach dem Unglücksfall das Nitrat wiederholt mit dem Porzellauspattel auf Thon verrieben, ohne dass es explodirt wäre.

Hr. Goose erinnert sich genau, dass sein Präparat schwarze, sandartige Körner<sup>1)</sup> enthielt, welche er zwar grossentheils, aber nicht vollständig durch Auslesen entfernt hatte und welche — wie er glaubt — aus dem zur Kühlung verwendeten Schnee herrührten. Hr. Dr. Meimberg hat in der That durch längeres Verreiben des Salzes mit sandhaltigen Schneerückständen eine Explosion hervorrufen können; merkwürdig bleibt nur, wie Hr. Goose das Unglück bei ganz leichtem, losen Umschaukeln zustossen konnte.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auch vor dem Paranitroisodiazobenzolhydrat warnen. Auch dies ist kürzlich — ohne dass man bisher von einer derartigen Explosibilität etwas ahnte — detonirt, als es in gepulvertem und getrocknetem Zustand zum Zweck der Wägung auf ein Kartenblatt geschüttet wurde. Es erfolgte zwar nur eine Verpuffung unter dumpfem Knall, immerhin wird man gut thun, beim Arbeiten mit diesem Körper die Augen zu schützen.

Zürich, Chem.-analytisches Laborat. des eidgen. Polytechnicums.

121. E. Schunck und L. Marchlewski: Zur Kenntniss der rothen Isomeren des Indigotins und über einige Derivate des Isatins.

(Eingegangen am 9. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. E. Täuber.)

Die Literatur enthält bekanntlich Angaben über drei rothe Isomere des Indigotins, von denen eins als ein natürlicher Begleiter des Indigos auftritt<sup>2)</sup> und die beiden anderen auf künstlichem Wege dargestellt wurden. Das natürliche Product wurde von dem Einen von uns (Schunck) mit dem Namen Indirubin belegt, das von Baeyer<sup>3)</sup> durch Reduction von Isatinchlorid gewonnene Product erhielt den Namen Indipurpurin, während schliesslich der bei der Wechaelwirkung zwischen Isatin und Indoxyl erhaltene Körper ebenfalls als Indirubin<sup>4)</sup> bezeichnet wurde.

<sup>1)</sup> Laut Vorschrift, welche Hr. Goose auch befolgte, wird die filtrirte alkoholische Lösung mit Aether gefällt. Er glaubt, dass er in Folge eines Vorsehens das Diazosalz auf einem Filter gesammelt hat, welches vorher zur Filtration von Schneerückständen benutzt worden war.

<sup>2)</sup> Mem. Manchester literary philosoph. and Society 14, 210.

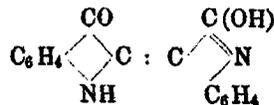
<sup>3)</sup> Diese Berichte 12, 459.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 14, 1745.

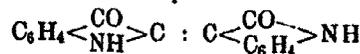
Bereits vor Jahren<sup>1)</sup> hatte der Eine von uns auf die grosse Aehnlichkeit der Reactionen des natürlichen Indirubins und des künstlichen Indipurpurins hingedeutet und beide für höchst wahrscheinlich identisch erklärt. Es lag uns daran, die Identität dieser Körper womöglich exact zu beweisen, wie auch die Beziehung derselben zu dem dritten rothen Körper, dem erwähnten künstlichen Indirubin, festzustellen und so die zur Zeit herrschende Unsicherheit über diesen Gegenstand hinwegzuräumen.

Eine nähere Untersuchung der chemischen, wie physikalischen Eigenschaften führte nun zum Schluss, dass sämtliche 3 Körper identisch sind. Das Ergebnis soll im Nachstehenden besprochen werden und möge bereits hier die Frage nach der Constitution derselben besprochen werden.

Für das aus Indoxyl und Isatin gewonnene Product wurde von Baeyer<sup>2)</sup> die Formel:

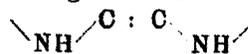


vorgeschlagen, und auch die entsprechende Bilactamformel<sup>3)</sup>:

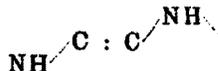


war zu discutiren.

Ausser diesen Formeln konnte schliesslich auch noch an eine sterische, der Indigotinformel entgegengesetzte gedacht werden, indem man beispielsweise dem Indigotin das Schema:



dem Indirubin aber das Schema



zu Grunde legen würde. Die Annahme, der Unterschied zwischen Indigotin und Indirubin wäre nur auf sterische Verhältnisse zurückzuführen, war in der That nicht unwahrscheinlich, besonders auch in Anbetracht des Umstandes, dass es unter gewissen Vorsichtsmaassregeln gelingt, Indirubin in Indigo umzuwandeln und andererseits eine umgekehrte Umwandlung auf Grund des Verhaltens des Indikans nicht ganz unwahrscheinlich ist<sup>4)</sup>. Allein die sterische Erklärungsweise des Unterschieds zwischen Indirubin und Indigotin ist doch unhaltbar und zwar aus folgendem Grunde. Wie O'Neill<sup>5)</sup> zeigte,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 1220.

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> Forrer, diese Berichte 17, 978.

<sup>4)</sup> Mem. Manchester literary and philos. Society 14, 220.

<sup>5)</sup> ebenda 1892.

gelingt es, Indigotin durch den Einfluss von Kaliumpermanganat und Eisessig in einen Körper umzuwandeln, den er Oxyacetindigotin nannte und dem wir, gestützt auf gewisse Gründe, die Constitution



zuertheilen. Die obige Formel besagt, dass Indigotin, in dem Baeyer bekanntlich eine Doppelbindung zwischen den sozusagen aliphatischen beiden Kohlenstoffatomen annimmt, ähnlich wie manche ungesättigte Verbindungen, wie z. B. Maleinsäure und Fumarsäure, oder die von Fittig studirten ungesättigten Säuren, bei der Oxydation in Folge der Sprengung der doppelten Bindung zwei Hydroxylgruppen aufnimmt, welche im Bildungsmomente gleichzeitig acetylirt werden. Wäre nun Indirubin ein sterisches Isomeres des Indigotins in dem oben angedeuteten Sinne, so wäre natürlich zu erwarten, dass Indirubin bei der Behandlung mit Eisessig und Kaliumpermanganat ebenfalls den O'Neill'schen Körper liefern würde. Der Versuch zeigte jedoch, dass Indirubin unter den genannten Bedingungen tiefgreifend zersetzt wird, ohne Oxyacetindigotin zu liefern.

Es bleiben also nur die beiden zuerst erwähnten Formeln zur Discussion übrig. Die erste von ihnen ist unwahrscheinlich, denn Indirubin löst sich nicht in Alkalien und wird durch Essigsäureanhydrid bei Anwesenheit von Natriumacetat nicht acetylirt. Nach der Behandlung desselben mit den genannten Reagenzien kann das Meiste unverändert zurückgewonnen werden und nur ein kleiner Theil verwandelt sich in eine braune, nicht krystallisirbare Substanz, die offenbar nur ein Verharzungsproduct des Indirubins vorstellt.

Die Identität des natürlichen Indirubins mit dem Indipurpurin und dem aus Indoxyl dargestellten Indirubin ergibt sich aus Folgendem:

Alle drei Körper stellen, aus Anilin umkrystallisirt, chokoladenbraune Nadelchen mit schwachem Metallglanz dar. In organischen Solventien lösen sich alle drei Körper mit derselben kirschrothen Farbe auf. Das natürliche Product, wie auch das aus Isatinchlorid dargestellte, lösen sich, wenn nicht absolut rein, mit violetter Farbe auf, und der bläuliche Stich verschwindet mit der Zunahme der Reinheit dieser Körper, bezw. der Abnahme an beigemengtem Indigotin.

Spectroskopisch untersucht zeigen alle drei Körper absolut das gleiche Verhalten. Sie erzeugen nämlich ein einziges Absorptionsband, welches in allen drei Fällen dieselbe Lage einnimmt und zwar in der grünen und gelben Region zu liegen kommt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 978.

Die Lösung aller erwähnten Stoffe in conc. Schwefelsäure ist anfänglich schmutzig braunviolett, aber bereits nach einigem Stehenlassen der Lösung bekommt man eine schöner erscheinende Farbe. Beim Erhitzen endlich wird die Farbe bedeutend heller, feurig kirschroth und beim Eingiessen der Lösung in Wasser bekommt man eine Auflösung der entsprechenden Sulfoäure.

In wässrigen Alkalien ist, wie bereits erwähnt, keine von den Substanzen löslich. Setzt man zu deren alkoholischer Lösung Alkali hinzu, so wird im ersten Augenblick die Farbe nicht verändert, mit der Zeit vergeht jedoch das schöne Kirschroth, um einem Braunroth Platz zu machen. Nach und nach wird die Farbe blässer und verschwindet schliesslich vollständig. Die Körper werden also unter obigen Bedingungen oxydirt und zwar unter Bildung von Isatin, welches in Form seines Phenylhydrazons nachgewiesen wurde. Die Oxydation kann sehr beschleunigt werden, wenn man der alkoholisch-alkalischen Lösung Wasserstoffsuperoxyd zusetzt. Dieser Versuch zeigt, dass dem Indirubin keineswegs die zugeschriebene Stabilität zukommt.

Als endgültig entscheidend für die Frage nach der Identität der drei rothen Isomeren des Indigotins ist hervorzuheben, dass alle drei Körper bei der Reduction das nämliche, von Forrer<sup>1)</sup> beschriebene Indileucin liefern.

Die Reduction wurde nach der von dem genannten Chemiker beschriebenen Methode ausgeführt. In jedem Falle wurden glänzende weisse Nadelchen erhalten, welche sich schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln lösten und bei ca. 258° schmolzen (unter Zersetzung). Die eisessigsäure Lösung derselben gab mit Ferrichlorid eine gelbgrüne Färbung. Bereits die vollkommene Uebereinstimmung der qualitativen Eigenschaften dieser Körper liess es ausser Zweifel, dass dieselben, und mithin auch ihre Muttersubstanzen, identisch sind; als endgültiger Beweis sind die unten angeführten Analysen der beiden aus Indipurpurin und natürlichem Indirubin dargestellten Leucine zu betrachten.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}N_2O$ .

Ber. Procente: N 11.2.

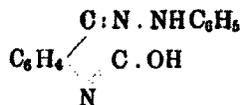
Gef. (Leucin aus Indipurpurin) » » 11.4.

» ( » » Indirubin) » » 11.1.

Auf Grund dieser Untersuchung darf man den Namen Indipurpurin fallen lassen und die drei beschriebenen rothen Isomeren mit dem historisch älteren, gemeinsamen Namen »Indirubin« bezeichnen.

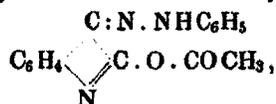
Anschliessend an obige Mittheilung mögen hier einige Derivate des Isatins beschrieben werden, die bis jetzt in der Literatur keine Erwähnung fanden.

E. Fischer zeigte bekanntlich, dass Isatin mit Leichtigkeit mit Phenylhydrazin reagirt unter Bildung eines Phenylhydrazons. Was die Constitution dieses Körpers anbelangt, speciell den relativen Substitutionsort des Phenylhydrazinrestes innerhalb seiner Molekel, so wird man auf Grund der ausgiebigen Untersuchungen von Baeyer nicht fehl gehen, wenn man ihn an das sogen.  $\beta$ -Kohlenstoffatom verlegt. Da nun ausserdem bekannt ist, dass in dem  $\beta$ -Oxim des Isatins ein Lactim vorliegt<sup>1)</sup>, so wird man durch einen Analogieschluss zu der Formel:



für das Phenylhydrazon des Isatins geleitet. Diese Formel steht mit sämtlichen Reactionen dieses Körpers im Einklang. Sie erklärt z. B. auch, warum Isatinphenylhydrazon in Alkalien, wenn auch schwierig, löslich ist. Beim Kochen mit Alkalien wird die Substanz nicht angegriffen, der Isatinring wird nicht gesprengt, er wird durch den Eintritt eines Phenylhydrazinrestes in derselben Art stabil gemacht wie durch den Eintritt einer Oximidogruppe. Für die Lactimgruppierung scheint auch der Umstand zu sprechen, dass der Körper sich leicht acetyliren lässt, wobei das erhaltene Acetylderivat ausgesprochen gelb gefärbt ist.

Phenylhydrazon des Acetylisatins,



wird erhalten, indem man das Phenylhydrazon längere Zeit mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss kocht. Nach dem Erkalten wird die Lösung in Alkohol gegossen, mit viel Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Extract giebt beim Verdampfen einen gelben krystallinischen Rückstand, der zur Reinigung einige Mal aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Man erhält so goldgelbe, glänzende Schüppchen, die unter dem Mikroskop als aus Nadelchen zusammengesetzt erscheinen. Sie lösen sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Chloroform und sind unlöslich in Wasser. Schmp. bei schnellem Erhitzen 131°. Beim Behandeln mit Alkalien wird aus dem Acetylderivat das ursprüngliche Phenylhydrazon des Isatins (Schmp. 211°) leicht regenerirt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$ .

Procente: N 15.00.

Gef. > > 14.94.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 1706.

Beim Versuch, das Suida'sche Acetylisatin mit Phenylhydrazin zu condensiren, wurde nicht dasselbe Product erhalten, sondern ein nicht krystallisirbarer Syrup, der sehr leicht in das Phenylhydrazon des Isatins überging. Dieser Umstand spricht ebenfalls für die oben befürwortete Constitutionsformel.

Aehnlich wie mit Phenylhydrazin reagirt Isatin auch mit *o*- und *p*-Tolyhydrazin.

Das

*o*-Tolyhydrazon des Isatins

krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadelchen, die beim Reiben stark elektrisch werden und sich in Aether, Chloroform, und Benzol leicht lösen. Schnell erhitzt schmilzt es bei 240—241°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}N_3O$ .

Procente: N 16.73.

Gef. » » 16.90.

Mit Essigsäureanhydrid gekocht wird es in das

*o*-Tolyhydrazon des Acetylisatins

umgewandelt. Die Darstellung desselben geschieht in derselben Weise, wie oben für das Acetylphenylhydrazon des Isatins beschrieben wurde. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadelchen, die bei 167° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, schwieriger in Alkohol. Beim Kochen mit Alkalien wird das *o*-Tolyhydrazon des Isatins regenerirt.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{15}N_3O_2$ .

Procente: N 14.33.

Gef. » » 14.52.

Das *p*-Tolyhydrazon des Isatins

unterscheidet sich wenig von dem entsprechenden Orthoderivat. Es krystallisirt in gelben Nadelchen vom Schmp. 233°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}N_3O$ .

Procente: N 16.73.

Gef. » » 16.66.

Was das Chlorisatin anbelangt, so ist bis jetzt weder sein Phenylhydrazon noch sein Oxim beschrieben worden.

Phenylhydrazon des *m*-Chlorisatins.

Zur Darstellung dieses Körpers wird Chlorisatin in einem Gemisch gleicher Theile von Alkohol und Wasser bei Siedehitze gelöst, mit Essigsäure und dann der nöthigen Menge Phenylhydrazins versetzt. Nach kurzem Kochen findet Abscheidung von Krystallen statt, deren Menge beim Abkühlen zunimmt. Das Product wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es löst sich ziemlich schwer in Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform, und besonders leicht in Aether. Schmp. bei raschem Erhitzen 271—272°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}N_2ClO$ .

Procente: N 15.47.

Gef. » » 15.21.

**Das *o*-Tolyldiazon des *m*-Chlorisatins**

durch Erhitzen von Chlorisatin mit *o*-Tolyldiazinchlorhydrat und Natriumacetat in alkoholisch wässriger Lösung dargestellt, bildet orangegelbe Nadelchen die bei 273—274° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{12}N_2OCl$ .

Procente: N 14.71.

Gef. » » 14.92.

**Das *p*-Tolyldiazon des *m*-Chlorisatins**

in derselben Weise wie das vorhergehende dargestellt krystallisirt aus Alkohol in orangegelben Nadelchen vom Schmp. 253°. Es ist leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{12}N_2OCl$ .

Procente: N 14.71.

Gef. » » 15.06.

**$\beta$ -Oxim des *m*-Chlorisatins**

wird dargestellt indem man 2 g Chlorisatin, 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1 g Soda in Alkohol löst und die Lösung längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen lässt. Nach und nach scheiden sich hellgelbe Nadelchen ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Das Oxim schmilzt bei 252°. Es löst sich leicht in Alkalien mit gelber Farbe, schwieriger in Barytwasser, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Aether und Alkohol. Die Lösungen sind gelb gefärbt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_5ClN_2O_2$ .

Procente: N 14.2.

Gef. » » 14.1.

Das Verhalten des Bromisatins zu Hydroxylamin ist durch die Arbeiten von Baeyer und seiner Schüler bereits bekannt, die Phenylhydrazinderivate waren hingegen noch nicht dargestellt.

**Phenylhydrazon des Bromisatins**

entsteht, indem man Bromisatin in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin kocht. Es scheidet sich ein dicker gelber Niederschlag ab, der aus Alkohol umkrystallisirt wird. Das Phenylhydrazon des *m*-Bromisatins stellt gelbe Nadelchen dar, die bei 271—272° schmelzen, sich leicht in Chloroform, Benzol und Aether lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}N_2BrO$ .

Procente: N 13.27.

Gef. » » 13.08.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird es in das Acetyl-Phenylhydrazon des Bromisatins umgewandelt. Der Körper stellt hellgelbe glänzende Nadelchen vor, die schnell erhitzt bei 224° schmelzen, sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol lösen. Durch Alkalien werden sie verseift unter Bildung des Bromisatinphenylhydrazons vom Schmelzpunkt 271°.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}BrN_3O_2$ .

Procente: N 11.73.

Gef. » » 11.95.

Zu den am wenigsten untersuchten Derivaten des Isatins gehört das Nitroisatin. Wir haben sein Verhalten zu Essigsäureanhydrid und zu Phenylhydrazin und seinen Homologen näher untersucht.

#### Acetyl-pseudo-Nitroisatin

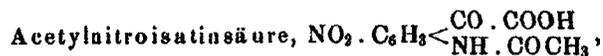
entsteht, wenn man das nach Baeyer's Vorschrift dargestellte Nitroisatin ca. 3 Stunden mit Essigsäureanhydrid kocht. Beim Erkalten scheidet sich das Acetylierungsproduct in gelben Nadeln ab. Dieselben werden abfiltrirt, mit Eisessig gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt.

Das Acetyl-pseudo-Nitroisatin stellt hellgelbe, einige Millimeter lange Nadelchen dar, die bei 193—194° schmelzen, unlöslich in Wasser sind und sich schwierig in kalten organischen Solventien lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8N_2O_5$ .

Procente: N 11.96.

Gef. » » 11.78.



entsteht, indem man das eben beschriebene Acetylnitroisatin in kalten wässrigen Alkalien löst und die Lösung mit Essigsäure ansäuert. Die klare Lösung wird mit Aether extrahirt; beim Verdampfen des letzteren erhält man einen krystallinischen Rückstand, der die rohe Acetylnitroisatinsäure repräsentirt. Um sie zu reinigen wird einige Mal aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Man bekommt so hellgelbe Nadelchen, die unter dem Mikroskop als Prismen erscheinen. Die Acetylnitroisatinsäure löst sich leicht in Aether, Alkohol und Wasser, schwer in Benzol. Beim Kochen mit Säuren wird Nitroisatin regenerirt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8N_2O_5$ .

Procente: N 11.11.

Gef. » » 10.96.

#### Phenylhydrazin des Nitroisatins.

Die wässrig-alkoholische Lösung des Nitroisatins wird bei Siedehitze mit Essigsäure und dann mit Phenylhydrazin versetzt. Sofort

bildet sich ein gelber Niederschlag, der aus viel Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt wird. Man erhält ein dunkelgelbes, krystallinisches Pulver, welches bei  $284^{\circ}$  schmilzt und in Benzol, Chloroform, Aether, Alkohol und Eisessig schwer löslich ist.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}N_4O_3$ .

Procente: N 19.85.

Gef. » » 20.01.

Das *o*-Tolylhydrazon, sowie das *p*-Tolylhydrazon des Nitroisatins unterscheiden sich wenig von dem Phenylhydrazon. Beide können in orangegelben Kryställchen erhalten werden, die ebenfalls bei ziemlich hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzen, ersteres nämlich über  $290^{\circ}$ , letzteres bei  $274-275^{\circ}$ .

Es sei uns zum Schluss gestattet, der Badischen Anilin- und Sodafabrik für die freundliche Ueberlassung von künstlichem Indirubin bestens zu danken.

Kersal, Manchester.

## 122. W. A. Noyes: Ueber die Camphersäure.

[II. Abhandlung.]

(Eingegangen am 16. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In der letzten Abhandlung<sup>1)</sup>, die ich über diesen Gegenstand geschrieben habe, war gezeigt, dass die Campheraminsäure von Claisen und Manasse<sup>2)</sup> mit der aus Camphersäureanhydrid und Ammoniak gebildeten  $\alpha$ -Campheraminsäure identisch ist. Es wurde auch bewiesen, dass die  $\beta$ -Campheraminsäure in die dihydroaminocampholytische Säure und diese in die campholytische Säure von Walker<sup>3)</sup> übergeführt werden kann. Auf dieselbe Weise wurde aus der  $\alpha$ -Campheraminsäure Aminolauronsäure<sup>4)</sup> gebildet und aus dieser durch salpetrige Säure eine Säure, welche jetzt Isolauronolsäure genannt werden sollte. Durch diese Verhältnisse wird festgestellt, dass das Carboxyl der campholytischen Säure dem Methylen des Camphers und das Carboxyl der Lauronolsäure dem Carboxyl des Camphers entspricht.

Ich habe jetzt erkannt, dass aus der dihydroaminocampholytischen Säure und salpetriger Säure eine Hydroxysäure gebildet wird. Diese Säure wird dihydrohydroxycampholytische Säure genannt.

<sup>1)</sup> Americ. chem. Journ. 16, 500.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 274, 71.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 63, 498 (1893).

<sup>4)</sup> Diese Säure war selbstständig von Hoogewerf und van Dorp gefunden.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{14} \begin{matrix} CO_2H \\ OH \end{matrix}$ .

Procente: C 62.79, H 9.30.

Gef. » » 62.27, 62.90, » 9.33, 9.29.

Die neue Säure scheidet sich aus Wasser oder Essigäther in kleinen Krystallen ab, welche bei  $132^\circ$  schmelzen. Gegen Permanganat ist sie beständig. Durch die Beckmann'sche Chromsäuremischung<sup>1)</sup> scheint sie bei gewöhnlicher Temperatur garnicht angegriffen zu werden und bei höherer Temperatur wird die Mischung nur sehr allmählich dunkel gefärbt. Das Hydroxyl scheint daher tertiär zu sein. Die Säure wird nicht durch Mineralsäuren in ein Lacton umgewandelt, aber durch Erwärmung mit verdünnter Schwefelsäure (1:1), und schon durch Verweilen mit derselben bei gewöhnlicher Temperatur geht sie in eine ungesättigte Säure über. Die Isolauronolsäure, welche in dieser Mittheilung beschrieben werden soll, geht sehr leicht durch Erwärmung mit verdünnter Schwefelsäure in ein Lacton über. Dadurch wird bewiesen, dass diese Reaction, welche, wie Fittig<sup>2)</sup> gezeigt hat, sehr charakteristisch für  $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren ist, auch in der Camphersäurereihe nicht ausbleibt. Aus diesen Thatsachen ist man, wie ich glaube, berechtigt, den Schluss zu ziehen, dass das Hydroxyl der dihydrohydroxycampholytischen Säure sich nicht in der  $\gamma$ -Stellung gegen das Carboxyl befindet. Die  $\delta$ -Stellung ist auch unmöglich, weil die Hexahydroterephthalsäuren keine Anhydride geben. Die  $\alpha$ -Stellung ist mit den Eigenschaften der Camphersäure und ihrer Derivate garnicht zu vereinbaren. Es bleibt in einem Fünf- oder Sechs-Ring nur noch die  $\beta$ -Stellung. Man muss daher den Schluss ziehen, dass die zwei Carboxyle der Camphersäure an benachbarten Kohlenstoffatomen sitzen. Dieser Schluss wurde aus anderen Thatsachen vor zwei Jahren von Walker<sup>3)</sup> gezogen.

Ich habe auch eine sehr interessante Reaction der flüssigen campholytischen Säure gefunden. Durch kurze Erwärmung mit verdünnter Schwefelsäure oder schon durch Verweilen mit derselben bei gewöhnlicher Temperatur geht sie in eine feste Säure über. Diese Säure krystallisirt aus Alkohol in schönen weissen Nadeln, welche bei  $133.5^\circ$  schmelzen. Aus Ligroin scheidet sie sich in viereckigen Platten ab. In Wasser ist sie sehr schwer löslich. Ein Theil löst sich in 5880 Theilen Wasser bei  $20^\circ$ . In Soda gelöst entfärbt sie Permanganat momentan.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 250, 325.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2667.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 63, 510 (1893).

Analyse: Ber. für  $C_8H_{13}CO_2H$ .

Procente: C 70.13, H 9.09.

Gef. » » 69.38, 69.25, 69.44, » 9.27, 9.18, 9.08.

» » » 69.82, 69.77, » 9.10, 9.28.

Mol.-Gew.: Ber. 154. Gef. in Eisessig 155.6, 160.2.

Diese Säure wurde zuerst von Walker<sup>1)</sup> unter dem Namen camphothetische Säure beschrieben. Dr. Walker hat die Güte gehabt, mir eine kleine Probe von seiner Säure zu übersenden. Die zwei Säuren schmelzen bei genau  $133.5^\circ$  nach meinem Thermometer. Beide entfärben Permanganat momentan, während eine Säure von der Zusammensetzung der camphothetischen Säure,  $(C_8H_{14}CO_2H)_2$ , gegen Permanganat beständig sein sollte. Dr. Walker hat auch das Moleculargewicht des Aethylesters wieder bestimmt und die Zahlen 182 und 190, statt 182, gefunden. Der Name camphothetische Säure ist daher aus der Literatur zu streichen.

Die Säure ist auch von Koenigs und Hoerlin<sup>2)</sup> selbstständig gefunden worden. Sie haben sie aus Sulfoamphylsäure bereitet und Isolauronsäure genannt. Da das Verhältniss zwischen dieser Säure und der Walker'schen campholytischen Säure festgestellt ist und da ich eine andere Säure gefunden habe, welche die eigentliche Isolauronsäure sein sollte, glaube ich gerechtfertigt zu sein, wenn ich die Säure von Koenigs und Hoerlin isocampholytische Säure oder ciscampholytische Säure (siehe weiter unten) nenne.

Ich habe mich längere Zeit mit dieser Säure beschäftigt, ehe ich auf die Möglichkeit einer Identität mit der Säure von Koenigs und Hoerlin aufmerksam wurde. Selbst dann war ich noch in Zweifel, bis ich die Oxydation mit Permanganat wiederholt habe. Hierdurch habe ich die Isolauronsäure<sup>3)</sup> vom Schmp.  $134^\circ$  (statt  $132^\circ$ ) gewonnen<sup>4)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{12}O_2$ .

Procente: C 64.27, H 7.14.

Gef. » » » 63.91, » 7.26.

Ich habe auch die gelbe Verbindung mit Phenylhydrazin, vom Schmp.  $199^\circ$ , bereitet. Bei dieser Gelegenheit habe ich die Beobachtung gemacht, dass durch Verweilen der Lösung in Alkohol die gelbe Verbindung in einen rothen Körper übergeht. Um nicht in fremdes Gebiet einzudringen, wurden diese Versuche nicht weiter verfolgt.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 63, 504 (1893).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 814.

<sup>3)</sup> Auch dieser Name sollte abgeändert werden, weil der Name Lauronsäure seit längerer Zeit von Hoogewerff und van Dorp für eine hypothetische Säure,  $C_8H_{15}CO_2H$ , gebraucht wurde. Siehe Amer. Chem. Journ. 16, 500.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 3467.

Koenigs und Hoerlin<sup>1)</sup> geben an, dass die Salze ihrer Säure vielleicht Salze von einer Hydroxysäure sind. Sie geben aber nur eine Analyse des Kaliumsalzes. Sie sagen auch, »die Säure scheint nur Salze mit starken Basen zu bilden und wollte die Darstellung eines Silber-, Kupfer- oder Bleisalzes nicht gelingen. Walker<sup>2)</sup> hat aber das Baryum- und das Silbersalz analysirt und ich habe das Baryum- und das Calciumsalz auch analysirt, und alle diese Salze geben Zahlen, welche nur auf die Formel  $C_8H_{13}CO_2M$  stimmen. Ein Lacton würde auch beständig gegen Permanganat sein. Die Säure ist daher ganz bestimmt eine ungesättigte Säure und nicht ein Lacton.

Das Baryumsalz, bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschieden, hält Krystallwasser, aber es verliert dieses so sehr leicht, dass eine Bestimmung desselben nicht gelingen wollte. Auf dem Wasserbade verdunstet, scheidet sich das Salz wasserfrei ab, das bei 135° getrocknete Salz wurde analysirt.

Analyse: Ber. für  $(C_8H_{13}CO_2)_2Ba$ .

Procente: Ba 30.92.

Gef. » » 30.94.

Das Calciumsalz krystallisirt beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator in schönen Nadeln, welche, kurze Zeit in der Luft getrocknet,  $3\frac{1}{2}$  Mol. Wasser halten.

Analyse: Ber. für  $(C_8H_{13}CO_2)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  15.40, Ca 9.78.

Gef. » » 15.65, 15.74, » 9.40, 9.64.

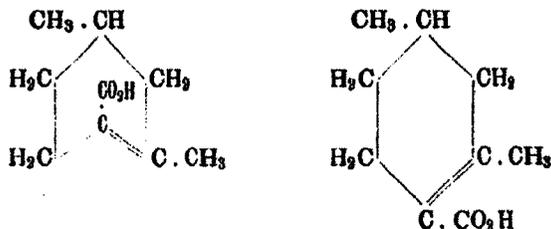
Die Eigenschaften der Säure stimmen nur auf eine  $\alpha\beta$ -, oder eine  $\Delta^1$ -ungesättigte Säure. Es wird aus einer  $\beta$ -Hydroxysäure leicht gebildet und es geht durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure nicht in ein Lacton über. Auch sein Dibromid, mit Soda- oder Natriumhydratlösung behandelt, giebt einen indifferenten Körper. Diese Reaction ist für  $\alpha\beta$ -Dibromide charakteristisch, wie Fittig gezeigt hat. Aber Walker hat gezeigt, dass campholytische Säure auch eine  $\alpha\beta$ - oder  $\Delta^1$ -Verbindung ist. Es wird gewöhnlich angenommen<sup>3)</sup>, dass es keine Stereoisomerie für  $\Delta^1$ -Verbindungen giebt. Ich glaube aber, dass hier ein Fall solcher Isomerie vorliegt, und zwar etwa folgender Art<sup>4)</sup>:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 814.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 63, 506 (1893).

<sup>3)</sup> Baeyer, Ann. d. Chem. 258, 156.

<sup>4)</sup> Diese Formeln sind auf die Campherformel von Armstrong (diese Berichte 16, 2260) und auf die Camphersäureformel von Wallach (diese Berichte 25, 921) gebaut.



cistrans-campholytische Säure,

cis-campholytische Säure.

In der ersten Formel sind das Carboxyl und das Methyl auf entgegengesetzten Seiten der Ebene des Ringes gedacht. Die Configuration wird nur mit den Modellen leicht ersichtlich. Etwa dieselben Verhältnisse wie zwischen den beiden campholytischen Säuren wurden vor einiger Zeit von Aschan<sup>1)</sup> bei der *Δ*-Tetrahydrobenzoesäure gefunden. Vielleicht liegt auch in jenem Fall eine Stereoisomerie dieser Art vor.

Die zweite Formel würde eine mehr stabile Configuration geben, und sie wird daher der festen Säure zugeschrieben. Ich würde vorschlagen, dass der Name cistrans-campholytische Säure für die campholytische Säure von Walker und der Name ciscampholytische Säure für die campholytische Säure von Walker und für die Isolauronsäure von Koenigs und Hoerlin gebraucht werde. Hierdurch wird der Name Isolauronsäure frei und man kann ihn für die eigentliche Isolauronsäure, welche in dieser Mittheilung beschrieben wird, gebrauchen.

Aus den Modellen ist es leicht ersichtlich, dass die cistrans-campholytische Säure ein Cishydrobromid (für Brom und Carboxyl) geben sollte. Es wird weiter unten gezeigt werden, dass die cistrans-campholytische Säure und die dihydrohydroxycampholytische Säure dasselbe Hydrobromid vom Schmp. 98—100° geben, und auch dass die cis-campholytische Säure ein verschiedenes Hydrobromid giebt. Nach diesen Verhältnissen sollten dihydrohydroxycampholytische Säure und auch die Camphersäure »Cis«-Verbindungen sein. Aschan<sup>2)</sup> hat dieselbe Meinung ausgesprochen.

#### Hydrobromid der cistrans-campholytischen Säure.

(cis-*β*-bromcampholytische Säure).

Dieses wird gebildet, wenn man entweder cistranscampholytische Säure oder dihydrohydroxycampholytische Säure bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Bromwasserstoffsäure und wenig Ligroin behandelt. Es scheidet sich in kleinen Krystallen ab, welche bei 98—100° schmelzen. Es zersetzt sich langsam in feuchter

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 271, 270.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2002.

Luft. Von Natronlauge wird es zersetzt, theilweise unter Rückbildung von cistrans-campholytischer Säure und, zum kleinen Theil, unter Bildung von einem indifferenten Körper, wahrscheinlich einem Kohlenwasserstoff.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{11}BrCO_2H$ .

Procente: Br 34.04,

Gef. » » 34.01, 34.09.

#### Dibromid der cistrans-campholytischen Säure.

(cis trans für Brom)

Dieses und seine Zersetzungsproducte sind von Walker<sup>1)</sup> beschrieben worden. Ich habe es auch bereitet und den Schmp. 110° bis 114° gefunden.

#### Hydromid der cis-campholytischen Säure.

(cistrans-β-bromcampholytische Säure).

Die ciscampholytische Säure verbindet sich nur schwer bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoff. Einmal habe ich ein Hydromid vom Schmp. 127–130° bekommen. Dieses gab 34.85 pCt. Brom, statt 34.04 berechnet. Seine zweite Bereitung wollte nicht gelingen. Ich habe nur ein Hydromid, welches bei 110° bis 115° schmolz und nur 32.89 pCt. Brom gab, gewonnen. Nichtsdestoweniger ist es gewiss, dass die Cissäure sich mit Bromwasserstoff verbindet und dass ihr Hydromid von dem der Cistrans-Säure verschieden ist.

#### Dibromid der cis-campholytischen Säure.

(cis für Brom.)

Koenigs und Hoerlin<sup>2)</sup> sagen, Brom wirke sofort substituierend auf ihre Säure. Wenn man bei niedriger Temperatur, am besten unter 0° und mit scharf getrockneten Materialien arbeitet, ist es möglich, entweder mit Schwefelkohlenstoff, oder besser mit Chloroform, und Brom ein Dibromid zu bekommen. Dieses scheidet sich aus Ligroin in mikroskopischen Krystallen ab, welche bei 138–140° unter Zersetzung schmelzen. Diese sind in Aether leicht, in Ligroin sehr schwer löslich. Etwas Bromwasserstoff und ziemlich viel ölige Producte werden auch gebildet. Mit Sodalösung behandelt, giebt dieses Dibromid einen indifferenten Körper, welcher unlöslich selbst in siedender Natronlauge ist. Dieser ist noch nicht näher untersucht worden.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{13}Br_2CO_2H$ .

Procente: Br 50.95,

Gef. » » 51.38, 50.95.

Sehr viele vergebliche Versuche sind mit den beiden campholytischen Säuren angestellt worden, um daraus mit Brom nach der

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 68, 506 (1893).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 814.

Methode von Einhorn und Willstätter<sup>1)</sup> ein Benzolderivat zu bekommen. Derartige negative Versuche sind für die Constitutionsfrage noch nicht von grosser Wichtigkeit.

Ich habe auch die Zersetzungsproducte der Aminolauronsäure einer genaueren Untersuchung unterzogen. Aus dieser wird durch Behandlung mit salpetriger Säure ein Kohlenwasserstoff,  $C_8H_{14}$ , eine ungesättigte Säure,  $C_8H_{13}CO_2H$ , ein Lacton und eine kleine Menge einer Säure, welche bei  $180^\circ$  schmilzt, erhalten.

#### Kohlenwasserstoff, $C_8H_{14}$ .

Dieser siedet bei  $122^\circ$  und hat ein specifisches Gewicht,  $\frac{15^\circ}{15^\circ} = 0.8033$ ,  $\frac{20^\circ}{20^\circ} = 0.8004$ . Er bildet etwa sechs Procente des Gewichts des Chlorids der Aminolauronsäure, welche zersetzt wird. Er ist mit dem Kohlenwasserstoff von Aschan<sup>2)</sup> wahrscheinlich identisch, aber verschieden von dem Kohlenwasserstoff von Koenigs und Meyer<sup>3)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}$ .

Procente: C 87.27, H 12.73.

Gef. » » 86.97, » 12.68.

#### Isolauronolsäure<sup>4)</sup>.

Diese Säure geht durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure bei  $100^\circ$  in das Campholacton von Fittig und Woringer<sup>5)</sup> (Schmp. beobachtet  $48-49^\circ$  statt  $50^\circ$ ) über. Sie lässt sich aber von der Lauronolsäure von Woringer dadurch unterscheiden, dass ihr Kalksalz nur 2 Mol. Wasser enthält und dass sie ein flüssiges Amid giebt. Aschan<sup>6)</sup> giebt den Schmelzpunkt des Amids der Lauronolsäure zu  $72^\circ$  an. Die Analyse des Kalksalzes ist in voriger Mittheilung gegeben. Die Analyse des Amids folgt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{13}CONH_2$ .

Procente: N 9.15.

Gef. » » 8.83.

Das Baryumsalz des Campholactons wurde auch analysirt.

Analyse: Ber. für  $(C_8H_{14} \begin{smallmatrix} CO_2 \\ \diagdown \\ OH \end{smallmatrix})_2 Ba$ .

Procente: Ba 28.60.

Gef. » » 28.12.

Das Lacton ist gegen Permanganat ausserordentlich beständig.

#### Isocampholacton.

Dieses wird in kleiner Menge bei der Zersetzung der Aminolauronsäure durch salpetrige Säure gebildet.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 280, 88.

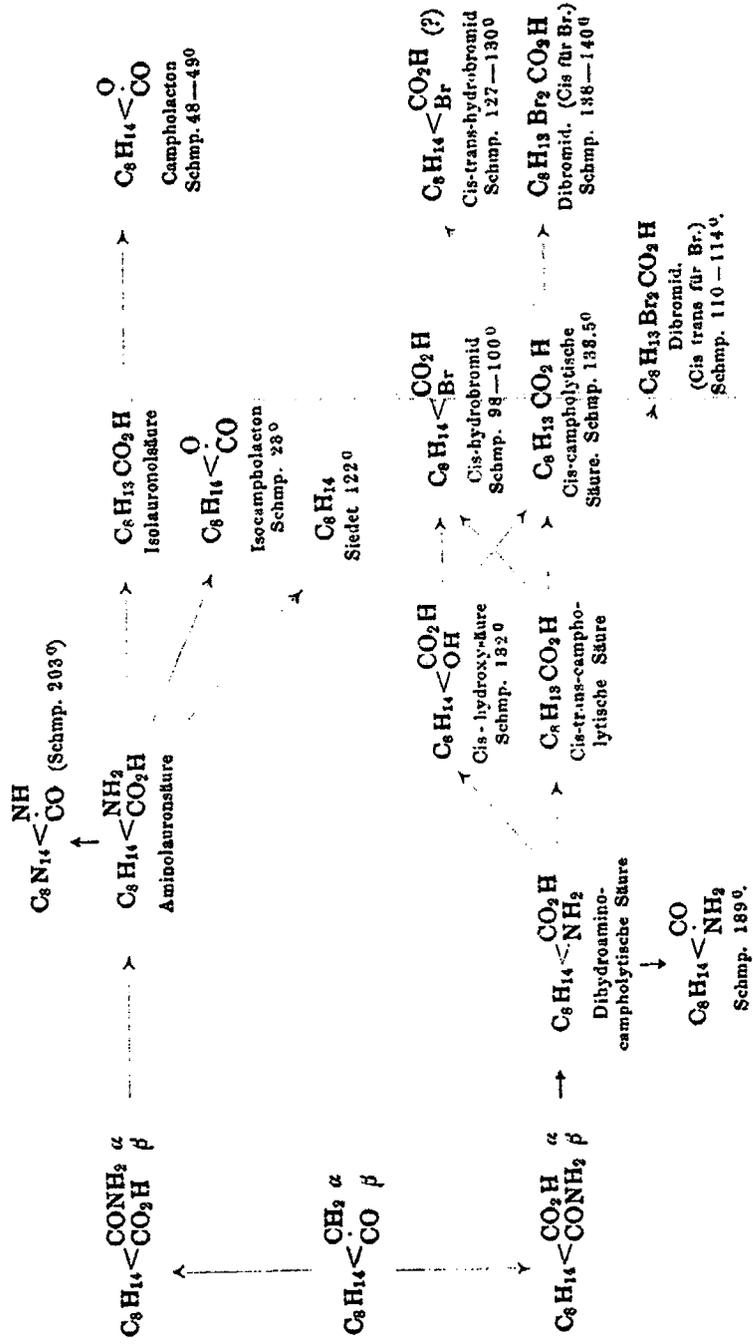
<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3467.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 227, 10.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 3507.

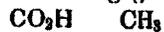
<sup>5)</sup> Wegen des Namens siehe oben.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 27, 3505.



Es kann bei niedriger Temperatur aus einer sehr concentrirten Lösung in Ligroin umkrystallisirt werden. Es schmilzt bei 23°. Es ist wahrscheinlich mit dem Campholacton stereoisomer. Es ist noch nicht in genügender Menge für die Analyse bereitet, aber seine lactonartige Natur wird ganz bestimmt angezeigt durch seine Unlöslichkeit in Barytlösung und Rückbildung durch Mineralsäuren, und seine Beständigkeit gegen Permanganat.

Die Säure, welche bei 180° schmilzt und in Wasser ziemlich leicht löslich ist, war nur in kleiner Menge gebildet und nicht ganz rein erhalten. Ihre Verbrennung gab Procente: C 50.79, H 6.88.



Eine Säure  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , welche vielleicht  $\text{CO}_2\text{H}$

aus Isolauronolsäure durch Oxydation gebildet würde, sollte Procente: C 49.54, H 6.42 geben. Zu weiteren Versuchen reichte die Menge nicht aus.

Ich beabsichtige zunächst, mich mit der Oxydation der cistrans-campholytischen Säure und mit der Reduction der beiden campholytischen Säuren zu beschäftigen. Die cis-campholytische Säure giebt mit Amylalkohol und Natrium eine ölige Säure.

Die Verhältnisse zwischen den Verbindungen, welche in dieser Mittheilung beschrieben sind, ist aus der beigegebenen Tabelle ersichtlich.

Die Einzelheiten dieser Versuche werden im American Chemical Journal erscheinen.

Terre Haute, Indiana, U. St. A., 2. März 1894.

Rose Polytechnic Institute.

### 123. A. Beychler: Zur Constitution der Silberammoniakverbindungen.

(Eingeg. am 18. März; mitgeth. von Hrn. M. Freund.)

In einigen früheren Veröffentlichungen über denselben Gegenstand <sup>1)</sup> habe ich hauptsächlich darin einen Grund gegen die Annahme der Silberammoniumtheorie gefunden, dass bei der Einwirkung eines Alkyljodids auf Ammoniak-silbernitrat oder -nitrit keine Aminbase gebildet wird.

Ich habe jetzt die Silberammoniaksalze und einige nahe verwandte Körper nach physikalisch-chemischer Hinsicht untersucht und beehre mich in folgenden zwei Tabellen der Gesellschaft die erhaltenen Resultate mitzutheilen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 990, 2420, 2425; 17, 41, 1840, 2263.

I. Erniedrigung des Gefrierpunktes <sup>1)</sup>.

		In 100 g Wasser		Depression		Diff.
		Wasserfreies Salz (+NH <sub>3</sub> )	Ammoniak	beob.	molecular	
1	Ag NO <sub>3</sub>	4.497		0.860	32.5	0.4
2	Ag NO <sub>3</sub> . 2 NH <sub>3</sub>	5.397	0.900	0.870	32.9	
3	Ag NO <sub>3</sub> . 3 NH <sub>3</sub>	3.898	0.900	0.925	52.5	19.6
4	Ag NO <sub>2</sub> . 2 NH <sub>3</sub>	4.973	0.900	0.855	32.3	
5	Ag NO <sub>2</sub> . 3 NH <sub>3</sub>	3.616	0.900	0.914	51.8	19.5
6	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Ag . 2 NH <sub>3</sub>	5.317	0.900	0.949	35.9	
7	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . 4 NH <sub>3</sub>	6.703	1.200	0.795	45.1	19.4
8	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . 5 NH <sub>3</sub>	5.251	1.124	0.853	64.5	
9	Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.303		0.860	48.8	2.5
10	Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 4 NH <sub>3</sub>	4.503	1.200	0.905	51.3	
11	Cu SO <sub>4</sub>	4.214		0.515	19.5	7.7
12	Cu SO <sub>4</sub> . 4 NH <sub>3</sub>	6.013	1.800	0.720	27.2	
13	NH <sub>3</sub>		0.900	1.014	19.15	18.3
14	(NH <sub>4</sub> ) NO <sub>2</sub>	2.116		0.905	34.2	
15	(NH <sub>4</sub> ) NO <sub>3</sub> . NH <sub>3</sub>	2.566	0.450	1.390	52.5	20.6
16	NaH (NH <sub>4</sub> ) PO <sub>4</sub>	3.556		1.028	39.6	
17	NaH(NH <sub>4</sub> )PO <sub>4</sub> .NH <sub>3</sub>	2.682	0.296	1.048	60.2	

## II. Elektrisches Leitvermögen:

Von den oben kryoskopisch untersuchten Lösungen wurde die Leitfähigkeit bestimmt, nach Kohlrausch'scher Methode, unter Zugrundelegung der molekularen Leitfähigkeit 112.2 für eine  $\frac{1}{50}$  normale Chlorkaliumlösung, bei 18° C.

		Volum des Lösungsmittels ccm	Dichte der Lösung	Volum der Lösung ccm	Leitungsvermögen		Diff.
					spezifisches	äquivalentes	
1	Ag NO <sub>3</sub>	3780	1.0361	3810	0.0207	78.9	-0.15
2	Ag NO <sub>3</sub> . 2 NH <sub>3</sub>	3780	1.0312	3860	0.0204	78.75	
3	Ag NO <sub>3</sub> . 3 NH <sub>3</sub>	5670	1.0195	5780	0.0145	83.8	5
4	Ag NO <sub>2</sub> . 2 NH <sub>3</sub>	3780	1.0285	3860	0.0202	78	
5	Ag NO <sub>2</sub> . 3 NH <sub>3</sub>	5670	1.0175	5775	0.0147	84.9	6.9
6	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Ag . 2 NH <sub>3</sub>	3780	1.0275	3875	0.0151	58.5	
7	$\frac{1}{2}$ [Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . 4 NH <sub>3</sub> ]	2835	1.0440	2900	0.0233	67.6	4.1
8	$\frac{1}{2}$ [Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . 5 NH <sub>3</sub> ]	3780	1.0325	3853	0.0186	71.7	
9	$\frac{1}{2}$ [Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2835	1.0261	2854	0.0230	65.6	6.9
10	$\frac{1}{2}$ [Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 4 NH <sub>3</sub> ]	2835	1.0215	2900	0.0250	72.5	
11	$\frac{1}{2}$ Cu SO <sub>4</sub>	1890	1.0428	1839	0.0152	28.7	16.6
12	$\frac{1}{2}$ [Cu SO <sub>4</sub> . 4 NH <sub>3</sub> ]	1890	1.0355	1935	0.0234	45.3	
13	NH <sub>3</sub>	1890	0.9955	1915	0.0062	1.19	-1.3
14	(NH <sub>4</sub> ) NO <sub>3</sub>	3780	1.0082	3828	0.0248	94.9	
15	(NH <sub>4</sub> ) NO <sub>3</sub> . NH <sub>3</sub>	3780	1.0062	3853	0.0243	93.6	

<sup>1)</sup> Bei der Ausarbeitung meiner kryoskopischen Angaben ist Hr. Foelen, Apotheker und Student an der hiesigen Universität, mir behülflich gewesen.

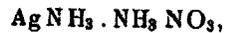
Aus den mitgetheilten Zahlen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Die Aufnahme von 2 NH<sub>3</sub> pro Aequivalent Silber (oder Kupfer) verursacht keine oder eine nur sehr geringe Aenderung der Moleculardepression oder des äquivalenten Leitvermögens. Das Ammoniak ist also mit dem gelösten Salze fest verbunden, und zwar ohne Vermehrung der Anzahl der Ionen.

2. Ein weiteres Ammoniakmolekül wird nicht fixirt und bringt auf die physikalischen Eigenschaften der Lösung seinen vollen Einfluss zur Geltung: es vermehrt demnach die Moleculardepression um etwa 20° und erhöht die Leitfähigkeit um ein Geringes.

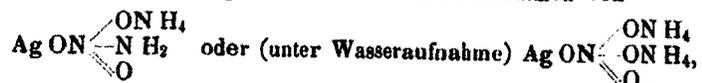
Nur die für das Kupfersulfat gefundenen Zahlen dürften von diesen Regeln etwas abweichen. Es ist aber eine bekannte Thatsache, dass die Salze mehrbasischer Säuren ein in mancher Hinsicht etwas unregelmässiges Verhalten zeigen. Die Abweichungen sind hier übrigens für vier Ammoniakmoleküle relativ gering.

Was nun die Constitution der Silberammoniaksalze betrifft, so lässt sich, wenn man die ältere Silberammoniumhypothese zu vertheidigen sucht, die Aufnahme des zweiten Ammoniakmoleküls nicht erklären. Man könnte zwar das Zustandekommen eines Silberhydrazoniumradicals annehmen und das Di-ammoniaksilbernitrat in folgender Weise formuliren:



wenn nicht die dadurch in Aussicht gestellten reducirenden Eigenschaften gänzlich ausblieben.

Die Fixirung des Ammoniaks auf das negative Radical stösst ebenfalls auf Schwierigkeiten, da das Zustandekommen von



die Bildung neuer Ionen und eine bedeutende Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge haben würde<sup>1)</sup>.

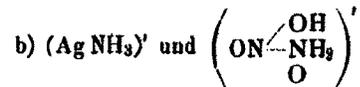
Suchen wir unter Zuhilfenahme der Arrhenius' und van 't Hoff'schen Ansichten das Problem zu lösen, so sehen wir alsbald, dass wir im Diammoniaksilbernitrat z. B. die Ionen Ag und NO<sub>3</sub> nicht annehmen können. Den freien Ionen werden ja doch die Eigenschaften des gasförmigen Zustandes nachgerühmt, sodass die Fixirung des Ammoniaks gar nicht mehr zu erklären wäre.

<sup>1)</sup> Von gelöstem Ammoniaknitrat wird kein weiteres Ammoniak aufgenommen. Es resultirt dieses aus dem kryoskopischen und elektrischen Verhalten der Lösungen No. 14 und No. 15; sowie aus dem Geruche der Lösung No. 15. Man bemerkt übrigens allgemein, dass ungebundenes Ammoniak der Lösung seinen Geruch mittheilt. Das Phosphorsalz scheint ebenfalls für ein weiteres NH<sub>3</sub> nur sehr wenig Affinität zu besitzen.

Die Ammoniakmoleküle müssen also in den Ionen selbst eingeschlossen sein, und könnte man folgende Dissociationen annehmen wollen:



oder



Im ersten Fall stösst man aber auf eine schon angedeutete Schwierigkeit. Im zweiten wird ein Ion gebildet, welches auch wohl als doppeltes fungiren könnte (unter bedeutender Erhöhung der Leitfähigkeit). Es ist jedoch möglich, dass die Säure



als einbasisch zu betrachten sei, sodass die Interpretation b) nicht gänzlich ausgeschlossen erscheint.

Ich ziehe es jedoch vor, zu meiner im Bulletin de la Société Chimique, 1892, S. 312<sup>1)</sup>, veröffentlichten Theorie der Lösungen zurückzugreifen und die Zerlegung des gelösten Salzes in ionisirte Molekeln (Säure und Basis) anzunehmen. Für den speciellen Fall der Metallammoniaksalze dürfte die dissociirende Wirkung des Wassers durch diejenige des Ammoniaks unterstützt werden<sup>2)</sup>, sodass in der Attractionsphäre der basischen Moleküle neben dem dissociirenden Wasser auch eine gewisse Anzahl Ammoniaktheilchen anzunehmen wäre. Diese letzteren befänden sich also in einem grösseren Molekülcomplex eingeschlossen und sind nicht mehr im Stande, auf die physikalischen Eigenschaften der Lösung ihren individuellen Einfluss auszuüben. — Diese eingeschlossenen Ammoniaktheilchen würden demnach als wirkliches Lösungsmittel fungiren. Und ebenso wie viele Salze beim Ausrückens einen Theil des lösenden (dissociirenden) Wassers beibehalten, so könnten die Silber- und Kupfersalze, wenn sie sich aus einer Lösung ausscheiden, Krystallisationsammoniak mitnehmen.

Diese theoretischen Ansichten haben mit den Werner'schen Betrachtungen über ammoniakalische Kobalt-, Chrom- und Platinsalze<sup>3)</sup> wohl einiges gemeinsam, sind aber unabhängig von denselben aufgestellt und auch im Grunde genommen sehr verschieden.

<sup>1)</sup> Ebenso in meiner Monographie »les théories physico-chimiques« (Bruxelles, 1894, Librairie Lamartin).

<sup>2)</sup> Das Ammoniak ist ja, ebenso wie das Wasser, ein sehr schlechter Elektrolyt.

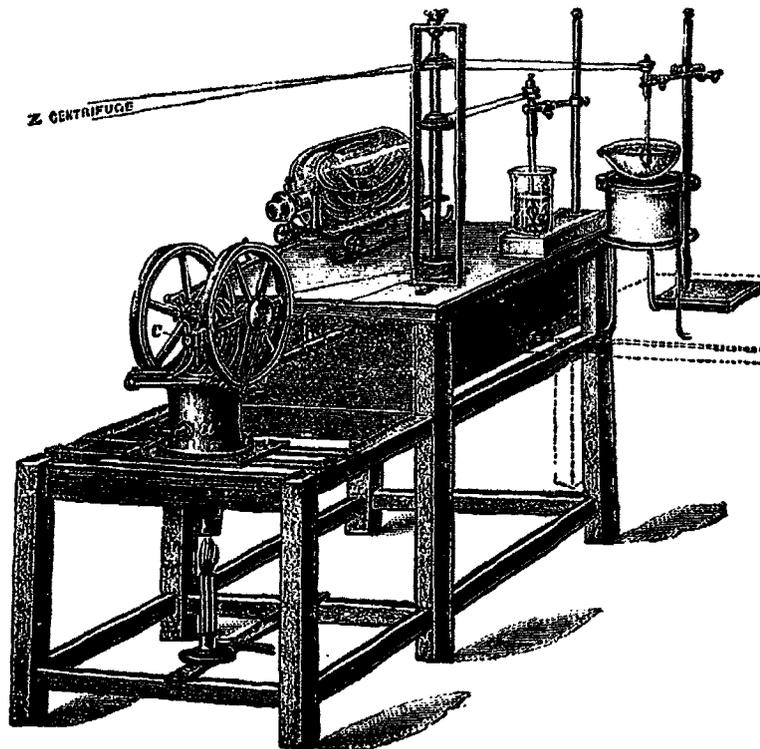
<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, R. 351, 364.

## 124. E. Sauer: Ueber ein neues Schüttel- und Rührwerk.

(Eingegangen am 20. März.)

Im Anschluss an das von C. Maull construirte Schüttelwerk für Laboratoriumszwecke<sup>1)</sup> war ich bemüht, einen auf demselben Princip beruhenden Apparat zu construire, der gestattet, grössere Quantitäten Flüssigkeiten zu schütteln. Die Rabe'sche Turbine konnte dazu nicht als Kraftquelle dienen, da ihre Kraft nur zum Schütteln von etwa 500 ccm Flüssigkeit anreicht.

Ich wählte als Kraftquelle die bisher in Laboratorien leider zu wenig bekannten Heissluftmotoren nach Henrici, die als Heissluftmaschinen absolut gefahrlos sind; geheizt werden dieselben mit Gas-, Petroleum- oder Spiritusbrennern. Der Heissluftmotor Grösse 2 ist, wie viele Versuche ergeben haben, im Stande, eine Flasche bis zu 6 L Flüssigkeit kräftig zu schütteln, daneben 6—10 Witt'sche Centrifugalrührer<sup>2)</sup> in rasche, rotirende Bewegung zu versetzen, ferner eine Centrifuge, Mühle etc. zu treiben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1732.<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1696.

Die Anordnung geht aus dem obenstehenden Bilde deutlich hervor: Mit dem einen Rade des Motors steht in directer Verbindung das Schüttelwerk, d. h. ein Wagen, der auf Schienen läuft, in den die Flaschen beliebiger Grösse eingespannt werden. Die Wirkung ist selbst bei einer Quantität von 6 Litern eine ausserordentlich kräftige. Will man eine Anzahl Flaschen geringeren Inhalts schütteln, so werden diese in einen in verschiedene Theile abgefächerten Kasten von Holz gelegt. Der Letztere wird fest eingespannt. Von dem zweiten Rade des Motors aus führt eine Triebsehnur zu dem Spindelhalter, von dem aus die verschiedenen Rührwerke etc. getrieben werden. In dem Tische ist ein grosser verbleiter Kasten enthalten, der das Kühlwasser für den Motor enthält.

Das neue Schüttel- und Rührwerk steht unter Musterschutz und wird von der Firma Max Kaehler und Martini, Berlin W., angefertigt.

125. M. Nencki: Zur Kenntniss der pankreatischen  
Verdaunungsproducte des Eiweisses.

(Eingegangen am 9. März.)

Bei der Lectüre des vor 2 Jahren erschienenen Lehrbuchs der chemischen Physiologie und Pathologie von Dr. W. D. Halliburton, in deutscher Uebersetzung von Dr. K. Kaiser<sup>1)</sup>, wurde ich auf S. 684 des Buches durch eine für mich seltsame Angabe überrascht. Es werden dort die Spaltungsproducte des Hemipeptons, nämlich Leucin, Tyrosin, Ammoniak, Asparaginsäure und das Proteinochromogen aufgezählt. Dann heisst es weiter: »Das Proteinochromogen ist eine zuerst von Gmelin beschriebene Substanz, welche mit Chlor oder Brom ein röthlich-violettes Product, Proteinchrom, giebt. Diese Bezeichnungen wurden von Stadelmann vorgeschlagen, welcher in neuerer Zeit diese Stoffe untersuchte. Nencki betrachtet das Proteinchromogen als Naphtylamin, eine Ansicht, deren Unhaltbarkeit von Krukenberg und Hamala nachgewiesen wurde«. Dabei wird im Citat auf eine von mir in diesen Berichten 7, 1593 veröffentlichte Arbeit verwiesen. — Ich habe mich mit diesem, zuerst von Gmelin durch die violette Färbung mit Brom oder Chlor charakterisirten Körper, bis dahin nie beschäftigt und auch nie eine Aeusserung über seine Natur und Zusammensetzung gethan. Hr. Halliburton hat die von ihm citirte Arbeit nicht gelesen, sonst hätte er gesehen, dass ich den fraglichen Körper mit keiner Silbe erwähne. — Das Wort

<sup>1)</sup> Winter's Verlag in Heidelberg 1893.

Chlor oder Brom kommt in der citirten Abhandlung gar nicht einmal vor! Die Publication von Krukenberg und Hamala konnte ich mir im Original nicht verschaffen. Beim Durchlesen der Arbeit von Stadelmann<sup>1)</sup> fand ich aber, dass Hr. Halliburton, der, wie sein Buch zeigt, der Chemie ziemlich fern steht, irreführt wurde und zwar dadurch, dass alle die drei genannten Autoren unbegreiflicher Weise meine Angaben über die Eigenschaften des Indols und Naphtylamins auf das Proteïnochromogen bezogen haben.

Das Indol als Spaltungsproduct der Eiweissstoffe durch Bakterien habe ich vor 20 Jahren dargestellt<sup>2)</sup>. In verschiedenen Handbüchern der Physiologie wird die Entdeckung des Indols aus Eiweiss W. Kühne zugeschrieben. Der Antheil W. Kühne's an dieser Auffindung besteht darin, dass er zuerst beobachtete, dass die Verdauungsflüssigkeit beim längeren Stehen einen unerträglichen<sup>3)</sup> Geruch, ähnlich dem des Naphtylamins oder des Indols entwickeltes und zur Zeit, wo ich das Indol aus Eiweiss rein erhalten und analysirt habe, schrieb Kühne<sup>4)</sup>, dass man kaum hoffen könne, das Indol auf diesem Wege in hinreichenden Mengen rein für Analysen zu gewinnen. Gerade mit Rücksicht auf die Aeusserung Kühne's, dass der unerträgliche Geruch, den die protrahirte künstliche Eiweissverdauung mit Pankreas entwickelt, nicht durch Naphtylamin, sondern durch Indol bedingt sei, hob ich hervor, dass zwar Indol ähnlich wie Naphtylamin mit Wasserdämpfen flüchtig sei und dass wässrige Naphtylaminlösung mit Salpetersäure einen purpurrothen Niederschlag (Pirias Naphtamein) giebt, dieser rothe Farbstoff aber, von dem rothen Körper, den man durch Zusatz von rauchender Salpetersäure zu wässriger Indollösung erhält, wesentlich verschieden sei. Stadelmann citirt diesen Passus aus meiner Arbeit, muss also gesehen haben, dass darin von dem Gmelin'schen Körper, der mit Brom den violetten Farbstoff giebt, keine Rede ist und trotzdem, betont er, gegen mich sich wendend, dass dieser Körper gar nicht flüchtig sei. —

Da ich nun in so unliebsamer Weise mit dem Proteïnochromogen in Verbindung gebracht und mir die chemische Ungeheuerlichkeit, ein complexes Eiweissderivat als mit Wasserdämpfen flüchtig zu erachten, zugemuthet wurde, so hat es mich interessirt, nähere Bekanntschaft mit dieser Substanz zu machen. Indem ich bezüglich der bisherigen Untersuchungen hierüber auf die ausführliche Publication von Stadelmann verweise, will ich nur hervorheben, dass bis jetzt die Mutter-substanz des Bromkörpers — das Proteïnochromogen — nicht isolirt

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Biologie 26, 491—526 (1890).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 7, 1598; 8, 336, 722, 1517.

<sup>3)</sup> W. Kühne, in Virch. Arch. 39, 165.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 8, 207.

und analysirt wurde. Auch das Bromsubstitutionsproduct — das Proteinochrom Stadelmann's — ergab ihm bei der Analyse der verschiedenen Fractionen keine übereinstimmenden Zahlen. Stadelmann erhielt für die 3 möglichst von ihm gereinigten Präparate folgende Zahlen <sup>1)</sup>:

	A	C	D
C	49.00	51.34	48.12 pCt.
H	5.38	4.45	5.09 »
N	10.99	10.06	11.92 »
Br	19.95	23.16	19.77 »
S	3.77	2.95	3.10 »

Nach mehrfachen Versuchen bin ich bei folgendem Darstellungsverfahren des Bromkörpers stehen geblieben.

Um möglichst wenig einfach gelöstes Eiweiss zu haben, wurde das Pankreas ohne jeden Fibrinzusatz der Selbstverdauung überlassen. Je 1500 g der vom Fett herauspräparirten und klein zerhackten Drüse wurden mit 3 Liter Wasser übergossen und um die Fäulniss abzuhalten mit 15—20 cm Chloroform versetzt. Im Ganzen wurden auf die Weise etwa 30 Kilo Pankreas verarbeitet. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur und häufigem Umschwenken wurde die Flüssigkeit durch ein Tuch colirt, zum Sieden erhitzt, von dem geronnenen Eiweiss filtrirt und nach dem Erkalten mit 5 proc. wässriger Sublimatlösung gefällt. Im Gegensatz zu den Angaben von Krukenberg und Stadelmann <sup>2)</sup> fand ich, dass das Proteinochromogen durch Sublimat nicht gefällt wird, wohl aber die Xanthinkörper. Der Quecksilberniederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat wie weiter unten angegeben verarbeitet, und der Quecksilberniederschlag, nachdem er sorgfältig ausgewaschen, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die von dem Schwefelquecksilber heiss filtrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zu beginnender Abscheidung concentrirt. Es scheidet sich zuerst in braunen Krusten das Xanthin und wenn zu weit eingedampft, auch das salzsaure Guanin krystallinisch ab. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte wurde vom Xanthin abfiltrirt und die Mutterlange bis zu beginnender Krystallisation weiter auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Stehen in der Kälte krystallisirt jetzt das salzsaure Guanin, mit etwas Xanthin und Hypoxanthin vermengt, aus. Von den beiden letzten Körpern kann das Guanin leicht durch Auflösen in Salzsäure und Zusatz von Ammoniak im Ueberschusse, wodurch nur Guanin gefällt wird, getrennt werden. Um das Xanthin rein zu erhalten, werden die zuerst abgeschiedenen braunen Krusten in das salzsaure Salz verwandelt, dieses in Ammoniak gelöst, von Ungelöstem wiederholt filtrirt und schliesslich mit Essigsäure gefällt. Aus den Mutterlangen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 521.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Biologie 26, 496 und 503.

des Guanins erhielt ich noch die Krystalle des salzsauren Hypoxanthins, woraus durch mehrfache, fractionirte Krystallisation, Auflösen in Kali und Füllen mit Essigsäure schliesslich reines Hypoxanthin isolirt wurde (gef. N 41.30 pCt., ber. 41.18 pCt.).

Neben dem Hypoxanthin habe ich aus den Mutterlaugen nach dem Neutralisiren mit Soda, aus der heiss filtrirten Lösung die Doppelverbindung von Adeninhypoxanthin in Form von schleimigen Massen, die beim Stehen von kroideweissen Pankten durchsetzt werden, genau wie sie G. Bruhns<sup>1)</sup> als charakteristisch für diese Doppelverbindung beschreibt, erhalten. Alle also dem Zellkern eigenthümlichen Basen sind bei der Selbstverdauung des Pankreas in dem Quecksilberniederschlag enthalten. Erwähnen möchte ich noch eine schon früher von mir gemachte Beobachtung, dass wenn das entweinste Pankreasinfus, statt mit Sublimat, mit Pikrinsäure versetzt wird, ein amorpher und ein krystallinischer gelber Niederschlag entsteht. Der Erstere ist die Verbindung von Pikrinsäure mit Glutin, der krystallinische, das pikrinsäure Salz des Pentamethyldiamins<sup>2)</sup>  $C_5H_{14}N_2 \cdot [C_6H_3(NO_2)_3OH]_3$ .

Das Quecksilberfiltrat wurde nach Entfernung des gelösten Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff und des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch einen Luftstrom, anfangs mit Soda, zuletzt mit Natriumacetat, soweit neutralisirt, dass die Flüssigkeit nur schwach sauer reagirte und bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade etwa auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingedampft. Nach dem Erkalten krystallisirt in den nächsten 24 Stunden in reichlicher Menge in schneeweissen Nadeln das Tyrosin aus, so dass ich dieses Verfahren zur Gewinnung des Tyrosins ganz besonders empfehlen kann. In dem Tyrosinfiltrate findet sich das Proteinochromogen vermischt mit Peptonen, den Amidosäuren der Fettreihe und anderen noch nicht isolirten Producten.

Aus dem Tyrosinfiltrate habe ich das Proteinochrom — den violetten Bromkörper — bereitet, indem ich es mit Bromwasser vorsichtig versetzte. Bezüglich der Bildung des Bromniederschlags und seiner Eigenschaften habe ich alle Angaben Stadelmann's bestätigen können. — Bei richtigem Bromzusatz ist die Farbe des Niederschlags violettroth. Ist zuviel zugesetzt worden, dann fällt er schmutzig braun aus. Ich bemühte mich stets nur den violetten Niederschlag zu erhalten, will aber gleich hier bemerken, dass man so auf keinen Fall ein einheitliches Product, sondern stets ein Gemenge von Bromsubstitutionsproducten erhält, deren Trennung und Reindarstellung weder Stadelmann noch mir bis jetzt gelang. —

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, 562.

<sup>2)</sup> Vergl. Wörigo, in Pflüger's Arch. f. Physiol. 51, 362.

Der nach Bromzusatz und mehrstündigem Stehen abfiltrirte violette Niederschlag wurde mit Wasser vollkommen ausgewaschen, auf Fliesspapier und hierauf im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, dann gepulvert und zur Entfernung des etwa anhängenden Fettes im Extractionsapparate, mit Aether, worin das Product nur sehr wenig löslich ist, behandelt. In absolutem Alkohol ist die Substanz ebenfalls wenig löslich, viel leichter in 70–80 pCt. Spiritus. Ich habe daher 40 g des Productes in 600 g 80 pCt. Alkohols auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Aus dem Filtrate schied sich beim Erkalten ein Theil des Farbstoffes in violetten amorphen Körnern ab. Der Kolbenrückstand wurde noch einmal mit 80 pCt. Alkohol ausgekocht und auch jetzt erhielt ich beim Erkalten des Filtrates auscheidend den gleichen violetten Körper, der unter dem Mikroskope ebenfalls ganz homogen zu sein schien. Die beiden Fractionen wurden mit Alkohol ausgewaschen, über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrocknet und analysirt. Die Elementaranalysen aber zeigten, dass die beiden Fractionen durchaus nicht die gleiche Zusammensetzung hatten. So wurde gefunden: in der Fraction I: C 45.38, H 4.91, N 11.97, Br 15.67, S 0.92 pCt. und in der Fraction II: C 47.40, H 4.32, N 11.45, Br 19.19, S 1.20 pCt. Beide Fractionen waren aschefrei.

Wie schon erwähnt, ist der Bromkörper in Aether und absolutem Alkohol nur wenig löslich. Die Lösung ist aber schön roth, ohne den Stich in's Bräunliche zu haben. Ich habe daher 100 g des trockenen und gepulverten Rohproductes zuerst mit Benzol behandelt und hierauf in einem Extractionsapparate in der Wärme mit absolutem Alkohol extrahirt. Durch die Alkoholdämpfe wurde etwa der fünfte Theil der Substanz gelöst. Die alkoholische Lösung wurde verdunstet und der Rückstand mit heissem Wasser übergossen. In die wässrige Lösung ging eine Substanz über, die nach dem Verdunsten des Wassers als gelblicher Syrup hinterblieb, welcher mit Natronlauge und Kupfersulfat sehr schön die für die Peptone charakteristische Biuretreaction gab. Es wurde deshalb eine grössere Partie des Farbstoffes so lange mit warmem Wasser gewaschen, bis das verdaupfte Waschwasser nur etwas von dem gelösten Farbstoff, aber nicht mehr den, die Biuretreaction gebenden Körper enthielt. Der nur einmal mit heissem Wasser extrahirte Farbstoff, sowie der vollkommen ausgewaschene, wurden nunmehr über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrocknet und analysirt. Es ergab Fraction I nicht ganz ausgewaschen: 21.96 pCt. Br und 0.52 pCt. S. Fraction II vollkommen mit Wasser extrahirt: C 46.74, H 3.70, N 8.51, Br 27.2 und 27.31, S 0.51 pCt.

In verdünnten, fixen Alkalien war dieses Präparat leicht mit schön rother Farbe löslich. Die Lösung bräunt sich an der Luft.

In Ammoniak ist der Farbstoff wenig löslich. Aus der alkalischen Lösung wird er durch Säuren gefällt. Durch reducirende Agentien, namentlich in saurer Lösung (Eisessig und Zinkstaub) wird die Lösung leicht entfärbt; aus der strohgelben Lösung fällt das Reductionsproduct in amorphen Flocken aus, die aber noch immer Brom enthalten. Auf Platinblech erhitzt giebt der Farbstoff eine voluminöse, schwer verbrennbare Kohle, ohne den Geruch nach verbranntem Horn oder Blausäure zu entwickeln und hinterlässt eine Spur Asche, hauptsächlich aus Eisen bestehend.

Der Umstand, dass der rothe Farbstoff durch nascirenden Wasserstoff entfärbt wird, veranlasste mich auch den in Alkohol unlöslichen braunen Bromkörper der Einwirkung reducirender Agentien zu unterwerfen. 50 g dieser Substanz wurden mit einem Gemisch von 400 g Alkohol und 100 g conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, die Flüssigkeit mit granulirtem Zink versetzt und 10 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Als der grösste Theil der Substanz gelöst wurde, habe ich filtrirt, den grössten Theil des Alkohols aus dem Filtrate abdestillirt und den Rückstand mit viel Wasser versetzt, wodurch ein gelbbrauner, flockiger, amorpher Niederschlag in reichlicher Menge entstand. Der abfiltrirte und sorgfältig mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde getrocknet; er wog 15 g und war aschefrei. Zur weiteren Reinigung habe ich die Substanz noch in Eisessig gelöst, filtrirt, aus dem Filtrate mit viel Wasser gefällt und nach vollständigem Auswaschen des Niederschlages über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrocknet und analysirt. Das Product ergab bei den Verbrennungen: C 47.56, H 3.63, N 7.94, Br 20.56, S 2.28 und 2.18 pCt.

Die Ergebnisse der Analysen sind daher wenig befriedigend. Durch Bromzusatz zu der Verdauungsflüssigkeit werden zum Mindesten zwei verschiedene Körper gebildet, von denen derjenige, der in geringerer Menge entsteht, sich durch einen hohen Bromgehalt (27 pCt.) und geringen Schwefelgehalt (0.5 pCt.) auszeichnet, während der andere braune Körper weniger Brom (20.5 pCt.), dagegen bedeutend mehr Schwefel (2.2 pCt.) enthält. Möglicherweise ist der erste, rothe Farbstoff in reinem Zustande völlig schwefelfrei. Spectroskopisch zeichnet sich der rothe Farbstoff durch ein Absorptionsband im Grün aus, das bei passender Verdünnung, sowohl in alkoholischer Lösung, namentlich nach Zusatz von etwas Salzsäure, als auch in schwach alkalischer Lösung sichtbar ist. An der Luft verblasst die anfangs violettroth, wie venöses Blut gefärbte Lösung und damit verschwindet auch das Spectralband. Ist der rothe Farbstoff mit dem braunen vermischt, wie dies z. B. der Fall war bei den zwei zuerst analysirten Fractionen mit 1 pCt. Schwefel, so wird nur das Roth durchgelassen, während das ganze übrige Spectrum gleichmässig verdunkelt ist.

Wenn auch die isolirten Bromproducte sicher nicht rein sind, so bieten sie doch in einem Punkte ein hohes Interesse. Berechnen wir die procentische Zusammensetzung des rothen und des braunen Farbstoffs auf bromfreie Substanz und vergleichen sie mit der einiger thierischer Pigmente, so ist die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung gar nicht zu verkenne.

Der rothe Farbstoff bromfrei berechnet enthält:	Hämatoporphyrin u. Bilirubin = $C_{18}H_{18}N_9O_3$ enthalten.
C 64.2 pCt.	C 67.13 pCt.
H 5.09 "	H 6.29 "
N 11.7 "	N 9.79 "
S 0.7 "	

Viel auffallender ist die Aehnlichkeit zwischen dem braunen Farbstoff und den thierischen Melaninen.

Der braune Farbstoff bromfrei berechnet enthält:	Hippomelanin <sup>1)</sup> .	Hippomelaninsäure <sup>2)</sup> .	Das schwarze Pigment der Pferdehaare <sup>3)</sup> .
C 59.8 pCt.	54.0 pCt.	59.84 pCt.	57.6 pCt.
H 4.5 "	3.8 "	3.73 "	4.2 "
N 10.0 "	10.6 "	10.41 "	11.6 "
S 2.8 "	2.8 "	2.6 "	2.1 "

Aber nicht allein die nahe procentische Zusammensetzung spricht dafür, dass das bei der Einwirkung des Pancreasfermentes auf Eiweiss entstehende Proteinochromogen, oder vielleicht die Proteinochromogene, die Muttersubstanzen der thierischen Farbstoffe sind. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, aus dem Hämatin, Hämatoporphyrin, Bilirubin oder den thierischen Melaninen durch die üblichen Reagentien in glatter Weise einfachere Umwandlungsproducte zu erhalten, die uns Aufschluss über die chemische Constitution ihres Moleküls gegeben hätten. Hervorzuheben wäre nur, dass beim Schmelzen mit Kali Hämatin und Hämatoporphyrin viel Pyrrol entwickeln und dass Hämatoporphyrin mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung reducirt, nach dem Uebersättigen mit Alkali, den charakteristischen Geruch nach Skatol entwickelt<sup>4)</sup>. Fast die gleichen Erfahrungen haben wir mit den Bromkörpern gemacht. Es gelang mir bislang nicht daraus durch Oxydations- Reductions- oder Hydrationsagentien einfacher zusammengesetzte, krystallinische Producte zu erhalten. Gleich aber wie die genannten Derivate des Blutfarbstoffs

<sup>1)</sup> Vergl. Nencki und Berdez: Ueber die Farbstoffe der melanotischen Sarkome. Archiv f. exp. Path. u. Pharm. 20, 346—361.

<sup>2)</sup> Erhalten durch Schmelzen von Hippomelanin mit Kali. Vergl. Archiv f. exp. Path. u. Pharm. 24, 18.

<sup>3)</sup> Nach N. Sieber im Archiv f. exp. Path. u. Pharm. 20, 362—367.

<sup>4)</sup> Archiv f. exp. Path. u. Pharm. 24, 444.

giebt das rohe Bromproduct mit Kali geschmolzen anfangs Pyrrol, später viel Ammoniak, und aus der mit Essigsäure angesäuerten Schmelze entweicht Schwefelwasserstoff und Methylmercaptan, sodann gehen beim Destilliren in reichlichen Mengen Skatol und Indol über. In einem Versuche, wo ich 3 g des Bromkörpers mit 30 g Kalihydrat 5 Minuten lang geschmolzen habe, erhielt ich das Skatol in reinem Zustande als pikrinsaures Salz.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Zersetzung des Eiweisses durch die anaëroben Spaltpilze habe ich in Uebereinstimmung mit E. Salkowski gezeigt, dass in dem Eiweissmolekül 3 aromatische Gruppen, nämlich: das Tyrosin, die Phenylamidopropionsäure und die Skatolessigsäure enthalten sind <sup>1)</sup>. Leim unterscheidet sich unter anderem dadurch von Eiweiss, dass er nur eine aromatische Gruppe, d. h. die Phenylamidopropionsäure in seinem Molekül enthält. Aus der Skatolessigsäure können durch Oxydation Skatolcarbonsäure, Skatol und Indol entstehen und es ist interessant, dass die Muttersubstanz der Indigogruppe, wahrscheinlich auch die Muttersubstanz vieler thierischer Farbstoffe ist. Selbstverständlich bedarf es noch weiterer Beweise für diese Hypothese. Die Hauptschwierigkeit bildet die Isolirung des Proteinochromogens in reinem Zustande. Ich setze jedoch diese Untersuchungen fort und habe Grund zu hoffen, dass meine Bemühungen nicht erfolglos sein werden. Die Spaltung des Eiweiss durch das Pancreas hätte dann nicht als ausschliesslichen Zweck die Verdauung, d. h. die Auflösung des Eiweissmoleküls in einfachere Verbindungen, die dann in den Geweben bis zu den Endproducten des Stoffwechsels verbrannt werden. Es würden vielmehr dabei auch Producte gebildet, wie speciell das Proteinochromogen, das zum Aufbau der Gewebestheile, wie des Blutfarbstoffes und der anderen thierischen Pigmente direct verwendet wird.

Petersburg, im März 1895.

126. F. Röhmann und W. Spitzer: Ueber Oxydationswirkungen thierischer Gewebe.

(Eingegangen am 23. März.)

Neben leicht verbrennlichen »autoxydablen« Körpern werden im Thierkörper bei Körpertemperatur durch molecularen Sauerstoff schwer verbrennliche »dysoxydable« Körper (Fette, Kohlehydrate, Eiweisskörper) oxydirt, die man bisher ausserhalb des Körpers nur durch energischere Oxydationsmittel zu zerstören vermag. Zur Erklärung

<sup>1)</sup> Vgl. hierüber M. Nencki u. L. Selitrenny im Monatsh. f. Chem. 1889, 10. 506 u. 908.

dieser Thatsache ist man — wenn man von den geistvollen aber nur auf Hypothesen aufgebauten Erklärungsversuchen Pflüger's absieht — ausgegangen von einigen Reactionen, bei denen durch die Wirkung gewisser anorganischer Körper, ähnlich wie im Organismus, schwer oxydirbare Körper bei Körpertemperatur durch molecularen Sauerstoff oxydirt werden.

So hatte Hoppe-Seyler<sup>1)</sup> beobachtet, dass Palladiumwasserstoff bei Anwesenheit von molecularem Sauerstoff Jodkalium, Indigolösung, angeblich auch Ammoniak oxydirt und hieraus geschlossen, dass der aus dem Palladiumwasserstoffblech entweichende »nascirende« Wasserstoff im Stande sei, ein Sauerstoffmolekül in der Weise zu zerlegen, dass zwei Wasserstoffatome sich mit einem Sauerstoffatome vereinigen, während gleichzeitig das andere, weil in atomistischem Zustande befindlich, die etwa vorhandenen schwer verbrennlichen Körper oxydirt. Hiernach erklärt Hoppe-Seyler auch die Oxydation im Thierkörper durch die Entstehung von Wasserstoff oder stark reducirenden organischen Verbindungen.

Gegen diese Hypothese und ihre Begründung hat M. Traube<sup>2)</sup> wichtige Bedenken erhoben.

M. Traube selbst stützt sich zur Erklärung der oxydativen Wirkung des Organismus auf die sogenannten katalytischen Oxydationen.

Durch gewisse, an sich schwer oxydirbare Metalle, besonders in fein vertheiltem Zustande, oder durch gewisse Metallsalzlösungen werden bekanntlich die Sauerstoffatome des Sauerstoffmoleküls oder gewisser sauerstoffhaltiger Verbindungen, wie Wasserstoffsperoxyd, chlorsaures Kalium u. a. »erregt«, d. h. befähigt, bei gewöhnlicher Temperatur schwer oxydirbare Körper zu oxydiren. Der »Sauerstoff-erregter« erleidet hierbei keine Veränderung; er befindet sich zu Beginn und zu Ende der Reaction in demselben Zustande.

Man hat sich — wie beiläufig bemerkt sein mag — diesen Vorgang der Sauerstofferregung so vorgestellt, dass der Erregter reducirend auf den Sauerstoff abgebenden Körper, »den Sauerstoffgeber«, wirke, es bilde sich hierbei vorübergehend ein Oxyd, das von dem zu oxydiren Körper, »dem Sauerstoffnehmer«, wieder reducirt werde. So einleuchtend diese Erklärung im ersten Augenblick erscheint, so ist sie doch vielleicht nicht richtig. Es ist wahrscheinlicher, dass der Sauerstoff in einer anderen, uns zur Zeit allerdings noch nicht verständlichen Weise bei Gegenwart von Wasser lockernd auf die Atome des Sauerstoffgebers wirkt. Aus dieser Lockerung wird ein Abreißen der Sauerstoffatome durch die Zugwirkung, welche gleichzeitig der Sauerstoffnehmer vermöge seiner Affinität zum Sauerstoff und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 117, 1917.

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

seiner Masse auf die Sauerstoffatome im Sauerstoffgeber ausübt. Die Sauerstoffaffinität des Sauerstoffnehmers ist selbstverständlich geringer als die Affinität der Sauerstoffatome im Sauerstoffmoleküle zu einander, beziehentlich die Bindung der abspaltbaren Sauerstoffatome in anderen Sauerstoffspendern; anderenfalls würde ja die Wirkung des Sauerstofferregers für die Oxydation des Sauerstoffnehmers überflüssig sein.

Eine analoge Sauerstoffregung und zwar durch die als »Oxydationsfermente« wirkenden thierischen Gewebe fände nun nach M. Traube auch bei der Verbrennung im thierischen Organismus statt. Diese Hypothese hat bisher in der Physiologie nur wenig Beachtung gefunden, einerseits wohl deswegen, weil M. Traube alle Verbrennungen in dieser Weise erklären wollte und andererseits, weil er selbst keine ausreichenden experimentellen Beweise für dieselbe erbrachte.

Die Anwesenheit von Sauerstoffregern im Organismus war allerdings durch Schoenbein, Alex. Schmidt u. A. bewiesen worden, welche zeigten, dass die verschiedensten thierischen und pflanzlichen Gewebe Wasserstoffsperoxyd mit grosser Energie zu zersetzen und die Oxydation neben dem Wasserstoffsperoxyd vorhandener, schwer oxydirbarer Körper, wie Guajactinctur u. s. w., zu veranlassen im Stande sind.

Hieraus folgt aber noch nicht, dass diese Sauerstoffregger auch molecularen Sauerstoff zu activiren vermögen. Denn im Wasserstoffsperoxyd ist der Sauerstoff lockerer gebunden als im Sauerstoffmolekül. Einige Beobachtungen, wie die Bläuung der Guajactinctur durch Eiter bei Zutritt der atmosphärischen Luft, wurden wenig beachtet.

Der Nachweis, dass thierische Gewebe molecularen Sauerstoff erregen, lässt sich in sehr einfacher und schlagender Weise mit Hülfe gewisser Farbstoffsynthesen liefern.

Bereits P. Ehrlich<sup>1)</sup> hatte gefunden, dass sich nach intravenöser Einspritzung von Paraphenylendiamin und  $\alpha$ -Naphtol im Organismus Indophenol bildet. Er hatte aber diese Beobachtung nicht weiter verfolgt.

An diese Thatsache knüpften wir an. Waren im Organismus Sauerstoffregger vorhanden, so musste die Oxydation der Farbstoffcomponenten, welche von selbst an der atmosphärischen Luft nur ganz allmählich erfolgt, durch thierische Gewebe beschleunigt werden. Und dies war in ausgesprochenstem Maasse der Fall.

Mischt man  $\alpha$ -Naphtol, Paraphenylendiamin und Soda in stark verdünnten Lösungen so, dass die Flüssigkeit von den beiden ersten

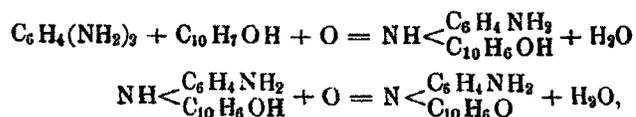
<sup>1)</sup> Das Sauerstoffbedürfniss des Organismus. Berlin 1885.

Stoffen je 1 Molekül, von letzterem 3 Moleküle enthält, so wird die Lösung beim Stehen an der Luft allmählich violett und dann blau; versetzt man aber eine Probe derselben Lösung mit einer geringen Menge frischen Organbroies, z. B. von einer Leber, die dem Thiere bald nach dem Tode entnommen und zur Entfernung des Blutes mit Wasser gründlich ausgewaschen worden war, so tritt die Verbläuung in wenigen Minuten ein.

Anstatt Paraphenyldiamin kann man Dimethylparaphenyldiamin anwenden. Ebenso gelingt mit Leichtigkeit die Bildung der Indamine, z. B. des Tolaylenblaus aus Metatoluyldiamin und Paraphenyldiamin, bezw. Dimethylparaphenyldiamin, Bindschedler's Grün aus Dimethylparaphenyldiamin und Dimethylanilin. Auch die Eurhodine lassen sich in derselben Weise erhalten.

Man kann in zweckmässiger Weise die Reaction auch so anstellen, dass man ein Papier mit der Lösung der Farbstoffcomponenten tränkt und dann z. B. mit einem Stück ausgewaschener Leber über dasselbe hinführt. Die geringen Mengen der Organsubstanz, die hierbei auf dem Papier haften bleiben, genügen, um an den Stellen der Berührung in kurzer Zeit starke Verfärbung zu bewirken, während sich die Umgebung nur schwach färbt.

Betrachten wir den Verlauf der Reaction z. B. an einem Indophenol,



so sehen wir, dass ein Sauerstoffatom die Synthese der Lenkverbindung und ein zweites Atom die Oxydation zum Farbstoff bewirkt. Beide Atome treten an verschiedenen Stellen der Moleküle ein. Wenn diese Oxydation durch molecularen Sauerstoff erfolgt, so muss derselben eine Spaltung des Sauerstoffmoleküls in seine beiden Atome vorhergehen. Dieselbe erfolgt, wenn das Gemisch der Farbstoffcomponenten an der atmosphärischen Luft steht, unter Mitwirkung des Alkalis nur langsam; fügt man aber geringe Mengen thierischer Gewebe hinzu, so wirken diese als Erreger des molecularen Sauerstoffs und beschleunigend auf die Reaction.

Auf der Sauerstofferregung durch thierische Gewebe beruht unserer Meinung nach auch die zuerst von Schmiedeberg <sup>1)</sup> beobachtete Oxydation von Benzylalkohol zu Benzoesäure und Salicylaldehyd zu Salicylsäure, welche man erhält, wenn man diese Körper bei genügendem Luftzutritt mit thierischen Geweben digerirt. Es wird ferner,

<sup>1)</sup> Arch. f. exper. Pathol. 14, 29.

wie der Eins<sup>1)</sup> von uns zeigte, Traubenzucker durch Oxydation nicht nur vom Blut, wie Cl. Bernard und Lépine gefunden haben, sondern auch von den wässrigen Extracten verschiedener Organe zerstört.

Alle diese Oxydationen werden nur vermittelt durch die Extracte von Zellen; die Körperflüssigkeiten sind mehr oder weniger unwirksam. So erfolgt die Zerstörung des Traubenzuckers durch die Lösungen von rothen und weissen Blutzellen oder aus ihnen bereiteten Chlornatriumextracten, aber nicht durch das Blutserum.

Wir würden hieraus schliessen, dass die Sauerstofferreger nur in den Zellen enthalten sind. Und in der That lässt sich dies auch mit Hilfe von Wasserstoffsperoxyd und Guajactinctur leicht nachweisen. Die rothen Blutkörperchen bewirken unter stürmischer Sauerstoffentwicklung momentan Bläuung der Guajactinctur, das Blutserum wirkt gar nicht oder, da es ja geringe Mengen von Zellen und Zelltrümmern enthält, nur sehr schwach auf Wasserstoffsperoxyd und Guajactinctur ein.

Welche Zellbestandtheile es sind, die als Sauerstofferreger wirken, wissen wir nicht. Wir haben aber bisher keinen Grund anzunehmen, dass in den verschiedenen Zellen immer nur dieselbe Substanz als Sauerstofferreger wirke, dass es also ein einheitliches »Oxydationsferment« gebe.

Fällt man den Brei frischer Organe mit Alkohol und verdrängt dann den Alkohol mit Aether, so erhält man trockene Pulver, welche die Fähigkeit, Sauerstoff zu erregen, Jahre lang behalten. Die Alkoholextracte sind unwirksam.

Ein Vergleich der Wirkung verschiedener Organe zeigt, dass dieselben den Sauerstoff mit sehr verschiedener Intensität erregen. Im Allgemeinen sind die Gewebe sehr energische Sauerstofferreger; sie wirken erheblich stärker als z. B. Palladiumblech oder ein mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech; mit letzterem gelang es uns nicht, bei Gegenwart von molecularem Sauerstoff oder auch Wasserstoffsperoxyd eine Oxydation von Traubenzucker nachzuweisen.

Die Wirkung der anorganischen Erreger wird, wie bereits Schönbein fand, durch Blausäure gehemmt, durch Kochen völlig aufgehoben. Neben den Sauerstofferregern finden sich in den Geweben stets auch reducirende Substanzen. Wenn die Organe nicht bald nach dem Tode untersucht werden, sondern erst nachdem sie einige Zeit gelegen haben, so nimmt die Menge der letzteren zu. Es erfolgt dann die Bildung der oben erwähnten Farbstoffe nicht mehr, auch trotz der Anwesenheit der Sauerstofferreger. Diese autoxydablen Stoffe werden durch Kochen nicht zerstört, wie man leicht daran erkennt, dass die gekochten Extracte Indophenolblau u. s. w. ent-

<sup>1)</sup> W. Spitzer, Berl. klin. Woch. 1894, No. 42.

färben. Die autoxydablen Körper sind also nicht identisch mit den Sauerstoffregern, sie sind nicht wie dies Hoppe-Seyler annimmt, die Ursache der Oxydation, sondern wirken stets nur reducierend. Auch in den Organen des lebenden Organismus sind Sauerstoffreger und reducierende Substanzen neben einander enthalten. Mit der Wirkung der letzteren hat sich P. Ehrlich eingehend beschäftigt. Er zeigte, dass in verschiedenen Organen Alizarinblau beziehentlich Indophenolblau mit verschiedener Stärke reducirt wird.

Die Anwesenheit der ersteren ergibt sich aus den Versuchen von Wurster <sup>1)</sup>, welcher fand, dass das nur durch activen Sauerstoff angreifbare Di- und Tetraparaphenylendiamin im thierischen Organismus in blaue Farbstoffe übergeführt wird. Auch die oben erwähnten Farbstoffsynthesen geschehen im lebenden Thiere unter dem Einfluss der Gewebe mit grösserer Schnelligkeit als ausserhalb derselben bei alleiniger Einwirkung von molecularem Sauerstoff.

Als eine den Farbstoffsynthesen vergleichbare Synthese ist auch die von E. Baumann beobachtete Bildung von Bromphenylcystein nach Eingabe von Brombenzol beim Hunde aufzufassen. Aehnlich wie die Bildung des Leucoindophenols erfolgt, indem ein Wasserstoffatom der Amidogruppe des Paraphenylendiamins und ein Wasserstoffatom aus dem Benzolkern des Phenols unter Bildung von Wasser austreten, so vereinigt sich hier das Brombenzol mit dem Cystein unter Austritt eines Wasserstoffatoms aus der SH-Gruppe des Cysteins und eines Wasserstoffatoms des Brombenzols. Die Synthese erfolgt durch die Oxydation des *erregten* molecularen Sauerstoffs.

Es scheint uns somit erwiesen, dass in den thierischen Zellen Substanzen enthalten sind, welche molecularen Sauerstoff erregen können und hierdurch im Stande sind, die Oxydation dysoxydabler Stoffe zu vermitteln.

Wir verwahren uns aber ausdrücklich gegen die Annahme, als ob nun alle Oxydationen schwer verbrennlicher Stoffe im Organismus auf Wirkung von Sauerstoffregern beruhen.

Breslau. Physiologisches Institut.

<sup>1)</sup> Arch. f. Physiol. 1887.

127. Julius Stieglitz: Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Carbodiphenylimid.

(Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.)

(Eingegangen am 25. März.)

In diesen Berichten (27, 926) habe ich, im Verein mit Dr. F. Lengfeld, die Darstellung von Alkylisoharnstoffen durch die Addition von Alkohol an Carbodiphenylimid bei 200° in geschlossenen Röhren erläutert. Jüngst haben wir<sup>1)</sup> eine zweite Methode zur Darstellung dieser Körper beschrieben, welche auf der Einwirkung des Hydrochlorids von Carbodiphenylimid auf Natriumäthylat, bei gewöhnlicher Temperatur, beruhte und folgendermaassen formulirt wurde:



Aus der Bildung des Isoharnstoffäthers wurde die gegebene Constitution für das Chlorid des Carbodiphenylimids gefolgert.

Der Vergleich der Imidoäther mit den Säureäthern legte nun den Gedanken nahe, dass wie die Carbonylgruppen (CO) der letzteren nach Claisen<sup>2)</sup> und Anderen mit Leichtigkeit Natriumalkoholate addiren und Derivate  $\text{RC}(\text{ONa})(\text{OR})_2$  geben, so die entsprechende Carbimidgruppe (C:NR) der Imidoäther und verwandter Körper auch Natriumalkoholat aufzunehmen im Stande sein würde. Der Versuch wurde zunächst an einem der einfachsten Imide, an Carbodiphenylimid ausgeführt. Das Ergebniss bestätigte die Voraussetzung der Additionsfähigkeit von Natriumalkoholat an die Carbimidgruppe auf so schlagende Weise, dass dies sich als die beste Methode erwies, solche Alkylisoharnstoffe darzustellen.

Fügt man Carbodiphenylimid zu einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat, so giebt sich sofort das Eintreten einer Reaction durch eine starke Wärmeentwicklung kund. Zur Erzielung einer glatten Reaction muss gekühlt werden. Es wurde wie folgt verfahren: 17.8 g (1 Mol.) frisch dargestelltes Carbodiphenylimid (Sdp. 169° bei 12 mm Druck) in dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols gelöst wurde durch einen Tropftrichter im Verlauf von 15 Minuten zu einer Lösung gegeben, welche aus 2.4 g Natrium (etwas mehr als 1 Atomgewicht) und 30 g absolutem Alkohol bereitet worden war und durch eine Kältemischung sorgfältig bei -5° gehalten wurde. Eine klare Lösung erfolgte. Bei Anwendung von weniger Alkohol scheidet sich eine amorphe Masse aus, vermuthlich das Natriumsalz des Aethylisocarbanilids. Die Lösung wurde über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann mit einem Strom feuchter Kohlensäure behandelt. Nach dem Eingiessen in etwa 1 L Wasser wurde der Strom

<sup>1)</sup> Americ. Chem. Journ. 17, 98.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 651 u. s. w.

noch wenige Minuten fortgesetzt, und dann wurde zwei Mal mit Aether ausgezogen. Die ätherischen Auszüge sind je fünf bis sechs Mal mit kleinen Mengen Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet worden. Das beim Abdestilliren des Aethers zurückgebliebene Oel wurde der Destillation im Vacuum unterworfen. Eine Spur Carbanilid ging über, das Thermometer stieg rasch auf 180° und das Ganze destillirte dann bis auf den letzten Tropfen bei 180 bis 181° bei 9 mm Druck. Es wurden 19.5 g Oel erhalten, welches eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit darstellte und sich vollständig frei von Carbodiphenylimid erwies.

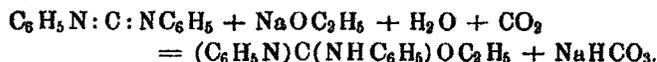
Für die Analyse wurde noch einmal destillirt; das Ganze siedete bei 182° bei 10 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{18}N_2O$ .

Procente: H 6.67, C 75.00, N 11.67.

Gef. » » 6.67, » 74.88, » 11.85.

Nach Zusammensetzung und Verhalten ist das Oel Aethylisocarbanilid (Phenylimidocarbanilsäureäthylester) und es hat sich wie folgt gebildet:



Der Brechungsexponent wurde mittels des Abbé'schen Refractometers bei 20° als 1.6028 gefunden. Die theoretische Ausbeute wäre 22 g gewesen; 19.5 g wurde erhalten, was bei den vielen Operationen einer quantitativen Reaction entspricht.

Bei dem äusserst glatten Verlauf der Reaction wird jetzt die Einwirkung von Natriumäthylat auf andere Imidokörper (und deren Hydrochloride), vor allem die Imidoäther und Amidine, ferner auf die Cyanamide und Säureamide untersucht. Hr. F. B. Dains hat auf meine Veranlassung bereits einige Alkylisoharnstoffe auf den angegebenen Wegen dargestellt und wird demnächst über ihr Verhalten berichten.

Es ist klar, dass der oben erwähnte Beweis der Constitution des Chlorids von Carbodiphenylimid hinfällig wird, da jetzt erwiesen ist, dass Natriumäthylat allein mit dem Carbodiphenylimid Aethylisocarbanilid bildet. Versuche sind in Gang, den Beweis auf anderem, einwurfsfreiem Wege zu führen. Zum Schluss möge erwähnt sein, dass Phosphorpentachlorid mit Carbanilid dasselbe Chlorid ( $C_6H_5N$ ) ( $C_6H_5NH$ )CCl zu geben scheint, nach Schmelzpunkt und Verhalten zu urtheilen; es ist aber noch nicht ganz analysenrein erhalten worden. Das würde zu einem einfachen Wege führen, von Harnstoffen aus zu Alkylisoharnstoffen zu gelangen.

128. Felix Lengfeld und Julius Stieglitz:  
Ueber Thiamine.

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]  
(Eingegangen am 25. März.)

Vor zwei Jahren haben wir<sup>1)</sup> eine Reihe von Versuchen begonnen, deren Endzweck war, zu Substitutionsderivaten des Hydrothiamins ( $\text{NH}_2\text{SH}$ ) zu gelangen durch die Einwirkung einerseits von Mercaptiden,  $\text{RSMe}$ , auf Chlor- und Bromamide,  $\text{Hal}\cdot\text{NR}$ , und andererseits von Schwefelchloriden,  $\text{R}'\text{S}\cdot\text{Hal}$ , auf Amine oder Metallamine,  $\text{Me}\text{—NR}$ . Die erste Reaction haben wir zuerst mit den entsprechenden, leichter zugänglichen Alkoholaten,  $\text{ROME}$ , untersucht und haben gefunden<sup>2)</sup>, dass während merklich ein Austausch des Broms in Bromamiden gegen die Oxyalkylgruppe stattfindet, dieses jedesmal nach einer vorübergehenden sogenannten »Beckmann'schen« Umlagerung des Bromamids geschieht, so dass nicht Hydroxylaminderivate, sondern Urethane erhalten werden. Versuche, die auf unsere Veranlassung von den HHrn. Folin und Swartz in diesem Laboratorium ausgeführt worden sind, um durch Einführung stark negativer oder positiver Gruppen in die Bromamide oder durch Anwendung höherer Alkohole die Umlagerung zu verhindern, haben zwar ergeben, dass dadurch die Umlagerung merklich erleichtert oder erschwert wird, sie haben aber doch immer zu Umlagerungsproducten geführt. Die betreffenden Versuche werden nächstens von den genannten Herren ausführlich veröffentlicht werden. Unter diesen Umständen hat der Versuch mit den Mercaptanen wenig Aussicht auf Erfolg und wir haben ihn vorläufig nicht unternommen, sondern uns zu der zweiten Reihe der Versuche gewendet, nämlich der Einwirkung von Schwefelchloriden auf Amine. Die Arbeit von Michaelis und Luxembourg in dem letztangegangenen Hefte (2) dieser Berichte<sup>3)</sup> über die Einwirkung von Einfachschwefelchlorid auf Amine veranlasst uns, schon jetzt über unsere Resultate bei der Verwendung von Schwefeldichlorid zu berichten. Es ist uns gelungen, das einfachste, bis jetzt beschriebene Thiamin, das Tetraäthylthiodiamin,  $\text{S}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ , darzustellen.

Zu 25 g Diäthylamin (4 Mol.), gelöst in 500 ccm trockenem Ligoïn (Sdp. 40—60°) und stark abgekühlt, wurde tropfenweise 8.82 g Schwefeldichlorid (1 Mol.) in 100 g Ligoïn gegeben. Die vom weissen Niederschlag abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbad von Ligoïn befreit und das zurückbleibende hellbraune Oel der Destillation im Vacuum unterworfen. Die Hauptmenge siedete nach zweimaliger Fractionirung zwischen 85 und 88° bei 19 mm Druck.

<sup>1)</sup> American Chem. Journ. 15, 215.

<sup>2)</sup> American Chem. Journ. 15, 504, und 16, 370.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 165.

Zur Analyse wurde noch einmal fractionirt und die Hauptfraction (Sdp. 87—87.5° bei 19 mm) analysirt.

Analyse: Ber. für  $\text{SN}_2\text{C}_8\text{H}_{20}$ .

Procents: C 54.55, H 11.36, N 15.91, S 18.18.

Gef. » » 54.23, » 11.47, » 16.00, » 18.30.

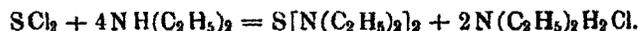
Der Körper hat die Zusammensetzung von Tetraäthylthiodiamin,  $\text{S}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ . Von einigen Chemikern<sup>1)</sup> ist aber die Frage erhoben worden, ob Zweifachchlorschwefel ein einfacher Körper oder eine Lösung von Chlor in Einfachchlorschwefel ist ( $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$ ). Ein Mittel, das zur Entscheidung dieser Frage dahin, dass der Körper  $\text{SCl}_2$  ist<sup>2)</sup>, viel beigetragen hat, nämlich die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult, scheint nicht einwurfsfrei zu sein, da offenbar  $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$  dieselbe Erniedrigung bringen müsste wie  $2\text{SCl}_2$ . Ebenso könnte ein Körper  $\text{S}_2\text{Cl}_4$  bei der bekannten leichten Dissociationsfähigkeit des Zweifachchlorschwefels möglicherweise in der betreffenden Lösung in  $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$  dissociirt sein und müsste dann ebenfalls die gleiche Gefrierpunkterniedrigung ergeben. Wir haben daher das Moleculargewicht unseres Amins in Benzollösung durch Gefrierpunkterniedrigung bestimmt.

Ber. für  $\text{SN}_2\text{C}_8\text{H}_{20}$ .

Mol.-Gew.: 176.

Gef. » » 176.3, 171.3, 174.0.

Der Körper hat also die einfache Zusammensetzung  $\text{S}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$  und seine Entstehung bestätigt, dass Zweifachchlorschwefel in der That ein einfacher Körper,  $\text{SCl}_2$ , ist.



Das Tetraäthylthiodiamin ist ein kaum gelblich gefärbtes, leichtflüssiges Oel von nicht unangenehmem Geruch. Der Atmosphäre längere Zeit ausgesetzt, färbt es sich dunkler gelb und erhält einen unangenehmen Geruch. Im Vacuum siedet es ohne Zersetzung, bei gewöhnlichem Druck zersetzt es sich etwas und siedet gegen 190°. Es ist leichter wie Wasser und wird nur sehr langsam davon angegriffen; starke Säuren zersetzen es sofort unter Ausscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd; Kalilauge zersetzt es nicht viel leichter als Wasser.

Das Tetraäthylthiodiamin ist ein Diamid der symmetrischen Unterschwefligensäure,  $\text{S}(\text{OH})_2$ . Andere Diamine (Dipropyl-, Diisobutyl-, Diamylamin) wirken ebenso auf Schwefeldichlorid.

Die Untersuchung der Einwirkung von Schwefeldichlorid auf secundäre und primäre Amine und auf Ammoniak wird fortgesetzt.

<sup>1)</sup> z. B. Isambert, Compt. rend. 86, 664.

<sup>2)</sup> Costa, Zeitschr. f. physikal. Chem. 6, 286; Dammer, Handb. I, 661.

129. W. Markownikoff. Ueber das Vorkommen des Hexanaphtens in kaukasischer Naphta.

(Eingegangen am 28. März.)

Vor einigen Jahren hatte ich zusammen mit Spadi über Hexanaphten (Hexamethylen) in kaukasischer Naphta berichtet. Den damaligen Kenntnissen über die Siedepunkte der Hexahydroderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe gemäss suchten wir diesen Körper zwischen Kohlenwasserstoffen, welche bei 70° sieden. Die ausführlichen Untersuchungen, welche N. Kijner später in unserem Laboratorium mit dem Reductionsproduct des Benzols ausgeführt hat, scheinen diese Vermuthungen zu bestätigen. Sein vollständig reines Hexahydrobenzol siedet bei 69—71°. Weitere Untersuchungen haben mir aber gezeigt, dass ungeachtet einer sorgfältigen Reinigung mit rauchender Schwefelsäure, mehrerer Analysen und des constanten Siedepunktes 69—71° unsere Substanz wenigstens aus drei Kohlenwasserstoffen bestand. Die vielmal wiederholten Versuche, einen Kohlenwasserstoff C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> mit der Siedetemperatur 69—71° aus Benzin oder Gasolin von verschiedenen kaukasischen Naphtaquellen zu erhalten, blieben fruchtlos.

Seitdem aber durch Baeyer's Untersuchungen die Siedetemperatur 79° für das synthetische Hexamethylen bekannt geworden ist, war es interessant, diese Muttersubstanz einer grossen und mit jedem Tage an Wichtigkeit zunehmenden Reihe Naphtenkohlenwasserstoffe in der Naphta zu finden, was uns dieses Mal wirklich gelungen ist.

Unser Material bestand aus Kohlenwasserstoffen vom Siedepunkt 78—80°, die vollständig frei von aromatischen Kohlenwasserstoffen waren und sehr sorgfältig fractionirt wurden.  $D_{15}^{15} = 0.756$  zeigte, dass hier ausser einigen Beimengungen von Paraffinen hauptsächlich ein Naphten vorhanden war. Um die chemische Natur desselben zu erkennen, benutzte ich die ausgezeichnete Nitrirungsmethode von M. Konowaloff.

Aus Hexamethylen kann nur ein secundäres Mononitroderivat entstehen, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CHNO<sub>2</sub>; die primären und tertiären Nitroproducte könnten nur auf Kosten der Beimischungen von Kohlenwasserstoffen, welche primäre und tertiäre Wasserstoffe enthalten, gebildet werden. Unser Kohlenwasserstoff hat uns beim Nitriren ein Nitroproduct gegeben, welches durch Lösen in Kalilauge von Beimischungen, die im Ganzen etwa 10 pCt. ausmachten, getrennt wurde. Eine Reaction auf Nitrolsäure gab es nicht. Der in Kalilauge lösliche Theil bestand also nur aus secundären Nitrokörpern. Das aus der alkalischen Lösung ausgeschiedene Product siedete hauptsächlich bei 197—200° und gab bei der Analyse Zahlen, die der Formel C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> entsprechen.

Nach dem Reduciren mit Zinn und Salzsäure erhielten wir ein Amin, das in allen seinen Eigenschaften mit dem Baeyer'schen Hexamethylenamin identisch war. Es siedete bei 132—134° (Baeyer giebt 133—134° an) und gab ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches salzsaures Salz, das, mit Aether aus alkoholischer Lösung gefällt, bei 204° schmolz und mit Goldchlorid ein aus heissem Wasser in goldgelben Blättchen krystallisirendes Salz bildete. Dieses Salz enthielt ein Molekül Krystallwasser, welches beim Trocknen im Exsiccator oder bei 100° entweicht. Getrocknetes Salz gab beim Glühen 44.63 pCt. Gold. Die Theorie fordert 44.84 pCt. Unser Kohlenwasserstoff bestand also unzweifelhaft hauptsächlich aus Hexanaphten oder Hexamethylen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und wir beabsichtigen auch diesen interessanten Kohlenwasserstoff in reinem Zustande darzustellen, um seine Eigenschaften näher kennen zu lernen.

Bei diesen Untersuchungen hat mir Herr I. Th. Murawieff Beistand geleistet, wofür ich ihm meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Moskau,  $\frac{10.}{22.}$  März 1895.

### 190. C. Liebermann und G. Cybulski: Ueber Hygrin und Hygrinsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.]

Für die aus weiter unten angeführten Gründen nothwendig gewordene Neubearbeitung der Hygrinsäure erhielten wir das Rohhygrin wieder durch die freundliche Fürsorge der Braunschweiger Chininfabrik. Dies Material stammte aus bolivianischen, namentlich Cuskoblättern, welche bei 0.8 pCt. Gesamtalkaloïden bis 0.2 pCt. Hygrin enthielten, und war an dem für die Hygrinsäuredarstellung erforderlichen »niedrig siedenden« Hygrin schon in der Fabrik dadurch angereichert worden, dass man die ätherische Hygrinlösung mit starker (1.4 spec. Gew.) Salpetersäure ausgeschüttelt hatte. Hierbei scheidet sich ein Theil des »hochsiedenden« Hygrins als krystallisirtes Nitrat aus (s. weiter unten), und kann so abgetrennt werden.

Unser Rohhygrin bestand aus den wieder frei gemachten Basen der vom krystallisirten Nitrat abfiltrirten Salze, und stellte eine dickflüssige braune Masse dar, die wir folgendermaassen auf niedrigsiedendes Hygrin verarbeiteten. Je 200 g Rohbase wurden zur Zerstörung etwaiger Acylegonine ohne Verdünnung mit 150 g 33 proc. Salzsäure stark übersäuert<sup>1)</sup> und im Wasserbade 1 Stunde am Luft-

<sup>1)</sup> Die Neutralisation erforderte ca. 120 g derselben Säure.

kühler gekocht. Nachdem dieser Lösung durch Ausäthern organische Säuren entzogen waren, wurde durch 250 g ganz concentrirte Kalilauge (2 Th. Stangenkali, 1 Th. Wasser) die Base in Freiheit gesetzt, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Stangenkali oder über entwässertem Baryt getrocknet. Die Entwässerung muss sehr sorgfältig geschehen, da die Basen sehr hartnäckig Wasser zurückhalten. Darauf wurde der Aether abdestillirt und die rückständigen öligen Basen im Vacuum, meist bei 20 mm Druck, fractionirt. Zur Hygrinsäureherstellung war die Base vom Sdp. 92—105° bei 20 mm Druck genügend rein. 3 kg Rohhygrin gaben 850 g dieser Basenfraction.

Den Siedepunkt des niedrig siedenden Hygrins  $C_8H_{15}NO$  haben wir von Neuem bestimmt und fanden ihn etwas niedriger als früher nämlich bei 92—94° bei 20 mm und bei 111—113° bei 50 mm Druck, das spec. Gew.  $^{17/100}$  betrug 0.935; die specifische Drehung  $\alpha_D = -1.3^\circ$ .

Hier mögen auch gleich einige Bemerkungen bezüglich des oben erwähnten krystallisirten Nitrats des hochsiedenden Hygrins Platz finden. Diese Verbindung, welche schon in der Fabrik aus Alkohol umkrystallisirt und so gut wie rein war, stand uns in beträchtlichen Mengen (1 kg) zur Verfügung.

Die zugehörige Base macht also offenbar einen beträchtlichen Bestandtheil des Hygrins der Cuskoblätter aus, wir schlagen daher für dieselbe den Namen Cuskhygrin vor. Diese Base ist aus dem Nitrat leicht rein zu erhalten. Sie bildet ein farbloses, schwach riechendes Oel, welches unter 32 mm Druck constant bei 185° (Therm. ganz im Dampf) siedet; das spec. Gew.  $^{17/100}$  beträgt 0.9767; sie ist optisch inactiv. Mit Wasser ist sie ohne Trübung mischbar. Ihre ätherische Lösung scheidet mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) das Nitrat krystallisirt aus. Dasselbe ist in Wasser äusserst leicht löslich. Aus der concentrirten wässrigen Lösung wird das Salz durch viel absol. (99.5procentigen) Alkohol wieder gefällt. 93procentiger Alkohol fällt dagegen nicht mehr.

Das salzsaure Cuskhygrin,  $C_{13}H_{24}N_2O \cdot 2HCl$ , erhält man durch Zusatz alkoholischer Salzsäure zur Lösung der Base in absol. Alkohol als weissen, krystallinischen, stark hygroskopischen Niederschlag. Bei 110° getrocknet ergab es:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{24}N_2O \cdot 2HCl$ .

Procente: C 52.52, H 8.75, Cl 23.90,

Gef. » » 52.14, » 8.98, » 23.56, 23.12, 23.86.

Aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes fällt Goldchlorid das salzsaure Cuskhygringoldchlorid,  $C_{13}H_{24}N_2O \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ , als gelben Niederschlag.

Analyse: Ber. Procente: Au 43.58.

Gef. » » 43.89, 43.59.

Das Platindoppelsalz,  $(C_{13}H_{24}N_2O \cdot 2 HCl) PtCl_4$ , wird nicht aus wässriger, aber aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes durch alkoholisches Platinchlorid ausgefällt.

Analyse: Ber. Procente: Pt 30.68.

Gef. " " 30.19.

Offenbar ist das Cuskhygrin diejenige Verbindung, deren nicht völlige Abtrennbarkeit von dem früher beschriebenen »hochsiedenden« Hygrin dessen Analysenzahlen in der Richtung etwas beeinflusste, dass damals auf eine Beimischung kleiner Mengen eines niedrigeren Homologen geschlossen wurde<sup>1)</sup>. Dasselbe ist wohl auch mit die Ursache des von Neumark zu niedrig gefundenen Siedepunkts des »hochsiedenden« Hygrins. Vielleicht werden sich mit der Zeit auch noch andere als die drei jetzt bekannten Basen aus dem Rohhygrin isoliren lassen.

Hygrinsäure haben wir bisher nur bei der Oxydation des »niedrigsiedenden« Hygrins  $C_8H_{15}NO$  erhalten. Zu ihrer Darstellung bedienten wir uns der früher<sup>2)</sup> angegebenen Methode mit dem Unterschiede, dass wir nach der Oxydation und Zerstörung der überschüssigen Chromsäure durch Schwefligsäureanhydrid das Chromoxyd und die Schwefelsäure gemeinsam durch gesättigte heisse Barytlösung fällten. Mittels des Pukall'schen Saugkolbens lässt sich der entstandene Brei von Chromhydroxyd und Baryumsulfat sehr gut filtriren und auswaschen. Im Filtrat wird dann der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt und das letztere Filtrat unter Zusatz von Blutkohle im Kupferkessel auf ein kleines Volum eingekocht. So kann man relativ grosse Mengen Hygrinsäure trotz der dabei ins Spiel kommenden grossen Flüssigkeits- und Niederschlagsmengen, in wenigen Tagen darstellen. Die Weiterreinigung der Hygrinsäure durch das Kupfersalz geschah wie früher, nur wurde das Letztere aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und die Mutterlaugen davon mit absolutem Aether ausgefällt. Aus dem Porzellan vom Absaugen des Kupfersalzes wurden noch neue Mengen Kupfersalz gewonnen, bis man zuletzt auf unkrystallisirbare Schmierer stiess. Aus dem reinen Kupfersalz wird die Säure leicht mittels Schwefelwasserstoffs, bei möglichstem Luftabschluss, gewonnen.

400 g niedrig siedendes Hygrin gaben 125 g hygrinsaures Kupfer und daraus 80 g Hygrinsäure. Letztere wurde zur Beurtheilung ihrer Reinheit von Neuem analysirt, und ergab, nach 6stündigem Trocknen bei 50°:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{11}NO_3$ .

Procente: C 55.81, H 8.33, N 10.84.

Gef. " " 55.42, " 8.77, " 10.64.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 679.

<sup>2)</sup> Liebermann und Kühling, diese Berichte 24, 407.

Die früher<sup>1)</sup> beobachtete Schwierigkeit beim Schmelzpunkt klärte sich einfach dahin auf, dass die Hygrinsäure, auch aus Aetheralkohol umkrystallisirt, ihr Mol. Krystallwasser behält; letzteres auch leicht aus der Luft wiederaufnimmt. Die beobachteten niedrigeren unregelmässigen Schmelzpunkte gehören der wasserhaltigen Verbindung an, der Schmelzpunkt 164° ist der der wasserfreien Säure.

Der Trockenverlust der wasserhaltigen Hygrinsäure betrug (bis zur Gewichtskonstanz bei 50°)

Analyse: Ber. für  $C_6H_{11}NO_2 + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  11.56.

Gef. » » 11.55.

Hygrinsaures Kupfer war dagegen krystallwasserfrei.

Die auf demselben Wege vor mehreren Jahren zuerst von Kühling und dem Einen von uns<sup>2)</sup> erhaltene Hygrinsäure wurde damals als eine Piperidinmonocarbonsäure angesprochen, weil sie beim Kochen mit Goldchlorid in Kohlensäure und ein Golddoppelsalz von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Piperidingolddoppelsalzes zerfiel. Eine Untersuchung letzterer Base konnte damals aus Mangel an Material nicht über einige der einfachsten Kennzeichen (leicht flüchtige, stark alkalische, nach Piperidin riechende Base) hinaus ausgedehnt werden.

Auch von dem beabsichtigten Vergleich mit den damals erst zum Theil bekannten drei theoretisch möglichen Piperidinmonocarbonsäuren wurde auf Wunsch des Hrn. Prof. Ladenburg Abstand genommen, da dieser bereits mit der Synthese der Piperidincarbonsäuren beschäftigt war. Ladenburg<sup>3)</sup> zeigte dann später in Verbindung mit den HHrn. Wendler und Karau, dass keine der drei Piperidinmonocarbonsäuren mit Hygrinsäure identisch ist. Hierdurch war eine weitere Aufklärung der Hygrinsäure erforderlich geworden.

Diese konnte offenbar dem analytischen Material zufolge nur in der Richtung gesucht werden, dass in der Hygrinsäure event. die Carbonsäure einer mit dem Piperidin gleich zusammengesetzten und diesem auch in anderer Richtung ähnlichen Base vorläge. In dieser Hinsicht liess sich zunächst an die verschiedenen Methylpyrrolidine denken. Im Folgenden wird in der That gezeigt werden, dass die Spaltbase  $C_5H_{11}N$  der Hygrinsäure ein solches und zwar das *n*-Methylpyrrolidin ist.

Es war daher nöthig, jetzt die Spaltbase der Hygrinsäure in grösserer Menge darzustellen, wozu diesmal allerdings ein beträchtliches Quantum Hygrinsäure zur Verfügung stand. Für die Kohlensäureabspaltung schien aber das frühere Verfahren des Kochens mit Gold-

<sup>1)</sup> Liebermann und Kühling, diese Berichte 24, 407.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 407. <sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 640 und 25, 2768.

chlorid wenig geeignet, da hierbei — wie das gleichzeitige Auftreten von metallischem Gold früher (l. c.) gezeigt hatte — eine partielle Oxydation der Base als Nebenreaction auftrat. Auch Versuche der Destillation von Hygrinsäure über Kalk, Baryt u. A. ergaben weniger günstige Resultate. Dagegen lässt sich durch trockene Destillation der Hygrinsäure, entgegen der früheren Angabe, ganz gut die Kohlensäureabspaltung bewerkstelligen, wenn man nur dafür Sorge trägt, dass die Hygrinsäure vorher von ihrem Krystallwasser und von Feuchtigkeit gänzlich befreit wird. Die trockene Hygrinsäure wird dazu zweckmässig im Sandbade aus einer Fraktionirungskugel destillirt, deren seitliches Ansatzrohr etwa 10 cm über der Kugel liegt. Bald nach dem Schmelzen der Substanz (164°) tritt stürmische Kohlensäureentwicklung ein, und es geht eine farblose Base über. Je 5 g Hygrinsäure gaben 2.3 g Destillat (ber. 3.2 g). Eine Verkohlung tritt dabei nicht ein, doch bleibt zuletzt etwas einer schwer flüchtigen Substanz im Fractionirgefäss zurück.

War die Hygrinsäure noch wasserhaltig, so geht viel weniger von der leichtflüchtigen Base, sondern bei höherer Temperatur eine Substanz über, welche im Destillat eine mit der erstübergehenden nicht mischbare untere Schicht bildet, die zum Theil eine concentrirte wässrige Lösung des Carbonats der Base darstellt. Auch bei trockner Hygrinsäure ist das Destillat keineswegs einheitlich, wie die fractionirte Destillation zeigt. Der Haupttheil geht allerdings bei 81—83° über, dann aber folgen höher siedende Fractionen, die wohl von Veränderungen herrühren, welche die erstere Base bei der Temperatur der Zersetzung der Hygrinsäure erfährt. Bisher haben wir indessen nur die niedriger siedende Base genauer untersucht.

Das *n*-Methylpyrrolidin, als welches sich, wie das Folgende zeigt, die letztere Verbindung erwies, ist von Ciamician und Magnaghi<sup>1)</sup> vom Pyrrol und Methylpyrrolin aus dargestellt, aber nur ganz kurz als eine bei 81—83° siedende Base beschrieben worden, welche ein schönes Goldsalz giebt, das in Blättchen krystallisirt und in kaltem Wasser wenig löslich ist. Offenbar ist die Verbindung nur in kleiner Menge erhalten worden.

Die von uns erhaltene Base siedet (corr.) von 81—83° und ist eine sehr starke Base, die an der Luft Kohlensäure und Wasser anzieht. Ihr Geruch ist zugleich pyridin- und piperidinähnlich, erinnert aber auch an Coniïn und Nicotin. Ihre Dämpfe verursachen beim Einathmen heftige Kopfschmerzen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2080.

<sup>2)</sup> In allerdings weit geringerem Grade wirkt auch niedrig siedendes Hygrin so, aber mehr individuell; bei einem der Mitarbeiter meines Laboratoriums riefen schon ganz geringe Mengen der Dämpfe, namentlich des *n*-Methylpyrrolidins, heftiges Erbrechen hervor.

Aus der mit Salzsäure abgestumpften Lösung der Base fällt Goldchlorid sehr reichlich einen eigelben Niederschlag. Derselbe löst sich beim Sieden der Flüssigkeit schnell auf; beim Erkalten krystallisieren federartig gruppierte breite Nadeln oder schmale Blättchen aus. Der Niederschlag ist in kaltem Wasser nicht gerade leicht, aber doch noch so weit löslich, dass das Auswaschen vorsichtig geschehen muss. Der Schmelzpunkt des Goldsalzes liegt bei 218°. Das Salz ist wasserfrei.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ .

Procente: C 14.14, H 2.82, Au 46.86.

Gef. » I): » 14.37, » 3.28, II: » 46.28, III: 46.11.

Dies Salz hat daher mit dem entsprechenden Piperidinsalz die grösste Aehnlichkeit.

Salzsaures *n*-Methylpyrrolidinplatinchlorid,  
 $(C_5H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

Mit wässrigem Platinchlorid giebt salzsaures *n*-Methylpyrrolidin keinen Niederschlag. Die Fällung erfolgt erst nach Zusatz von viel absolutem Alkohol, wie dies auch beim Piperidin der Fall ist. Das Salz schmilzt bei 233°. Nach dem Trocknen bei 105° gab es:

Analyse: Ber. für  $(C_5H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ .

Procente: Pt 33.51.

Gef. (3 succ. Fällungen) » » 33.24, 33.45, 33.53

Aus dem salzsauren Salz des *n*-Methylpyrrolidins fällt:

Pikrinsäure das Pikrat in hübschen Nadeln;

Sublimatlösung nach einigen Augenblicken schöne farblose Nadeln;

Kaliumquecksilberjodid eine gelbe Milch, die bald zu schönen Nadeln erstarrt.

Die grössere Menge Materials gestattete diesmal auch leicht die Unterschiede unserer Base vom Piperidin festzustellen. Sie liegen namentlich darin, dass:

unsere Base unter den Bedingungen, unter welchen Piperidin Nitrosopiperidin bildet, keine Nitrosoverbindung giebt;

Benzoylchlorid keine dem Benzoylpiperidin ähnliche Verbindung bildet;

die Base mit Schwefelkohlenstoff nicht reagirt, während Piperidin damit sofort zu dithiocarbopiperidylsaurem Piperidin erstarrt.

Zugleich lässt sich hieraus schliessen, dass unsere Base tertiär ist. Hiernach wird es verständlich, weshalb auch die Hygrine tertiäre Basen sind, sowie die Heftigkeit, mit der sie sich mit Jodmethyl verbinden.

Auch der Pyrrolrest markirt sich in unserer Base sehr schön und leicht. Leitet man in die ätherische Lösung der Base Salzsäure-

<sup>1)</sup> I: besondere Darstellung; II, III: succ. Anschüsse.

gas, so fällt das salzsaure Salz zuerst in weissen krystallinischen Flocken aus, die aber bald harzig zusammenballen; im Ueberschuss des Salzsäuregases färbt sich das Salz bald schön fuchsinroth. Daher wird auch ein mit Salzsäure getränkter Fichtenspahn, namentlich in den überhitzten und dadurch theilweise zersetzten Dämpfen der Base roth. Ebenso färbt natürlich auch der Dampf der überhitzten Hygrinsäure den salzsäuregetränkten Fichtenspahn roth; ebenso, wenn auch schwächer, reagirt der überhitzte Dampf des Hygrins.

Die von J. Herzig und H. Meyer<sup>1)</sup> vor Kurzem veröffentlichte schöne Methode der Bestimmung am Stickstoff vorhandener Methylgruppen gab uns die erwünschte Gelegenheit, auch noch diesen Punkt in der Constitution unserer Base besonders festzustellen.

Analyse: Ber. für  $C_4H_9 \cdot N \cdot CH_3$ .

Procente:  $CH_3$  17.6.

Gef. » » 17.0, 17.2.

Der gleiche Versuch ergab bei der Hygrinsäure:

Analyse: Ber. für  $C_4H_8 \cdot NCH_2 \cdot CO_2H$ .

Procente:  $CH_3$  11.6.

Gef. » » 11.3, 10.4.

Hiernach halten wir die Constitution der Hygrinsäure als *n*-Methylpyrrolidinmonocarbonsäure für scharf bewiesen.

Welche der beiden theoretisch möglichen Isomeren,  $\alpha$  oder  $\beta$ , vorliegt, lässt sich noch nicht übersehen; die leichte Kohlensäureabspaltung dürfte aber wohl auf die  $\alpha$ -Verbindung hindeuten.

Die Methode von Herzig und Meyer wurde noch gleich weiter auf die Hygrine angewendet, nachdem sich gezeigt hatte, dass dieselben nach der Methode von Zeisel nicht reagiren, also kein Methyl am Sauerstoff enthalten.

Es wurde gefunden<sup>2)</sup>:

Analyse: Ber. für niedrig siedendes Hygrin:  $C_8H_{15}NO = C_7H_{13}(NCH_3)O$ .

Procente:  $CH_3$  10.6.

Gef. » » 9.8.

Ber. für Cuskygrin  $C_{11}H_{18}(NCH_3)_2O$ .

Procente:  $CH_3$  13.4.

Gef. » » 12.2.

Für das Hygrin  $C_8H_{15}NO$  liegt, da auch der Carbonylcharakter seines Sauerstoffs, durch Ueberführung in ein Oxim, nachgewiesen

<sup>1)</sup> Monatshefte 15, 613.

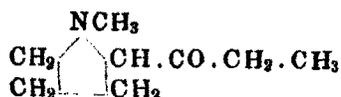
<sup>2)</sup> Beiläufig wurde auch noch Tropinsäure auf am Stickstoff befindliches Methyl untersucht:

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}(NCH_3)O_4$ .

Procente:  $CH_3$  8.0.

Gef. » » 7.4.

ist <sup>1)</sup>, die Wahl nur noch zwischen wenigen Formeln, d. h. an welcher Stelle der Dreikohlenstoffseitenkette man die Carbonylgruppe annehmen will. In dem Gedanken, dass die Constitution vielleicht die folgende sein möchte:



wurde ein vorläufiger Versuch der Synthese des Hygrins  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$  aus Hygrinsäurechlorid und Zinkäthyl angestellt. Derselbe ergab auch eine Base, die aber bisher noch nicht eingehender untersucht werden konnte.

Zu dem Hygrin  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$  steht das Cuskygrin  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$  der Formel nach anscheinend in dem einfachen Verhältnis, dass ein Wasserstoff der ersteren durch einen einwerthigen *n*-Methylpyrrolidinrest ersetzt ist. Doch ist dieser Auffassung vorläufig der Oxydationsverlauf nicht gerade günstig.

Noch möchten wir erwähnen, dass die Hygrine beim Erhitzen mit festem Kali energisch zersetzt werden, und dass diese Reaction vielleicht weitere Aufschlüsse über ihre Constitution zu liefern im Stande sein wird.

Mit dem Nachweis, dass die Hygrine *n*-Methylpyrrolidinabkömmlinge sind, treten dieselben in eine gewisse nähere Beziehung zum Nicotin, in welchem Pinner <sup>2)</sup> aus seinen Untersuchungen gleichfalls auf den *n*-Methylpyrrolidinrest schliesst, ohne ihn allerdings bisher aus dieser Verbindung isolirt zu haben. Das Nicotin ist also jedenfalls nicht mehr der einzige Vertreter dieser Grundform unter den natürlich vorkommenden Alkaloiden.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

### 181. Emil Fischer und Hugo Hütz: Ueber eine neue Bildungsweise von Indolderivaten.

(Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.)

(Eingegangen am 18. März.)

Das  $\alpha$ -Benzoinoxim <sup>1)</sup> verliert beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure die Elemente des Wassers und verwandelt sich in eine Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}$ , welche bei Einwirkung von reducirenden Agentien leicht und vollständig in Pr<sup>2</sup>-Phenylindol übergeht. Da dieselbe ferner den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv

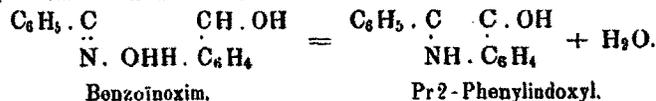
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 351.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 292.

<sup>3)</sup> M. Wittenberg und V. Meyer, diese Berichte 16, 504.

färbt und sich in Alkalien leicht löst, so muss man annehmen, dass der Sauerstoff als Hydroxyl im Pyrrolkern steht. Wir betrachten sie demnach als Oxyphenylindol oder, was dasselbe ist, als Pr 2-Phenylindoxyl.

Ihre Entstehung aus dem Benzoïnoxim ist ein recht merkwürdiger Vorgang, welcher ohne Analogie dasteht und sich schematisch folgendermaassen darstellen lässt.



Die Reaction scheint aber nur eine beschränkte Gültigkeit zu haben; denn es ist uns weder bei dem Oxim des Desoxybenzoïns,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , noch bei dem Phenylacetoxim,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NOH}$ ,

gelungen, auf die gleiche Art ein Indol zu gewinnen.

Der Vorgang ist ferner durch die Configuration der Oximgruppe beeinflusst, wie das Verhalten des  $\beta$ -Benzoïnoxims<sup>1)</sup> beweist. Ein Präparat, welches nicht ganz frei von  $\alpha$ -Verbindung war, gab allerdings etwas Phenylindoxyl, aber doch so wenig, dass dasselbe vielleicht nur von dem isomeren Oxim her stammt. Es wäre deshalb wohl noch möglich, dass das bisher unbekannte  $\beta$ -Oxim des Desoxybenzoïns im Gegensatze zu der geprüften  $\alpha$ -Verbindung in Phenylindol übergeführt werden kann.

Vor 7 Jahren hat Laubmann<sup>2)</sup> aus dem Phenylhydrazon des Benzoylcarbinols durch Schmelzen mit Chlorzink ein amorphes Product gewonnen, welches nach der Entstehungsweise und der Analyse Phenylindoxyl hätte sein können. Da aber die Reduction zu Phenylindol nicht gelang, so hat Laubmann selbst die Richtigkeit seiner Formel in Zweifel gezogen. In der That zeigt sein Product mit der von uns gewonnenen Verbindung nicht die geringste Aehnlichkeit.

#### Pr 2-Phenylindoxyl.

Das fein gepulverte  $\alpha$ -Benzoïnoxim löst sich in der 20fachen Menge kalter concentrirter Schwefelsäure beim kräftigen Umschütteln ziemlich leicht auf und die Flüssigkeit färbt sich erst gelbbraun, später dunkelroth. Giesst man dieselbe nach 3stündigem Stehen bei Zimmertemperatur auf Eiswasser, so fällt das Phenylindoxyl als gelber flockiger Niederschlag. Dasselbe wird ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Aethers aus warmem Chloroform umkrystallisirt. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, hat es die Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}$ .

Analyse: Ber. Procente: C 80.39, H 5.26, N 6.70.  
Gef. » » 80.65, » 5.40, » 6.76.

<sup>1)</sup> A. Werner, diese Berichte 23, 2334.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 243, 246.

Das Phenylindoxyl bildet kleine, gelbe, glänzende Nadeln; es schmilzt nicht ganz constant, beim raschen Erhitzen gegen  $175^{\circ}$ , zu einer gelben Flüssigkeit, welche sich alsbald unter starker Gasentwicklung in eine dunkle theerartige Masse verwandelt. Bei grösseren Mengen findet diese Zersetzung unter Verpuffung statt.

Von verdünnter Natronlauge wird es rasch aufgenommen, durch concentrirte Natronlauge aber wieder als Salz gefällt. Die alkalische Lösung scheidet beim Ansäuern die unveränderte Substanz ab. Beim Stehen an der Luft aber färbt sie sich durch Oxydation langsam dunkelgrün und scheidet braune Flocken ab. Den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn färbt die Lösung des Phenylindoxyls in verdünntem Alkohol je nach der Concentration roth- bis blauviolett. In warmer starker Salzsäure löst sich die Verbindung in erheblicher Menge, wird aber durch Wasser gefällt. Beim Erkalten der salzsauren Lösung krystallisiren feine, farblose Nadeln, welche indessen beim Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum alle Salzsäure verlieren. Die Lösung in Benzol färbt sich auf Zusatz von Pikrinsäure roth, was auf die Bildung eines Pikrates hindeutet; aber dasselbe ist nicht sehr beständig, da bei Anwendung von molecularen Mengen der grössere Theil des Phenylindoxyls aus der Benzollösung unverändert auskrystallisirt.

Die Bildung des Phenylindoxyls ist ein recht glatter Process, denn die Ausbeute an Rohproduct beträgt etwa 80 pCt. und die an reinem krystallisirten Präparat etwa 60 pCt. des angewandten Oxims.

Fast ebenso leicht entsteht das Phenylindoxyl aus dem Oxim des Methylbenzofins mit concentrirter Schwefelsäure, wobei die Methylgruppe abgespalten wird.

Aehnlich der Schwefelsäure wirkt beim  $\alpha$ -Benzofinoxim Erhitzen mit trockenem Chlorzink auf  $100^{\circ}$ , nur ist die Ausbeute an Phenylindoxyl sehr viel geringer.

#### Reduction des Phenylindoxyls.

Dieselbe erfolgt leicht und mit recht guter Ausbeute, wenn man 1 Theil Phenylindoxyl in 20 Theilen Eisessig löst, 2 Theile Zinkstaub zufügt und  $1\frac{1}{2}$  Stunden in gelindem Sieden erhält. Das Filtrat scheidet beim Verdünnen mit Wasser alsbald das gebildete Pr2-Phenylindol ab. Letzteres wurde durch den Schmelzpunkt, das Pikrat, die Fichtenspähureaction, die Löslichkeit und die Analyse identificirt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}N$ .

Procente: C 87.05, H 5.70, N 7.25.

Gef. » » 87.08, » 5.72, » 7.41.

Dieselbe Verwandlung erleidet das Phenylindoxyl beim Kochen mit einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig.

182. A. Michaelis: Ueber einige Quecksilberverbindungen der aromatischen Reihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingeg. am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Da zur Darstellung einer Reihe von aromatischen Phosphor-, Arsen-Borverbindungen u. s. w. die Anwendung der entsprechenden Quecksilberverbindungen nöthig ist, so hatten für mich dieselben ein besonderes Interesse. Ich habe deshalb von einigen meiner Schüler eine Reihe noch nicht bekannter aromatischer Quecksilberverbindungen darstellen lassen, die zum grössten Theil weiter mit anorganischen Chloriden umgesetzt wurden. Da diese Quecksilberverbindungen auch sonst von Interesse sind, so theile ich die Darstellung und Eigenschaften derselben hier mit.

Von den drei isomeren Quecksilberditolylen sind die *o*- und *p*-Verbindung durch die Untersuchungen von Ladenburg<sup>1)</sup> sowie von La Coste und Michaelis<sup>2)</sup> hinlänglich bekannt. Die *m*-Verbindung war dagegen noch nicht dargestellt. Ich habe dieselbe von Hrn. Dr. Berghegger untersuchen, sowie eine Reihe von Derivaten derselben darstellen lassen<sup>3)</sup>.

*m*-Quecksilberditolyl,  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung wird entsprechend der allgemeinen Methode von Dreher und Otto *m*-Bromtoluol mit Natriumamalgam, Xylol und Essigäther erhitzt. Das dazu nöthige *m*-Bromtoluol war nach der von A. Wroblewsky<sup>4)</sup> angegebenen von A. Grete<sup>5)</sup> verbesserten Methode durch Bromiren von Acettoluid (Gemisch der *o*- und *p*-Verbindung), Abspalten des *m*-Bromtoluidins und Diazotiren desselben in alkoholischer Lösung erhalten. Die Gewinnung dieser Verbindung mit einigermaassen befriedigender Ausbeute gelingt nur bei sehr exacten Arbeiten<sup>6)</sup>.

Gleiche Volumina des reinen völlig trocknen *m*-Bromtoluols und bei 136—140° siedenden Steinkohlen-Xylols werden mit  $\frac{1}{10}$  Volum Essigester vermischt und in einem geräumigen Kolben mit 2.7 bis 3procentigem Natriumamalgam, das die doppelte der berechneten

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 173, 162.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 201, 184.

<sup>3)</sup> Das mittelst des *m*-Quecksilberditolyls erhaltene *m*-Tolylchlorphosphin wird in einer grösseren Abhandlung über die Chlorphosphine an anderen Ort näher beschrieben werden.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 168, 155.    <sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 177, 231.

<sup>6)</sup> Die genauere Beschreibung der Darstellung ist angegeben: Eisenlohr: Ueber das *m*-Tritolylarsin; Berghegger: Ueber *m*-Quecksilberditolyl und *m*-Tolylphosphorverbindungen, Inaugural-Dissertationen, Rostock 1893 und 1894.

Menge von Natrium enthält, 6 bis 8 Stunden am Rückflusskühler im Oelbad auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Nach Beendigung der Reaction hat sich ein dicker gelber Kuchen von Bromnatrium gebildet, während das Quecksilberditolyl zum grössten Theil in dem darüberstehenden Xylol gelöst ist. Das letztere wird alsdann möglichst rein abgegossen und filtrirt, worauf der Rückstand mehrmals mit Benzol ausgezogen wird. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, ist es rathsam, immer nur kleine Portionen auf einmal zu verarbeiten. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt das *m*-Quecksilberditolyl in gelblichen Krystallen zurück, die sich stark an der Wandung der Krystallisationschale hinaufziehen. Um die Verbindung völlig rein zu erhalten, wird sie am besten aus warmem Essigester umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procenta: C 44.00, H 3.70,

Gef. » » 43.46, 43.51, » 3.90, 3.43.

Ber. Procenta: Hg 52.30.

Gef. » » 52.37.

Das *m*-Quecksilberditolyl bildet farblose oder schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei  $102^{\circ}$  schmelzen und schon in kaltem Benzol, sowie in Chloroform, Aceton und Essigester, schwer in Alkohol, Aether und Petroläther löslich sind. Es schmilzt also niedriger als die *o*-Verbindung, deren Schmelzpunkt bei  $170^{\circ}$  liegt und bedeutend niedriger als das *p*-Quecksilberditolyl, welches erst bei  $235^{\circ}$  schmilzt. Mit concentrirter Salzsäure gekocht geht das *m*-Quecksilberditolyl vollkommen in Lösung, indem es quantitativ in Toluol und Quecksilberchlorid zerfällt.

Die Ausbeute an der *m*-Verbindung beträgt etwa 50 pCt. des angewandten *m*-Bromtoluols.

#### *m*-Quecksilbertolylchlorid, Cl. Hg. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> CH<sub>3</sub>.

Diese Verbindung ist schon früher von Michaelis und Genzken<sup>1)</sup> aus dem *m*-Tritolylstibinquecksilberchlorid, (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>Sb, HgCl<sub>2</sub>, durch Kochen mit Alkohol erhalten worden. Aus dem *m*-Quecksilberditolyl wird sie leicht durch Erhitzen mit alkoholischem Quecksilberchlorid erhalten. Beim Erkalten der Lösung scheidet sie sich sofort krystallinisch aus.

Analyse: Ber. Procenta: Cl 10.87.

Gef. » » 10.70.

Das *m*-Quecksilbertolylchlorid krystallisirt in weissen, büschelförmig angeordneten Nadeln, die bei  $159-160^{\circ}$  schmelzen und in Chloroform- und Benzol leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Beim Erhitzen im Reagenzglas sublimirt es unzersetzt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 242, 185.

*m*-Quecksilbertolylbromid, Br. Hg. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>.

Ebenso wie das Chlorid wird diese Verbindung durch Erhitzen von Quecksilberditolyl mit alkoholischem Quecksilberbromid erhalten,

Analyse: Ber. Procente: Br 21.56.  
Gef. » » 21.22.

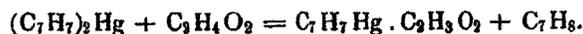
Sie krystallisirt aus sehr viel Alkohol in weissen langen Nadeln die bei 183—184° schmelzen.

*m*-Quecksilbertolyljodid, J. Hg. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>,

krystallisirt aus Alkohol in weissen perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 161—162° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: J 30.33.  
Gef. » » 29.89.

Ebenso leicht wie mit Quecksilberchlorid u. s. w. setzt sich das *m*-Quecksilberditolyl mit organischen Säuren um, wobei die betreffenden Säurederivate und Toluol entstehen:



Diese Säureverbindungen sind alle leicht und schön krystallisirt zu erhalten.

*m*-Quecksilbertolylacetat, CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>.Hg.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>,

krystallisirt beim Verdünnen einer heissen Lösung von Quecksilberditolyl in Eisessig mit Wasser in schönen weissen Nadeln, die sich zu grossen runden Kuppen anordnen.

Analyse: Ber. Procente: C 30.91, H 2.86.  
Gef. » » 30.48, » 3.08.

Die Verbindung schmilzt bei 83—84° und ist in kaltem Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leicht löslich.

*m*-Quecksilbertolylformiat, Hg<sup>CO<sub>2</sub>H</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>,

scheidet sich beim Verdünnen der Lösung von Quecksilberditolyl in heisser concentrirter Ameisensäure mit viel Wasser in langen Nadeln aus, die bei 106° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 28.54, H 2.38.  
Gef. » » 28.47, » 2.68.

*m*-Quecksilbertolylpropionat, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CO<sub>2</sub>.Hg.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>,

bildet lange weisse Nadeln, die bei 102° schmelzen und in kaltem Wasser nicht, in heissem wenig, in Alkohol leicht löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: C 32.93, H 3.30.  
Gef. » » 32.46, » 3.57.

Eine weitere Reihe von aromatischen Quecksilberverbindungen ist von Hrn. B. Sonnenkolb dargestellt worden, nämlich das Quecksilberdispseudocumyl, Quecksilberdimesityl, Quecksilberdicymyl und Quecksilberdiphenylphenyl.

**Quecksilberdispseudocumyl,  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)_2$ .**

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Verbindung diente das durch directes Bromiren von Pseudocumol bei Gegenwart von Jod erhaltene Monobrompseudocumol von der Stellung 1346 (Br in 6) das bei  $73^\circ$  schmilzt. Dieses wurde in der oben angegebenen Weise unter Anwendung von  $1\frac{1}{2}$ procentigem Natriumamalgam in die Quecksilberverbindung übergeführt und letztere mit Benzol extrahirt. Aus diesem krystallisirte die Verbindung beim Verdunsten leicht.

Analyse: Ber. Procente: Hg 45.66, C 49.31.  
 Gef. » » 45.74, » 48.88, 49.38.  
 Ber. Procente: H 5.02.  
 Gef. » » 4.86, 5.31.

Das Quecksilberdispseudocumyl bildet weisse Prismen, die bei  $189^\circ$  schmelzen und in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht, schwer in siedendem und unlöslich in kaltem Alkohol sind. Es wird auch durch längeres Erhitzen mit concentrirter Salzsäure nicht zersetzt.

Die Ausbeute beträgt 28—30 pCt. der theoretischen.

Die Halogenderivate werden auch hier leicht durch Erhitzen von gleichen Molekülen des Quecksilberdispseudocumyls mit dem Halogenquecksilber in alkoholischer Lösung erhalten.

Das Chlorid,  $\text{Cl} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ , bildet kleine Nadeln die bei  $201^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 10.01.  
 Gef. » » 10.02.

Das Bromid wird als mikrokrystallinisches weisses Pulver vom Schmelzpunkt  $211^\circ$  erhalten.

Analyse: Ber. Procente: Br 20.03.  
 Gef. » » 19.44.

Das Jodid entsteht nur im reinen Zustand, wenn Quecksilberdispseudocumyl mit einem Ueberschuss von Quecksilberjodid und Alkohol im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf  $130$ — $140^\circ$  erhitzt wird, und bildet kleine weiche seidenglänzende Nadeln, die bei  $196$ — $197^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: J 28.47.  
 Gef. » » 27.91.

**Quecksilberdimesityl,  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)_2$ .**

Die unter Anwendung von reinem Monobrommesitylen dargestellte Verbindung bildet silberglänzende Nadeln, die bei  $236^\circ$  schmelzen und in Benzol ziemlich leicht, in Alkohol sehr schwer löslich sind. Die Ausbeute ist nur sehr gering.

Analyse: Ber. Procente: C 49.31, H 5.02, Hg 45.66.  
 Gef. » » 49.04, » 5.04, » 45.36.

Die Halogenderivate des Quecksilberdimesityls sind in Alkohol bei Weitem schwerer löslich als die entsprechenden des Quecksilber-

dipseudocumyls. Das Chlorid bildet Nadeln, die bei 200° schmelzen, das Bromid schmilzt bei 194°, das Jodid (lange feine farblose Nadeln) bei 178°.

Quecksilberdicymyl,  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$ .

Diese Verbindung ist schon früher von Paternò und Colombo<sup>1)</sup> erhalten, jedoch nicht analysirt worden.

Die von mir unter Anwendung von reinem Bromcymol<sup>2)</sup> dargestellte Verbindung krystallisirte aus Alkohol in weissen verfilzten Nadeln, welche bei 134° schmolzen.

Analyse: Ber. Procente: C 51.50, H 5.58, Hg 42.91.

Gef. » » 51.43, » 5.72, » 42.80.

Das Quecksilberdicymyl löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Xylol und Chloroform und besitzt einen eigenthümlichen Geruch. Von Salzsäure wird es beim Erhitzen ziemlich leicht zersetzt.

Die Halogenderivate lassen sich leicht erhalten und krystallisiren in glänzenden Nadeln; das Chlorid schmilzt bei 156°, das Bromid bei 163°, das besonders gut krystallisirende Jodid bei 169°.

Quecksilberdiphenylphenyl,  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

Diese Verbindung wurde unter Anwendung von *m*-Bromdiphenyl, das nach den Angaben von G. Schultz<sup>3)</sup> dargestellt war (Schmelzpunkt 89°), wenn auch nur in geringer Ausbeute (10 pCt. der theoretischen) erhalten. Es krystallisirt aus Benzol in kleinen, wenig glänzenden Schuppen, die bei 216° schmelzen und ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 56.91, H 3.55, Hg 39.52.

Gef. » » 56.46, » 3.63, » 39.28.

Die Verbindung ist sehr beständig, so dass sie durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure gar nicht verändert wird.

Die Halogenderivate werden am besten durch Erhitzen der Quecksilberverbindung mit Alkohol und Quecksilberhalogen im zugeschmolzenen Rohr dargestellt. Sie bilden weisse krystallinische Pulver, deren Schmelzpunkt über 325° liegt.

Erhitzt man Dibromdiphenyl,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  mit Xylol, Natriumamalgam und Essigester, so erfolgt ebenfalls Reaction und es wird eine krystallinische aromatische Quecksilberverbindung gebildet, die jedoch in allen Lösungsmitteln unlöslich war und sich deshalb nicht von fein vertheiltem Quecksilber trennen liess. Sie bildete ein feines gelbes Krystallpulver. Vielleicht liegt in derselben die durch Quecksilber geschlossene Verbindung:



vor.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1749.    <sup>2)</sup> Landolph, diese Berichte 5, 267.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 174, 207.

Zum Schluss möchte ich noch bemerken, dass Versuche, ein Quecksilberacetophenon,  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$ , oder einen Quecksilberbenzoesäureester,  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , zu erhalten, resultatlos verliefen.

Rostock, März 1895.

133. A. Herre: Ueber die Thionylverbindungen einiger aromatischer Amidosäureester.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.)

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Michaelis und Siebert<sup>1)</sup> haben früher gezeigt, dass Thionylchlorid mit der freien Amidobenzoësäure keine Thionylverbindung zu bilden vermag, sondern wasserentziehend wirkt, dass dagegen mit dem Amidobenzoësäureester ein wohlcharakterisirtes Thionylamin entsteht. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Michaelis habe ich nun untersucht, ob dies Verhalten auch für andere Amidosäuren und Amidosäureester zutrifft und zu diesem Zweck die Einwirkung von Thionylchlorid auf verschiedene Amidosäuren und deren Ester studirt. Es ergab sich, dass sowohl die Ester ungesättigter als auch durch Nitrogruppen substituirt aromatischer Säuren Thionylverbindungen zu bilden vermögen, dass aber der Eintritt von Hydroxyl in den Säureester die Bildung der Thionylverbindung verhindert. So gelang es leicht, die Thionylamine des *p*-Amidozimmtsäureesters, des Nitroamidobenzoësäureesters, sowie des Amidotoluylsäureesters zu erhalten, dagegen bildete der Amidosalicylsäureester keine Thionylverbindung, wohl aber der Amidoanissäureester. Thionylchlorid und *o*-Amidozimmtsäureester lieferten, wie vorauszusehen, Carbostyryl.

1. Thionylchlorid und *p*-Amidozimmtsäureester.

Die *p*-Amidozimmtsäure wurde nach der Methode von Gabriel<sup>2)</sup> durch Reduction der Nitrosäure mit Ammoniak und Eisenvitriol erhalten. Die Fällung der Säure geschieht am besten mit Essigsäure. Die erhaltene, bei 176° schmelzende Säure wurde in Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt und Salzsäuregas eingeleitet. Beim Erkalten schied sich das salzsaure Salz des Esters in langen büschelförmig zusammengeordneten Nadeln ab. Durch Einengen kann man noch grössere Mengen des Salzes gewinnen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 274, 247.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 2299.

Analyse: Ber. für  $\text{NH}_2\text{HCIC}_6\text{H}_7\text{CH:CH.COO}_2\text{H}_5$ .

Procente: A 15.60.

Gef. » » 15.34.

Zur Darstellung des freien Esters wurde das Salz in möglichst wenig Wasser gelöst und etwas Natriumacetat hinzugefügt. Es schied sich der Ester als dunkles Oel ab, das beim Schütteln zu Krystalldrusen erstarrte. Zur Analyse wurde der Körper aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 69.11, H 6.81, N 7.33.

Gef. » » 69.45, » 7.01, » 7.38.

Der *p*-Amidozimmtsäureester bildet gelbe Nadeln und Prismen, die in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in heissem Wasser sehr schwer löslich sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 68—69°. 20 g reines, vollständig trocknes *p*-Amidozimmtsäureäthylesterchlorhydrat wurden mit der zehnfachen Menge wasserfreien Benzols übergossen, 10.5 g d. h. die berechnete Menge Thionylchlorid hinzugefügt und das Ganze auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so lange erwärmt, als noch Salzsäuregas entwich, wozu ungefähr 20 Stunden nöthig waren. Die erkaltete Lösung wurde filtrirt und vom Filtrat das Benzol durch Destillation aus dem Wasserbade im Vacuum entfernt, wobei ein dunkles, beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel von stechendem Geruch hinterblieb. Beim Erwärmen mit Natronlauge trat Zersetzung ein unter Abscheidung des freien Esters; beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entwickelte sich Schwefeldioxyd. Es lag offenbar ein Thionylkörper vor.

Die Reinigung desselben gelingt entweder durch Destillation unter vermindertem Druck, oder durch Behandeln mit viel unter 45° siedenden Petroläthers am Rückflusskühler. Die gelbe Lösung wird filtrirt und im Vacuumexsiccator neben Paraffin der Petroläther verdunstet. Die Thionylverbindung hinterbleibt dann in schönen, oft sehr langen, gelben Nadeln.

Analyse: Ber. für  $\text{OS:N.C}_6\text{H}_4\text{.CH:CH.CO.OC}_2\text{H}_5$ .

Procente: N 5.91, S 13.50.

Gef. » » 6.05, » 13.70.

Der Thionyl-*p*-Amidozimmtsäureäthylester bildet gelbe Nadeln oder Blättchen, die bei 95° schmelzen und unter einem Druck von 90—100 mm bei 235—240° als gelbes Oel übergehen, das nach kurzer Zeit erstarrt. Die Krystalle besitzen einen aromatischen, zugleich aber stechenden Geruch und werden von kaltem Wasser nach einiger Zeit als Thionaminsalz des Amidoesters gelöst, von heissem Wasser unter Entwicklung von schwefliger Säure rasch zersetzt.

## 2. Thionylchlorid und *o*-Amidozimmtsäureester.

Der *o*-Amidozimmtsäureester wurde wie bei der *p*-Verbindung angegeben dargestellt und zeigte den von Friedländer und Wein-

berg<sup>1)</sup> angegebenen Schmelzpunkt von 77—78°. 15 g desselben wurden in 100 g wasserfreiem Benzol gelöst, 9 g Thionylchlorid hinzugefügt und das Ganze längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler bis zum Sieden erhitzt, wobei das anfangs ausgeschiedene salzsaure Salz unter lebhafter Entwicklung von Salzsäure und Schwefeldioxyd wieder in Lösung ging. Nach beendeter Reaction hinterblieb beim Abdestilliren des Benzols ein schwefelfreier Körper, der in gelben Prismen vom Schmp. 199° krystallisirte und alle Eigenschaften des Carbostyrils zeigte. Ebenso wie durch Salzsäure wird also auch durch Thionylchlorid dem *o*-Amidozimmtsäureester Alkohol entzogen, indem sein Lactin, das Carbostyril entsteht.

### 3. Thionylchlorid und *m*-Nitro-*m*-Amidobenzoessäureäthylester.

Der aus der *m*-Dinitrobenzoessäure (1. 3. 5) vermittelt Alkohol und Salzsäure dargestellte Ester hatte den von Hübner<sup>2)</sup> angegebenen Schmelzpunkt von 94°. Um denselben in den Nitroamidobenzoessäureester überzuführen wurde zu der heissen alkoholischen Lösung des Esters concentrirte Ammoniaklösung gesetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Aus der dunkelrothen Lösung fällt alsdann der Amidoester durch Wasser aus. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet der *m*-Nitro-*m*-Amidobenzoessäureäthylester schöne goldgelbe Nadeln vom Schmp. 155°.

15 g dieses Esters wurden in 150 g Benzol gelöst, 8 g Thionylchlorid hinzugefügt, wobei eine Abscheidung von salzsaurem Salz nicht stattfindet, und 2—3 Stunden lang, bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhitzt. Das tief dunkelrothe Filtrat hinterlässt beim Abdestilliren des Benzols ein dunkel gefärbtes Oel, das sich auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destilliren lässt und zur Reinigung am besten mit ganz niedrig siedendem Petroläther ausgezogen wird. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt ein klares gelbes Oel, das rasch zu einer gelben Krystallmasse erstarrt und alle Eigenschaften einer Thionylverbindung zeigt.

Analyse: Ber. Proc.: S 12.50.

Gef. » » 12.22.

Der Thionyl-*m*-nitro-*m*-amidobenzoessäureäthylester bildet gelbe glänzende Blättchen, die bei 48—49° schmelzen und in Benzol und Aether leicht, in Petroläther schwer löslich sind. An der Luft oder durch Wasser werden sie sehr leicht unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zersetzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15. 1422.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 222, 81.

#### 4. Thionylchlorid und *m*-Nitro-*m*-Amidobenzoësäure-methylester.

Der aus Dinitrobenzoësäure, Methylalkohol und Salzsäure dargestellte Dinitrobenzoësäuremethylester bildet grosse farblose Prismen und Blättchen, welche bei 112° schmelzen. In kaltem Alkohol löst er sich schwer, leicht in heissem; in heissem Wasser ist er ebenfalls löslich und krystallisirt daraus in langen seidenglänzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für  $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6 \text{H}_3 \text{COOCH}_3$ .

Proc.: N 12.39.

Gef. » » 12.21.

Die Reduction des Methylesters wurde in ganz derselben Weise wie die des Aethylesters, durch Schwefelammonium bewirkt und der Ester aus der Lösung durch Wasser gefällt. Diese Fällung aus alkoholischer Lösung mehrere Male wiederholt, ergibt den Ester vollständig rein. In Form dicker Prismen, welche bei 160° schmelzen, erhält man ihn durch Krystallisation aus möglichst wenig heissem Alkohol. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol, ebenso in Aether, etwas schwerer in Benzol. In heissem Wasser löst sich der Ester wenig und krystallisirt daraus in langen gelben Nadeln.

Analyse: Ber. für  $\text{NH}_2 \text{C}_6 \text{H}_3 \begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ .

Procente: N 14.28.

Gef. » » 14.17.

Die Thionylverbindung des Esters wurde unter Anwendung von 10 g desselben, 80 g Benzol und 6 g Thionylchlorid, wie beim Aethylester angegeben, erhalten. Das erst erhaltene Oel erstarrt rasch krystallinisch und wird durch Umkrystallisiren aus ganz niedrig siedendem Petroläther gereinigt.

Analyse: Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6 \text{H}_3 \begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{SO} \end{matrix}$ .

Procente: S 13.22.

Gef. » » 13.01.

Der Thionyl-*m*-nitro-*m*-amidobenzoësäuremethylester bildet kleine, gelbe, zu Drusen verwachsene Krystalle, welche bei 55—56° schmelzen und sich ganz ähnlich wie die betreffende Aethylverbindung verhalten.

#### 5. Thionylchlorid und *p*-Amidotoluylsäureester.

Die *p*-Nitrotoluylsäure wurde nach der Vorschrift von Beilstein und Kreuzler<sup>1)</sup> durch Oxydation von *as*-*m*-Nitroxylol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhalten und zeigte den richtigen Schmelzpunkt 211°. Der Aethylester ist ebenfalls schon von Beilstein<sup>2)</sup> in bekannter Weise vermittelst Alkohol und Salzsäure erhalten und bildete centimeterlange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 55°. Durch

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 144, 168.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 144, 174.

Reduction desselben mit Zinn und Salzsäure erhielt Beilstein<sup>1)</sup> nur salzsaure Amidotoluylsäure. Sehr leicht erhält man den Amidoester durch Reduction vermittelt alkoholischen Schwefelammoniums, wie oben angegeben. Derselbe ergab bei der Analyse, nachdem er durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt war:

Analyse: Ber. für  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$   
 $\text{CH}_3$ .

Proc.: C 67.04, H 7.65, N 7.77.

Gef. » » 66.95, » 7.59, » 7.83.

Der *p*-Amidotoluylsäureäthylester bildet, aus wenig verdünntem heissem Alkohol krystallisirt, feine Nadelchen; aus Aether erhält man ihn bei ganz langsamem Verdunsten in langen farblosen Nadeln. In heissem Wasser ist er etwas löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 79°. Mit Säuren bildet er Salze; das Chlorhydrat wird z. B. erhalten, wenn man in die concentrirte alkoholische Lösung des Esters Salzsäuregas leitet. Es krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind, schwer dagegen in concentrirter Salzsäure.

Die aus 10 g des Esters, 80 g Benzol und 7 g Thionylchlorid durch längeres Erhitzen erhaltene Thionylverbindung wird durch Lösen in niedrig siedendem Petroläther gereinigt und bildet ein erst beim Abkühlen erstarrendes gelbes Oel. Die in einer Kältemischung abgetrennten Krystalle wurden auf einer kalten Thonplatte vollständig von der Mutterlauge befreit und so ganz rein erhalten:

Analyse: Ber. für  $\text{SO N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$   
 $\text{CH}_3$ .

Procente: S 14.23.

Gef. » » 14.11.

Der Thionylamidotoluylsäureäthylester bildet gelbe, bei 14–15° schmelzende Krystalle, ist also bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Von kaltem Wasser wird er allmählich, von heissem rasch unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zersetzt.

In entsprechender Weise lässt sich auch der Thionylamidotoluylsäuremethylester erhalten.

Der (noch nicht bekannte) Nitrotoluylsäuremethylester wird in bekannter Weise aus Nitrotoluylsäure, Methylalkohol und Salzsäure erhalten und bildet aus Alkohol umkrystallisirt Nadeln, welche bei 72° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 7.18.

Gef. » » 8.59.

Der Ester ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heissem leicht löslich; auch in heissem Wasser ist er etwas löslich und krystallisirt daraus in sehr langen Nadeln. In Aether und Benzol löst er sich leicht.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 144, 180.

Der Amidoester wurde aus der Nitroverbindung in ganz analoger Weise, wie der entsprechende Aethylester dargestellt. Beim Verdünnen der mit Schwefelwasserstoff behandelten alkoholisch-ammoniakalischen Lösung fällt nur wenig vom Ester aus; die Hauptmenge desselben wird erst beim Eindampfen dieser Lösung gewonnen.

Analyse: Ber. Procente: N 8.48.

Gef. » » 7.05.

Der Amidotoluylsäuremethylester,  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ , bildet aus Alkohol umkrystallisirt, in dem er etwas schwerer als der entsprechende Aethylester löslich ist, kleine weisse Prismen, die bei  $115^\circ$  schmelzen.

Die daraus erhaltene Thionylverbindung krystallisirt aus Petroläther in gelben Blättchen, die die allgemeinen Eigenschaften eines Thionylamins zeigen:

Analyse: Ber. Procente: S 15.16.

Gef. » » 14.85.

Der Thionyl-*p*-Amidotoluylsäuremethylester,  $\text{N:SOC}_6\text{H}_3\begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  schmilzt bei  $94^\circ$  und ist in Benzol, Aether, Petroläther leicht löslich.

#### 6. Thionylchlorid und *m*-Amidosalicylsäureester.

Die zu den nachfolgenden Versuchen erforderliche *m*-Nitrosalicylsäure von der Stellung  $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{1}{\text{CO}_2\text{H}})(\overset{2}{\text{OH}})(\overset{5}{\text{NO}_2})$  wurde nach den Angaben von Hübner<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf eine Lösung von Salicylsäure in Eisessig erhalten und schmolz bei  $228^\circ$ .

Hübner stellte den Aethylester der Säure durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl auf  $100^\circ$  dar. Ich erhielt ihn bequemer, wie die vorher beschriebenen Nitroester, durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure, wobei allerdings das Einleiten der Salzsäure längere Zeit fortgesetzt werden muss.

Der Ester schmolz aus Alkohol umkrystallisirt bei  $96^\circ$ , während Hübner den Schmp.  $92-93^\circ$  angiebt. Er bildet zolllange, farblose Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: N 6.63.

Gef. » » 6.78.

Die Reduction des Esters mit Schwefelammonium gelang nicht, ebenso wie sich auch die freie Nitrosäure nach Schmitt<sup>2)</sup> in dieser Weise nicht reduciren lässt.

Dagegen führte die Einwirkung von Eisen und Salzsäure leicht zum Ziel. Die durch Schwefelwasserstoff vom Eisen befreite Lösung

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 195, 7.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1864, 321.

lieferte beim Eindampfen lange glänzende Nadeln des salzsauren Salzes des Amidoesters.

Analyse: Ber. Procente: Cl 16.25.

Gef. » » 16.13.

Der freie Ester fällt aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Natriumacetat oder Natriumcarbonat als dunkel gefärbter Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Nadelchen bildet, die sich an der Luft jedoch leicht dunkel färben.

Analyse: Ber. Procente: N 7.73.

Gef. » » 7.90.

Der Schmelzpunkt des *m*-Amidosalicylsäureesters liegt bei 145°. Er verhält sich ganz so wie das entsprechende Amidophenol; in Sodalösung ist er unlöslich, leicht löslich in Alkalien und ausserdem in Alkohol, Aether, Benzol.

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf das salzsaure Salz sowohl wie auf den freien Amidoester bei Gegenwart von Benzol, ganz wie bei den vorher beschriebenen Estern angegeben, wurde stets ein rothbraunes amorphes, schwefelhaltiges Pulver gebildet, das nicht krystallisirt zu erhalten war und mit Natronlauge und dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt keine Entwicklung von Schwefeldioxyd ergab, also kein Thionylamin sein konnte.

Der Amidosalicylsäureester verhielt sich also gegen Thionylchlorid ganz wie Amidophenol<sup>1)</sup>; der Eintritt der Hydroxylgruppe verhinderte die Bildung eines Thionylamins.

#### 7. Thionylchlorid und *m*-Amidoanissäureester.

Die *m*-Nitroanissäure, welche ich zur Darstellung des Amidoanissäureesters nöthig hatte, wurde nach den Angaben von Cahours<sup>2)</sup> und Salkowski<sup>3)</sup> durch Eintropfen von Anisöl in erwärmte Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 am Rückflusskühler erhalten. Nach dem Eintropfen des Oeles wurde noch kurze Zeit zum Sieden erwärmt und dann die Nitrosäure mit Wasser abgeschieden. Zur Reinigung wurde das Ammoniumsalz dargestellt, dieses umkrystallisirt und daraus mit Salzsäure die freie Nitroanissäure vom Schmp. 187° gefällt.

Der Nitroanissäureäthylester wurde, wie schon mehrfach beschrieben, unter Anwendung von Alkohol und Salzsäure erhalten. Den Angaben von Cahours entsprechend, schmolz er bei 100° und bildete, aus Alkohol umkrystallisirt, dicke gelbe Nadeln oder Tafeln.

Aus dem Nitroester wurde der entsprechende Amidoester erhalten durch Redaction mit alkoholischem Schwefelammonium. Er wurde jedoch nicht, wie Cahours beschreibt, durch Eindampfen der Lösung

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 274, 243.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 41, 71.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 163, 6.

isolirt, sondern einfacher durch Verdünnen mit Wasser. Es scheidet sich dann der *m*-Amidoanissäureäthylester als Oel ab, das nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator zu farblosen Krystallen erstarrt, die aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente: N 7.18,  
Gef. " " 7.42.

15 g Amidoanissäureester wurden in 75 g Benzol gelöst und 9 g Thionylchlorid hinzugesetzt. Schon in der Kälte trat Reaction ein, unter Abscheidung des salzsauren Salzes und Entweichen von Salzsäuregas. Beim Erwärmen löste sich das Salz allmählich wieder auf. Nach Beendigung der Reaction wurde das Benzol abdestillirt, wobei ein dunkles Oel zurückblieb, das sich im Vacuum nicht unzersetzt destilliren liess. Bei 40–50 mm Druck gingen zwischen 220–230° wohl einige Tropfen über, jedoch trat zu gleicher Zeit Zersetzung ein, unter vollständiger Verkohlung. Das Destillat erstarrte sofort krystallinisch.

Bei einem weiteren Versuch wurde das erhaltene Oel in Petroläther gelöst, filtrirt und das Filtrat schnell im Vacuumexsiccator neben Paraffin verdunstet. Es wurden kleine gelbe Krystalle erhalten, welche die allgemeinen Thionylreactionen zeigten. Auch die Analyse ergab, dass eine Thionylverbindung entstanden war:

Analyse: Ber. für  $C_9H_7(\overset{1}{CO_2}C_2H_5)(\overset{2}{O}CH_3)(\overset{3}{N}:SO)$ .  
Procente: S 13.27, N 5.81.  
Gef. " " 13.02, " 6.01.

Der Thionyl-*m*-Amidoanissäureester bildet kleine gelbe Prismen, die bei 45° schmelzen und sich mit Wasser erst beim Kochen in den freien Ester und Schwefeldioxyd zersetzen.

Während also der Amidosalicylsäureester keine Thionylverbindung bildet, ist eine solche vom Amidoanissäureester leicht zu erhalten. Derselbe verhält sich demnach ganz analog dem Anisidin und Phenetid.

Rostock, im März 1895.

#### 184. Frz. Düring: Ueber die Einwirkung von Thionylanilin auf die drei isomeren Xylylendiamine.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Während sich die aromatischen Amine im Allgemeinen mit Thionylchlorid glatt unter Bildung von Thionylaminen umsetzen, zeigt hiervon das Benzylamin ein ganz abweichendes Verhalten, indem dasselbe nach den Untersuchungen von Michaelis und Storbeck<sup>1)</sup> mit

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 274, 197; Michaelis und Schröter diese Berichte 26, 2163.

Thionylchlorid oder mit Thionylanilin Benzaldehyd liefert. Die Homologen des Benzylamins, die Tolubenzylamine und das  $\alpha$ -Phenyläthylamin, bildeten zwar Thionylamine, dieselben wurden aber beim Erhitzen in Aldehyde bzw. Ketone umgewandelt. Es schien danach nicht uninteressant, die Einwirkung von Thionylchlorid und von Thionylanilin auf die Xylylendiamine zu untersuchen, um festzustellen, ob auch hier die Aldehyde entstehen und eventuell ob beide Gruppen  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  in die Aldehydgruppe übergehen. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Michaelis habe ich diese Untersuchung durchgeführt und gleichzeitig auch die Einwirkung des Schwefeldioxyds auf die Xylylendiamine studirt.

Es hat sich ergeben, dass das *m*- und *p*-Xylylendiamin durch Thionylchlorid nur in harzartige Verbindungen übergehen, dass sie dagegen mit Thionylanilin Amidotoluylaldehyde  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \text{COH} \end{matrix}$  bilden, leicht veränderliche Verbindungen, die in Form ihres Phenylhydrazons isolirt werden konnten, während die *o*-Verbindung mit Thionylanilin Ammoniak abspaltet und Dihydroisindol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NH}$  liefert. Mit Schwefeldioxyd bilden die Xylylendiamine Thionaminsäuren von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2\text{SO}_2)_2$ , die leicht ein Mol.  $\text{SO}_2$  verlieren.

#### Thionylchlorid und *m*-Xylylendiamin.

Das *m*-Xylylendiamin wurde nach den Angaben von Brümme<sup>1)</sup> durch Einwirkung von *m*-Xylylenbromid auf Phtalimidkalium und Zersetzen des erhaltenen Products durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf  $210^\circ$  erhalten. Das durch festes Alkali aus dem Chlorhydrat abgeschiedene Xylylendiamin bildete nach dem Destilliren im Vacuum eine farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit.

Auf das freie *m*-Xylylendiamin oder dessen nicht sehr verdünnte ätherische Lösung wirkt Thionylanilin sofort lebhaft unter Erwärmung und Bildung rother harzartiger Producte ein.

Nachdem ich mich davon überzeugt, dass nur 1 Mol. Thionylanilin auf 1 Mol. Base einwirkte, verdünnte ich 10 g des Diamins mit ca. 300 ccm trockenem Aether und fügte unter fortwährendem Umschütteln die gleiche Menge (1 Mol.) Thionylanilin hinzu. Es schied sich sofort ein gelber, bald orangefarbener flockiger Niederschlag aus, der allmählich dichter wurde und sich zu Boden setzte. Derselbe wurde nach dreistündigem Stehen abfiltrirt und mehrmals mit trockenem Aether ausgewaschen. Vom Filtrate, das stark nach Ammoniak roch, und auch solches enthielt, wurde der Aether abdestillirt; der Rückstand siedete bei  $183^\circ$  und wurde seinen Reactionen nach als Anilin erkannt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2705.

Der orangefarbene hygroscopische Niederschlag löste sich nur zum Theil in Wasser. Die wässrige Lösung lieferte eingedampft, von etwas ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt, und mit Alkohol versetzt, eine in silberweissen Blättchen krystallisirende Verbindung, die sich ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung nach als Thiosulfat des Xylylendiamins  $C_6H_4(CH_2NH_2)_2H_2S_2O_3$  erwies.

Analyse: Ber. Procente: N 11.20, C 38.40, H 5.6, S 25.6.

Gef. » » 11.23, » 38.28, » 5.66, » 25.36.

Die Verbindung zeigte die Reactionen der thioschwefelsauren Salze: sie entwickelte, mit Säure versetzt, schweflige Säure unter Abscheidung von Schwefel, gab mit Silbernitrat einen anfangs weissen, sich rasch dunkelfärbenden Niederschlag und entfärbte Jodlösung.

Neben diesem Thiosulfat war in der wässrigen Lösung noch ein zweites Salz in geringer Menge enthalten, das sich durch seine geringere Löslichkeit in Wasser von dem ersten Salz trennen liess. Es zeigte die Reactionen eines trithionsauren Salzes und hatte auch den entsprechenden Schwefelgehalt:

Analyse: Ber. für  $C_6H_4(CH_2NH_2)_2H_2S_3N_6$ .

Procente: S 28.09.

Gef. » » 28.64.

Der in Wasser unlösliche Körper wurde durch Waschen mit kaltem Wasser sorgfältig von den polythionsauren Salzen befreit, im Vacuum getrocknet und dann mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, um anhaftenden freien Schwefel zu beseitigen. Er schmolz beim Erhitzen nicht und war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, Toluol, Xylol u. s. w., unlöslich. Er war dagegen löslich in verdünnten Mineralsäuren und in verdünnter Essigsäure und wurde durch Alkali wieder gefällt. Nach dem Trocknen im Vacuum bildete der so gereinigte Körper ein feines amorphes, beim Reiben sehr leicht elektrisch werdendes Pulver, das sich, erst schneeweiss, beim Stehen im Vacuum allmählich dunkler gelb bis braun färbte und sich nach und nach harzig zusammenzog. In essigsaurer Lösung reducirte der Körper salpetersaures Silber schon in der Kälte allmählich, beim Erhitzen sofort und röthete fuchsinschweflige Säure. Diese Reactionen wiesen auf einen Amidoaldehyd — es konnte hier dann nur Amidotoluylaldehyd  $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ < \\ CHO \end{matrix}$  vorliegen — hin. Die directen Analysen gaben keine übereinstimmenden Resultate. Der Kohlenstoff schwankte zwischen 71.73 und 79.14 pCt., der Wasserstoff zwischen 6.69 und 6.11 pCt. und der Stickstoffgehalt zwischen 10.55 und 11.04 pCt., während obige Formel 71.11 pCt. C, 6.66 pCt. H und 10.37 pCt. N verlangt. Danach erschien es nicht unwahrscheinlich, dass in der That ein Amidotoluylaldehyd vorlag, der sich beim Aufbewahren allmählich unter Wasseraustritt condensirte.

Der directe Beweis hierfür wurde durch das Verhalten gegen Phenylhydrazin erbracht.

*m*-Amidotoluylaldehydhydrazon,  $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ CH : N \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$

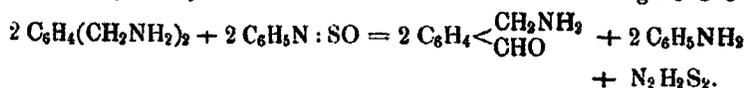
Versetzt man eine Lösung des beschriebenen Körpers in verdünnter Salzsäure mit einer Lösung von essigsäurem Phenylhydrazin, so entsteht sofort ein gelber voluminöser Niederschlag, der sich nach dem Aufkochen und Stehenlassen bald schwerer zu Boden setzte. Er wurde abgesogen, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse ergab dann für obige Formel stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. Procente: C 74.96, H 6.66, N 18.66.  
Gef. » » 74.76, 74.94, » 6.41, 6.35. » 18.39, 18.29.

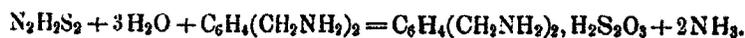
Das Amidotoluylaldehydhydrazon bildet feine gelbe Krystalle, die bei 253° unter Zersetzung schmelzen und leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und nicht in Wasser und in Chloroform löslich sind. Gegen Säuren ist das Hydrazon sehr beständig, indem es auch beim Erhitzen mit Salzsäure nur sehr langsam in salzsaures Phenylhydrazin und salzsauren Amidotoluylaldehyd gespalten wird.

Der oben beschriebene rohe *m*-Amidotoluylaldehyd zeigt ganz ähnliche Eigenschaften wie das niedrige Homologe desselben, der Amidobenzaldehyd. Tiemann<sup>1)</sup> der den letzteren aus *m*-Nitrobenzaldehyd darstellte, erhielt ihn nur als eine gelbe amorphe, in Säuren leicht lösliche Masse, deren Platinsalz nur annähernd richtige Zahlen ergab. Ebenso gelang es auch Gabriel<sup>2)</sup> nicht, den *m*-Amidobenzaldehyd rein zu erhalten. Der glasartige Körper bildete leicht Condensationsproducte, die sich in Salzsäure mit vorübergehend gelber Farbe lösten, eine Lösung, die den *m*-Amidobenzaldehyd wieder als solchen enthielt und auf die einfache Formel stimmende Derivate ergab.

Als Producte der Einwirkung von Thionylanilin auf *m*-Xylylendiamin waren also *m*-Amidotoluylaldehyd, Ammoniak, Anilin, thioschwefelsaures und trithionsaures *m*-Xylylendiamin entstanden. Die Reaction lässt sich in ähnlicher Weise verlaufend denken wie dies früher für das Benzylamin angegeben ist. Zunächst entsteht Anilin, Amidotoluylaldehyd und die leicht veränderliche Verbindung  $N_2H_2S_2$ :



Letztere bildet alsdann mit Wasser und Xylylendiamin thioschwefelsaures Salz:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 2044.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 1997.

In ähnlicher Weise entsteht auch das trithionsaure Salz <sup>1)</sup>.

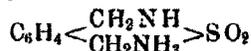
*m*-Xylylendiamin und Schwefeldioxyd.

4.0 g *m*-Xylylendiamin wurden in ca. 200 ccm trocknen Aethers gelöst und unter Kühlung so lange Schwefeldioxyd eingeleitet, bis letzteres nicht mehr absorbiert wurde. Es schied sich beim Erkalten ein weisses Pulver ab, das sofort abgesogen und mit Aether gewaschen wurde. Die Analyse ergab, dass eine *m*-Xylylendithionaminsäure,  $C_6H_4(CH_2NH_2SO_2)_2$  bezw.  $C_6H_4(CH_2NH \cdot SO_2H)_2$  vorlag.

Analyse: Ber. Procente: N 10.61, S 24.24.

Gef. » » 10.85, » 23.98.

Spätere Analysen ergaben einen geringeren Schwefelgehalt. Wurde die Säure aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisirt, so entwich Schwefeldioxyd und es entstand die *m*-Xylylenmonothionaminsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} < CH_2NH \cdot SO_2H \\ < CH_2 \cdot NH_2 \end{matrix}$  bezw. das innere Salz:



Analyse: Ber. Procente: S 16.00.

Gef. » » 16.26.

Die Verbindung bildet kleine farblose Nadelchen, die sich wie Schneeflocken zu Sternchen vereinigen. Versetzt man die concentrirte wässrige Lösung mit Benzaldehyd (gleiche Moleküle), so entsteht nach längerem Stehen eine weisse, fein krystallinische Masse, die nach dem Waschen mit Alkohol und Aether und Trocknen im Vacuum die Zusammensetzung  $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$ ,  $SO_2$ ,  $C_6H_5CHO$  zeigte.

Analyse: Ber. Proc.: C 58.82, H 5.88, N 9.15, S 10.45.

Gef. » » 58.51, » 6.22, » 8.80, » 10.70.

Die Verbindung löst sich in absolutem Alkohol beim Erwärmen unter theilweiser, in heissem Wasser unter fast vollständiger Zersetzung und schmilzt nicht.

*p*-Xylylendiamin und Thionylanilin.

Das bisher nicht bekannte *p*-Xylylendiamin wurde nach freundlicher Privatmittheilung von Hrn. Prof. Gabriel und Cand. chem. Lustig, für die ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage, unter Anwendung von *p*-Xylylenbromid und Phtalimidkalium erhalten. Es bildet durch Fractioniren im Vacuum gereinigt eine weisse Krystallmasse, die bei 35° schmilzt.

Die Einwirkung des Thionylanilins auf die Base verläuft ganz ähnlich wie bei der *m*-Verbindung. 10 g des *p*-Xylylendiamins wurden in ca. 250 ccm trocknen Aethers gelöst und die gleiche Menge Thio-

<sup>1)</sup> Michaelis und Schröter, diese Berichte 26, 2163.

nylanilin, gleichfalls mit trockenem Aether verdünnt, hinzugefügt. Es fiel sofort ein flockiger Niederschlag aus, der bei guter Kühlung gelblich blieb, sich jedoch bei geringer Erwärmung orangefarben bis roth färbte. Das Filtrat enthielt Ammoniak und Anilin. Der gut mit Aether ausgewaschene und im Vacuum getrocknete Niederschlag löste sich zum grössten Theil in Wasser; zurück blieben gelbliche Flocken, die sich als *p*-Amidotoluylaldehyd erwiesen. Aus der wässrigen Lösung liess sich durch fractionirte Fällung durch Alkohol und Umkrystallisiren aus wenig Wasser thioschwefelsaures und trithionsaures Xylylendiamin isoliren, von welchen das erste farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Blättchen, das zweite kleine, etwas schwerer lösliche Nadeln bildet.

Die in Wasser nicht löslichen Flocken wurden durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak unter Abkühlung gereinigt. Eine sofort nach dem Trocknen im Vacuum ausgeführte Analyse ergab für den *p*-Amidotoluylaldehyd stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \text{CHO} \end{matrix}$ .

Procente: C 71.11, H 6.66, N 10.37.

Gef. » » 71.39, » 6.69, » 10.66.

Beim längeren Liegen bräunt sich die Verbindung und giebt dann höhere Zahlen für Kohlenstoff und Stickstoff, kleinere für Wasserstoff. Auch hier erhält man leicht das

*p*-Amidotoluylaldehydhydrazon,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \text{CH:N.NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

Dasselbe fällt auf Zusatz von essigsäurem Phenylhydrazin zu der salzsauren Lösung des Amidoaldehydes als hellgelbes, schwer filtrirbares Pulver aus, das mit kaltem Wasser gewaschen und verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde.

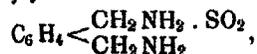
Analyse: Ber. Procente: C 74.66, H 6.66, N 18.66.

Gef. » » 74.86, 74.28, » 6.32, 6.74, » 18.98.

Das *p*-Amidotoluylaldehydhydrazon bildet goldfarbige, oberhalb 278° schmelzende Blättchen, die sich leicht in Aether und Alkohol, schwerer in Benzol, sehr schwer in Wasser lösen.

#### *p*-Xylylendiamin und Schwefeldioxyd.

Leitet man in eine absolut ätherische Lösung des *p*-Xylylendiamins trockenes Schwefeldioxyd, so fällt sofort die *p*-Xylylendithionaminsäure,  $C_6H_4(\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2)_2$ , als weisses Pulver aus. Diese Verbindung ist aber im Gegensatz zu dem entsprechenden *m*- und *o*-Derivat so leicht zersetzlich, dass sie nicht in zur Analyse geeigneter Form erhalten werden kann. Sie giebt schon im Vacuum 1 Mol.  $\text{SO}_2$  ab und geht in die *p*-Xylylenmonothionaminsäure,



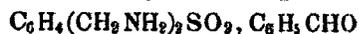
über. Dieselbe wird analysenrein durch Auflösen in heissem Wasser und Fällen mit Alkohol erhalten.

Analyse: Ber. Procento: S 16.00.

Gef. » » 16.03.

Sie bildet ein krystallinisches weisses Pulver, das beim Erhitzen nicht schmilzt und in Wasser sehr leicht, in Aether nicht löslich ist.

Versetzt man die concentrirte wässrige Lösung der Säure mit der molecularen Menge von Benzaldehyd, so scheidet sich nach längerem Stehen die Benzaldehydverbindung



als weisse, fein krystallinische Masse aus, die am besten mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet wird.

Analyse: Ber. Procento: S 10.45.

Gef. » » 10.34.

Die Verbindung schmilzt beim Erhitzen nicht und ist gegen Wasser beständiger als die *m*-Verbindung.

#### Thionylchlorid und *o*-Xylylendiamin.

Das *o*-Xylylendiamin wurde nach der Vorschrift von Strassmann <sup>1)</sup> in ähnlicher Weise wie die *m*- und *p*-Verbindung erhalten. Sie bildete eine schwach nach Ammoniak riechende, erst wasserhelle, dann allmählich gelblich und roth werdende ölige Flüssigkeit.

Versetzt man 10 g des *o*-Xylylendiamins in ca. 250 cem trocknen Aethers gelöst mit 10 g Thionylanilin, so entsteht wie bei Anwendung der *m*- und *o*-Verbindung ein gelber, sehr hygroskopischer Niederschlag, der sich jedoch nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen im Vacuum in Wasser fast vollkommen unter Hinterlassung von sehr wenig eines schwarzen, kohleähnlichen Pulvers löst. Die wässrige Lösung enthielt der Hauptsache nach trithionsaures und schwefelsaures *o*-Xylylendiamin. Das erstere Salz konnte aus der wässrigen Lösung durch vorsichtiges Ueberschichten mit Alkohol und Aether in centimeterlangen feinen Nadeln gefällt werden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ .

Procento: S 29.09.

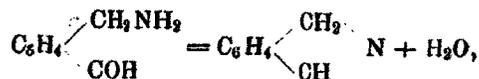
Gef. » » 29.02.

Das Filtrat von diesem Salz gab mit Chlorbaryum direct einen in Säuren unlöslichen Niederschlag und enthielt schwefelsaures Salz.

Das ätherische dunkelgrüne Filtrat, das stark nach Ammoniak roch, gab mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin keinen Niederschlag. Beim Abdestilliren des Aethers aus dem Wasserbade hinterblieb eine ölige Flüssigkeit, die im Wesentlichen aus Anilin bestand, jedoch noch eine zweite Base in geringer Menge enthielt, die sich beim Stehen an der Luft in Form ihres Carbonats ausschied

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 579.

und durch Einleiten von trockener Kohlensäure, Abfiltriren der gebildeten Krystalle und Absaugen derselben auf einer Thonplatte als Carbonat rein erhalten werden konnte. Es lag die Vermuthung nahe, dass die Base ein durch Condensation eines zuerst gebildeten Amidotoluylaldehydes entstandenes Isoindol sein könnte.



es zeigte sich jedoch, dass die Base mit salpetriger Säure reagirte und ein wohlcharakterisirtes Nitrosamin bildete. Danach musste eine secundäre Base vorliegen, in der nun das von Gabriel durch Erhitzen des *o*-Xylylendiaminchlorhydrates erhaltene Dihydroisoindol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NH}$  vermuthet wurde, das sich durch einfache Abspaltung von Ammoniak bilden konnte.

Die Analyse des salzsauren Salzes der von mir erhaltenen Base gab in der That für Chlor die entsprechenden Zahlen:

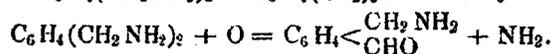
Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ .

Procente: Cl 22.83.

Gef. » » 23.23.

Eine genaue Feststellung der Identität beider Basen war aber bei der geringen Menge, die mir zu Gebote stand, nur durch einen directen Vergleich möglich. Herr Prof. Gabriel hatte die grosse Freundlichkeit, mir zu diesem Zwecke eine kleine Quantität des von ihm erhaltenen salzsauren Dihydroisoindols zur Verfügung zu stellen, wofür ich demselben auch hier meinen besten Dank sage. Es ergab sich, dass das charakteristische Carbonat beider Basen denselben Schmp.  $110^\circ$  besass und dass auch die Nitrosoverbindungen identisch waren. Letztere wird durch Zusatz von essigsaurem Natrium und salpetrigsaurem Natrium in der Lösung des Carbonats in wenig Salzsäure in feinen farblosen Nadeln erhalten, die genau den richtigen Schmp.  $95-97^\circ$  zeigten.

Die Producte der Einwirkung von Thionylanilin auf *o*-Xylylendiamin waren demnach Dihydroisoindol, Anilin, Ammoniak und trithionsaures und schwefelsaures Xylylendiamin. Es wird also von dem *o*-Xylylendiamin einfach Ammoniak abgespalten, während bei dem *p*- und *m*-Xylylendiamin ausserdem 1 Atom Sauerstoff von dem Thionylanilin herantritt.



Ammoniak und Thionylanilin können sich weiter unter Bildung von Anilin und Thionylimin  $\text{NHSO}$  umsetzen, welches letzteres mit Wasser schwefelsaures Ammonium und NHS geben kann.



Die Verbindung NHS giebt aber, wie früher gezeigt, Veranlassung zur Bildung von trithionsaurem Salz.

*o*-Xylylendiamin und Schwefeldioxyd.

Leitet man Schwefeldioxyd unter Abkühlung in eine verdünnte Lösung der Base in trockenem Aether, so scheidet sich ein weisses krystallinisches Pulver aus, das mit Aether gewaschen und getrocknet bald gelb und schmutzig-grün wurde. Beim Lösen in kaltem Wasser blieb ein grünes Harz zurück, die Lösung selbst war gelblich und gab auf Zusatz von Alkohol und Aether einen krystallinischen Niederschlag, der sich als die

*o*-Xylylendithionaminsäure  $C_6H_4(CH_2NH_2, SO_2)_2$

erwies.

Analyse: Ber. Proc.: C 36.36, H 4.55, S 24.24.

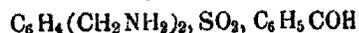
Gef. » » 36.44, » 4.90, » 23.91.

Dieselbe bildet gelbliche Blättchen, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich waren und beim Erhitzen nicht schmelzen. Erhitzt man die wässrige Lösung zum Sieden, so entweicht Schwefeldioxyd und es fällt auf Zusatz von Alkohol und Aether die Monothionaminsäure  $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2NH_2 \cdot SO_2 \\ \diagdown \\ CHNH_2 \end{matrix}$  aus, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein war.

Analyse: Ber. Procente: S 16.0.

Gef. » » 16.07.

Die Verbindung bildet feine Nadeln und ist in ihren Eigenschaften der Dithionaminsäure sehr ähnlich. Versetzte man die concentrirte wässrige Lösung mit der molecularen Menge Benzaldehyd, so schied sich nach öfterem Umschütteln und Stehenlassen ein krystallinischer Kuchen aus, der die Benzaldehydverbindung



darstellte.

Analyse: Ber. Procente: S 10.45.

Gef. » » 10.62.

Sie gleicht der entsprechenden Verbindung in der *m*- und *p*-Reihe, ist aber etwas beständiger als erstere.

Rostock, im März 1895.

135. Franz Kunckell: Ueber einige Selenderivate des Anisols und Phenetols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Frz. Loth und A. Michaelis<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Anisol und Phenetol Thioverbindungen entstehen, die sich durch Oxydation in Thionylverbindungen und Sulfone überführen liessen. Auf Anregung von Hrn. Prof. Michaelis habe ich die Einwirkung von Selenylchlorid auf die genannten Phenoläther studirt und auf diese Weise eine Reihe sehr gut charakterisirter organischer Selenverbindungen erhalten.

Selenylchlorid und Anisol.

Das Selenylchlorid  $\text{SeOCl}_2$  wurde nach der Vorschrift von Michaelis<sup>2)</sup> durch Erhitzen von Selentetrachlorid und Selendioxyd erhalten und bildete eine schwach gelb gefärbte bei  $178-179^\circ$  siedende Flüssigkeit.

16.5 g dieses Oxychlorides (1 Mol.) liess ich tropfenweise zu 21.6 g Anisol (2 Mol.), welche mit dem dreifachen Volum trocknen Aethers verdünnt waren, hinzufließen. Unter lebhafter Entwicklung von Salzsäure färbte sich die Flüssigkeit sofort rothbraun und es trat erhebliche Temperaturerhöhung ein, die durch Abkühlen gemässigt wurde. Nach Beendigung der Reaction wurde der Aether verdunstet, wobei ein dicker, nach einigen Stunden krystallinisch erstarrender Rückstand hinterblieb. Derselbe konnte durch Benzol von überschüssigem Anisol, durch Wasser von gebildetem Selendioxyd befreit werden und wurde aus einem Gemisch von 1 g Chloroform und 3 Th. Alkohol umkrystallisirt. Es schieden sich dann kurze, gelbe, nadel-förmige Krystalle aus, die von der Mutterlauge getrennt und zweimal aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Analyse zeigte, dass ein

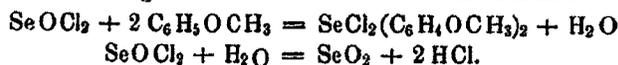
Dichlorselenoanisol,  $\text{SeCl}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$

vorlag.

Analyse:

Ber. Proc.: C 46.18, H 3.84, A 19.5, Se 21.7.  
Gef. » » 46.02, 46.13, » 3.97, 3.88, » 19.24, 19.38, » 20.97, 21.02.

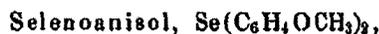
Das Dichlorselenoanisol bildet kurze hellgelbe Nadelchen, schmilzt bei  $159^\circ$ , löst sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol, Aether und Wasser und reagirt sauer. Es bildet sich offenbar nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2540.

<sup>2)</sup> Lehrb. d. anorg. Chem. 1, 800.

Die oben genannte erste Mutterlauge, aus der das Dichlorselenoanisol auskrystallisirt ist, liefert bei weiterem Verdunsten eine zweite Verbindung, das

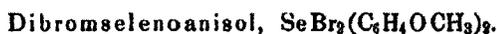


welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird.

Analyse: Ber. Proc.: C 57.33, H 4.77, Se 26.96.  
Gef. » » 57.18, 57.12, » 4.82, 4.83, » 26.24, 26.31.

Das Selenoanisol bildet weisse perlmutterglänzende Blättchen, die bei 48° schmelzen und leicht in Chloroform, Essigsäure, Alkohol und Aether lösen. In grösserer Menge wird diese Verbindung erhalten, wenn man gleiche Moleküle Selenylchlorid und Anisol (mit Aether verdünnt) auf einander einwirken lässt.

Leitet man in eine Lösung von Selenoanisol in Chloroform trocknes Chlor so wird dieses lebhaft aufgenommen und es entsteht das vorhin beschriebene Dichlorselenoanisol  $\text{SeCl}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ , das beim Verdunsten des Lösungsmittels in gelben Nadeln krystallisirt. Ebenso leicht wird Brom, weniger energisch Jod aufgenommen.



Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 1 Mol. Selenoanisol in Chloroform und fügt unter Abkühlen 1 Mol. Brom hinzu. Die beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibenden Krystalle werden zweimal aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 37.08, H 3.09, Br 35.32.  
Gef. » » 36.89, » 3.60, » 35.37, 35.36.

Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man 1 Mol. des Dichlorselenoanisols in Alkohol löst, 2 Mol. Bromkalium hinzufügt und einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich die Lösung intensiv roth färbt.

Das Dibromselenoanisol bildet ziegelrothe Nadelchen, die bei 124° schmelzen, sauer reagiren und leicht in Chloroform und in Alkohol löslich sind.

Die entsprechende Jodverbindung konnte sowohl aus Selenoanisol und Jod als auch aus Dichlorselenoanisol und Jodkalium bis jetzt nur als rothbraune, syrupdicke Flüssigkeit erhalten werden.



Das Halogen der vorhin beschriebenen Verbindungen lässt sich leicht beim Behandeln derselben mit feuchtem Silberoxyd oder auch mit Alkalilauge durch Hydroxyl ersetzen. Erhitzt man eine alkoholische Lösung des Dichlorselenoanisols mit feuchtem Silberoxyd, so ist schon nach kurzer Zeit alles Halogen aus der Lösung verschwunden und aus dem alkoholischen Filtrat krystallisirt beim Verdunsten das Hydroxyd. Beim Behandeln der Dichlorverbindung mit wässriger

Kali- oder Natronlauge schied sich beim Erhitzen das Hydroxyd ab, beim Erkalten rasch erstarrendes Oel ab, das mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Analyse: Ber. Procente: C 51.37, H 4.89, Se 24.15.  
 » » » 51.09, 51.12, » 5.02, 5.51, » 23.74.

Das Dihydroxylselenoanisol bildet weisse nadelförmige Krystalle, die bei 137° schmelzen und leicht in Alkohol löslich sind. Mit concentrirter Salzsäure wird die Hydroxylverbindung wieder in das Chlorid  $\text{SeCl}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$  zurückverwandelt.

#### Selenylchlorid und Phenetol.

Phenetol reagirt mit Selenylchlorid in ganz ähnlicher Weise wie Anisol. Auch hier bildet sich bei Einwirkung von 1 Mol. Selenylchlorid auf 2 Mol. Phenetol vorwiegend die Dichlorverbindung neben wenig Selenophenetol, während bei Anwendung gleicher Moleküle beider Substanzen vorwiegend die Selenoverbindung erhalten wird.

#### Dichlorselenophenetol, $\text{SeCl}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

1 Mol. Selenylchlorid wurde langsam und unter Abkühlen zu 2 Mol. mit trockenem Aether verdünntes Phenetol hinzugefügt. Die nach dem Verdunsten des Aethers krystallinisch erstarrte Masse wurde durch Abwaschen mit Aether und Wasser von überschüssigem Phenetol und gebildetem Selendioxyd befreit und aus einem Gemisch von 1 Th. Chloroform und 3 Th. Aether umkrystallisirt. Die erhaltenen gelben Nadeln wurden zur vollständigen Reinigung noch 4mal aus Chloroform und Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 48.97, H 4.59, Cl 18.11.  
 Gef. » » 48.73, 48.72, » 4.83, 4.88, » 17.93, 17.91.

Das Dichlorselenophenetol bildet gelbe Krystallnadeln, die bei 140° schmelzen und leicht in Chloroform, schwer in Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser löslich sind.

#### Selenophenetol, $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

Die Selenoverbindung bildet sich in geringer Menge neben der vorigen und krystallisirt aus den Mutterlaugen. In grösserer Menge wird sie durch Einwirkung gleicher Moleküle Selenylchlorid und Phenetol (mit Aether verdünnt) erhalten. Die gebildete feste, tief dunkelbraune Masse wurde erst mit Benzol, dann mit Wasser gewaschen und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Proc.: C 59.81, H 5.6, Se 24.61.  
 Gef. » » 60.22, 59.73, » 5.75, 5.78, » 24.01.

Das Selenophenetol bildet lange weisse Nadeln, die bei 56° schmelzen und sich leicht in Chloroform, Alkohol, Eisessig und Aether lösen. Es addirt leicht 1 Mol. Chlor, Brom und Jod.

**Dibromselenophenetol,  $\text{SeBr}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$**

Die Verbindung wird in derselben Weise wie die Anisolverbindung durch Zusatz von 1 Mol. Brom zu 1 Mol. in Chloroform gelöster Selenverbindung erhalten und durch Umkrystallisiren aus Chloroform und Alkohol gereinigt. Ebenso lässt sie sich durch Erhitzen des Chlorides mit Bromkalium in alkoholischer Lösung darstellen.

Analyse: Ber. Proc.: C 39.91, H 3.74, Br 33.26  
Gef. » » 39.68, 39.69, » 3.96, 3.89, » 33.31, 33.20.

Das Dibromselenophenetol bildet kleine, rothe, bei 123° schmelzende Nadeln, die leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol und Aether löslich sind.

**Dijodselenophenetol,  $\text{SeJ}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$**

Die Jodverbindung kann hier im krystallisirten Zustande erhalten werden. Sie wird durch Zusatz von Jod zu der Lösung der Selenverbindung oder durch Umsetzung von dem Chlorid mit Jodkalium dargestellt.

Analyse: Ber. Proc.: C 33.39, H 3.13, J 44.17.  
Gef. » » 33.15, » 3.56, » 43.93, 43.96.

Das Dijodselenophenetol bildet kaffeebraune dünne Nadelchen, löst sich leicht in Chloroform und Alkohol und schmilzt bei 96°.

**Dihydroxylselenophenetol,  $\text{Se}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$**

Die Verbindung wird ganz wie das Anisolderivat aus dem Chlorid erhalten und aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 54.03, H 5.63, Se 22.25.  
Gef. » » 53.87, 54.33, » 5.85, 5.63, » 21.83.

Das Dihydroxylselenophenetol bildet weisse Nadeln, die bei 145° schmelzen und sich leicht in Alkohol und Chloroform lösen. Durch conc. Salzsäure wird es wieder in das Chlorid übergeführt.

Es geht aus diesen Untersuchungen hervor, dass die Dihydroxylselenverbindungen des Anisols und Phenetols sich wie schwache Basen verhalten und die Halogenderivate Salze derselben darstellen. Die selenige Säure  $\text{SeO}(\text{OH})_2$  geht also schon durch Ersatz des Sauerstoffatoms durch die noch ziemlich stark elektronegativen Gruppen  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$  in eine basische Verbindung über.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Rostock, im März 1895.

186. Paul Otto: Ueber das Diphenylamin-*n*-Oxychlorphosphin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingang am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

A. Michaelis und G. Schulze<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf die salzsauren Salze der primären aromatischen Amine die *n*-Oxychlorphosphine als wohlcharakterisirte Verbindungen entstehen. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Michaelis habe ich versucht, von einem secundären aromatischen Amin, dem Diphenylamin, eine ähnliche Verbindung zu erhalten.

Da das Diphenylamin bei gewöhnlicher Temperatur in keiner Weise mit Phosphoroxchlorid reagirt, so war hier die Anwendung des salzsauren Salzes unnöthig. Vorversuche ergaben, dass das Phosphoroxchlorid auch beim Erhitzen am Rückflusskühler nicht auf Diphenylamin einwirkt, dass dagegen beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 160--200° unter Bildung eines krystallisirten phosphor- und chlorhaltigen Körpers Reaction erfolgt.

Als beste Darstellungsmethode ergab sich folgende:

Ein Mol. trocknes Diphenylamin wurde mit 2 Mol. Phosphoroxchlorid im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden auf 160° erhitzt, der Rohrinhalt nach dem Oeffnen des Rohres, wobei grosse Mengen von Salzsäuregas entweichen, am Rückflusskühler auf dem Wasserbade mit wasserfreiem, unter 50° siedendem Petroläther extrahirt und der Auszug zur Zerstörung des aufgenommenen Phosphoroxchlorides in Eiswasser gegossen. Das *n*-Oxychlorphosphin des Diphenylamins scheidet sich alsdann in grünlich-weissen Blättchen ab, die abgesaugt, auf Fliesspapier abgepresst und im Exsiccator über Natronkalk getrocknet werden. Zur weiteren Reinigung löst man die Krystalle durch Erhitzen mit Petroläther am Rückflusskühler und bringt das Filtrat im luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure und Paraffin. Nach 24 Stunden ist die Verbindung vollständig auskrystallisirt und wird zur Entfernung der anhängenden Mutterlauge mit Fliesspapier abgepresst.

Die Analyse führte alsdann zu der Formel  $(C_6H_5)_2N \cdot POCl_2$ .

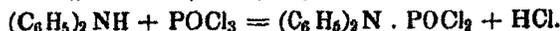
Analyse: Ber. Proc.: C 50.34, H 3.50, N 4.90, P 10.85, Cl 24.82.  
Gef. » » 50.50, » 3.77, » 4.81, 5.05, » 10.90, 10.96, » 24.77.

Das Diphenylamin-*n*-oxychlorphosphin bildet dem Diphenylamin sehr ähnlich sehende weisse Blättchen, die bei 57° schmelzen und an der Luft sehr beständig sind. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Aether, Chloroform und kaltem Petroläther. Von kaltem Wasser wird es fast gar nicht, von heissem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2937; 27, 2572.

erst allmählich angegriffen, indem es in Diphenylamin und Phosphorsäure zerfällt. In Alkalien ist die Verbindung beim Erwärmen unter Bildung der Salze der Diphenylamin-*n*-phosphinsäure löslich.

Die Bildung des *n*-Oxychlorphosphins erfolgt nach der Gleichung:

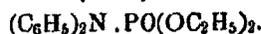


Diphenylamin-*n*-phosphinsäure,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$

Versetzt man die Lösung des *n*-Oxychlorphosphins in heisser Ammoniakflüssigkeit nach dem Abkühlen mit verdünnter Salzsäure, so fällt die *n*-Phosphinsäure als krystallinische Masse aus, die jedoch so leicht in Diphenylamin und Phosphorsäure zerfällt, dass eine Analyse nicht möglich ist.

Die Verbindung ist gleich nach ihrer Darstellung noch vollständig in Ammoniak löslich, enthält aber schon nach dem Trocknen im Vacuum etwas freies Diphenylamin. Beständiger sind die Ester der Säure.

Diphenylamin-*n*-phosphinsäureäthylester,



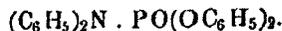
Zur Darstellung dieser Verbindung wird die Lösung des *n*-Oxychlorphosphins in absolutem, frisch über Natrium destillirtem Alkohol etwa 10 Minuten zum Sieden erhitzt, die abgekühlte Flüssigkeit in viel Wasser gegossen und der als citronengelbes Oel ausfallende Ester mit Aether aufgenommen. Beim Verdunsten der mit geschmolzenem Kaliumbichromat getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt ein dickes gelbes Oel, das allmählich krystallinisch erstarrt, indem sich Drusen von Blättchen bilden, die auf einer Thonplatte von der anhaftenden Mutterlauge getrennt werden.

Analyse: Ber. Procente: C 62.95, H 6.55, N 4.59.

Gef. » » 62.90, » 6.86, » 4.62.

Der Ester bildet mattweisse, sich fettig anfühlende Blättchen, von angenehmem Obstgeruch und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser. Er schmilzt bei 175°.

Diphenylamin-*n*-phosphinsäurephenylester,



Der Phenolester wird am besten durch Erhitzen des *n*-Oxychlorphosphins mit 2 Mol. reinen Phenols im zugeschmolzenen Rohr auf 200° dargestellt.

Der feste hellbräunliche Röhreninhalt wird in 96 pCt. Alkohol gelöst und die beim Verdunsten erhaltenen Nadeln auf Thontellern abgepresst und nochmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 71.82, H 4.94, N 3.49.

Gef. » » 71.95, » 5.19, » 3.81.

Der Diphenylamin-*n*-phosphinsäurephenylester bildet farblose feine Nadeln, die bei 180° schmelzen und in Aether und Alkohol leicht löslich sind.

Diphenylamin-*n*-phosphinsäure-*p*-kresylester,  
 $(C_6H_5)_2N \cdot PO(OC_6H_4CH_3)_2$ .

Dieser Ester wird ganz wie die vorhergehende Verbindung durch Erhitzen von 1 Mol. des Oxychlorphosphins mit 2 Mol. *p*-Kresol im zugeschmolzenen Rohr und Umkrystallisieren aus Alkohol erhalten.

Analyse: Ber. Proc.: C 72.72, H 5.19, N 3.26.  
 Gef. » » 72.93, » 5.88, » 3.76.

Er bildet farblose, bei 178° schmelzende Blättchen.

Ein secundäres *n*-Oxychlorphosphin oder ein tertiäres *n*-Phosphin-oxyd lässt sich durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf überschüssiges Diphenylamin nicht erhalten. Dagegen lassen sich leicht gemischte tertiäre *n*-Phosphinoxyde durch Einwirkung von primären aromatischen Aminen oder von Piperidin auf das Diphenylamin-*n*-oxychlorphosphin darstellen.

Diphenylamindianilin-*n*-phosphinoxyd,  
 $(C_6H_5)_2N \cdot PO(NHC_6H_5)_2$ .

Die Verbindung wird leicht erhalten, indem man 1 Mol. des *n*-Oxychlorphosphins mit 4 Mol. Anilin eine Zeit lang im Reagensglas bis zur Verflüssigung erhitzt, nach dem Erkalten die harzige Masse zur Entfernung des salzsauren Anilins mit heissem Wasser auszieht und den Rückstand zwei Mal aus heissem Eisessig umkrystallisiert.

Analyse: Ber. Procente: N 10.50, P 7.77  
 Gef. » » 10.50, » 7.88.

Dieses tertiäre Phosphinoxyd bildet weisse, bläulich schimmernde Nadelchen, die bei 232° schmelzen und nur in heissem Eisessig löslich, in fast allen andern gebräuchlichen Lösungsmitteln dagegen unlöslich sind. Es ist gegen Säuren und Alkalien, auch beim Erhitzen, sehr beständig.

Diphenylamindi-*o*-toluidin-*n*-phosphinoxyd,  
 $(C_6H_5)_2N \cdot PO(NHC_6H_4 \cdot CH_3)_2$ .

Durch Erhitzen des *n*-Oxychlorphosphins mit 4 Mol. *o*-Toluidin entsteht diese Verbindung ebenso leicht wie die vorhergehende. Nach dem Ausziehen mit Wasser behandelt man den klebrigen Rückstand mit Aether und krystallisiert ihn dann aus heissem Alkohol um.

Analyse: Ber. Procente: C 73.06, H 6.08, P 7.80.  
 Gef. » » 73.17, » 6.15, » 7.85.

Die Verbindung bildet weisse Blättchen, die bei 219° schmelzen und sich in Alkohol und in Eisessig lösen. Sie ist ebenso beständig wie die vorhergehende.

Diphenylamindipiperidin-*n*-phosphinoxid,  
 $(C_6H_5)_2N \cdot PO(NC_6H_{10})_2$ .

Piperidin wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das *n*-Oxychlorphosphin ein. Zuletzt wird noch kurze Zeit erhitzt, das salzsaure Piperidin mit Wasser ausgezogen und der weisse amorphe Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 68.92, H 7.83, P 8.09.

Gef. » » 69.10, » 8.03, » 7.84.

Das Piperidid krystallisirt in kleinen weissen Nadelchen, welche bei 200° schmelzen und leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und Alkohol sind.

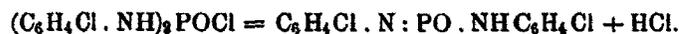
Rostock, im März 1895.

187. Paul Otto: Ueber das *p*-Chloranilin-*n*-Oxychlorphosphin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert).

Ebenso leicht wie die salzsauren Salze der einfachen primären aromatischen Amine reagiren die Halogensubstitutionsproducte derselben mit Phosphoroxychlorid. Von den so entstehenden, zahlreichen Verbindungen habe ich das *n*-Oxychlorphosphin des *p*-Chloranilins genauer untersucht und gefunden, dass sich dieses durch verschiedene interessante Reactionen von dem Anilin-*n*-Oxychlorphosphin unterscheidet. Zunächst ist hier die *n*-Phosphinsäure leicht erhaltbar, indem sie beim Zusatz von Salzsäure zu der ammoniakalischen Lösung des Oxychlorphosphins ausfällt und sich durch Umkrystallisiren reinigen lässt, und zweitens wird durch Erhitzen des secundären *n*-Oxychlorphosphins unter Abspaltung von Salzsäure das Glied einer neuen Reihe von Verbindungen erhalten, die man als Oxyphosphazoverbindungen<sup>1)</sup> bezeichnen kann.



Diese Verbindung zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus.

*p*-Chloranilin-*n*-Oxychlorphosphin  $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot POCl_2$ .

1 Mol. trocknes salzsaures *p*-Chloranilin wird mit 2 Mol. Phosphoroxychlorid so lange erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht und eine klare hellbraune ölige Flüssigkeit entstanden ist. Beim Ab-

<sup>1)</sup> Dergleichen Verbindungen habe ich inzwischen von einer grossen Zahl von aromatischen Aminen erhalten, ebenso Sulfophosphazoverbindungen, z. B.  $C_6H_5N : PS \cdot NHC_6H_5$ , die sich durch grosse Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit auszeichnen.

Michaelis.

kühlen erstarrt dieselbe nach einiger Zeit zu einer harten, fast weissen krystallinischen Masse, die mit Petroläther wiederholt gewaschen und aus wenig heissem Benzol umkrystallisirt wird. Die erhaltenen Krystalle werden über (vorher ausgeglühtem) Natronkalk und Paraffin getrocknet.

Bei der Analyse wurde der Gesammtchlorgehalt durch Glühen mit Aetzkalk, der Gehalt des an Phosphor gebundenen Chlors durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge etc. bestimmt.

Analyse: Ber. Proc. C 29.35, H 2.05, N 5.75, P 12.70,  
 Gef. » » 29.70, » 2.42, » 5.80, » 12.25, 12.38,  
 Ber. Proc. Cl (CaO) 43.51, Cl (NaOH) 29.01  
 Gef. » » 43.34, » 29.24, 29.06.

Das *p*-Chloranilin-*n*-oxychlorphosphin  $C_6H_4ClNH \cdot POCl_2$  krystallisirt in weissen, bei  $107^\circ$  schmelzenden Nadeln, ist leicht löslich in Aether, Chloroform und heissem, schwerer löslich in kaltem Benzol, unlöslich in Petroläther. Von Wasser wird es sehr leicht zu *p*-Chloranilin, Phosphorsäure und Salzsäure zersetzt, von wässrigen Alkalien unter Bildung der Salze der *n*-Phosphinsäure klar gelöst.

*p*-Chloranilin-*n*-phosphinsäure  $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot PO(OH)_2$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung wird das *n*-Oxychlorphosphin in überschüssigem wässrigen Ammoniak gelöst und die stark abgekühlte klare Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure in Ueberschuss versetzt. Der reichlich gebildete weisse amorphe Niederschlag wird bis zum Verschwinden der überschüssigen Salzsäure mit kaltem Wasser gewaschen, auf Thonplatten getrocknet und aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 34.69, H 3.37.  
 Gef. » » 34.90, » 4.13, 3.86.

Die *p*-Chloranilin-*n*-phosphinsäure krystallisirt in weissen, seiden-glänzenden Nadeln, welche bei  $155^\circ$  schmelzen, ist fast unlöslich in Aether und kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und heissem Wasser. Mit letzterem tritt allmählich, mit verdünnter Salzsäure rasch Zersetzung in Phosphorsäure und *p*-Chloranilin ein. Von Alkali wird die Säure auch beim Erhitzen nicht verändert.

Das Silbersalz,  $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot PO(OAg)_2$ , fällt aus der ziemlich stark ammoniakalischen Lösung durch salpetersaures Silber als weisser Niederschlag, der, aus heissem Wasser krystallisirt, glänzende Nadeln liefert.

Analyse: Ber. Procente: Ag 51.24.  
 Gef. » » 51.05.

Der Aethylester,  $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot PO(OC_2H_5)_2$ , wie der in der vorhergehenden Mittheilung beschriebene Ester des Diphenyl-

amin-*n*-oxychlorphosphins erhalten, bildet weisse, bei 76° schmelzende Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: C 45.44, H 5.69, S 5.31.  
Gef. » » 45.17, » 5.79, » 5.75.

Der Phenylester,  $C_6H_4Cl.NH.PO(OC_6H_5)_2$ , bildet sich leicht durch Erhitzen des Oxychlorphosphins mit 2 Mol. Phenol im Oelbad auf 150° und krystallisirt aus Alkohol in schwach gelb gefärbten grossen Tafeln, die bei 117° schmelzen und in Alkohol und in Aether leicht löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: C 60.08, H 4.17.  
Gef. » » 60.25, » 4.49.

**Di-*p*-Chloranilin-*n*-oxychlorphosphin,  $(C_6H_4ClNH)_2POCl$ .**

Erhitzt man 2 Mol. salzsaures *p*-Chloranilin mit 1 Mol. Phosphoroxchlorid 10 Stunden auf 140° im Oelbad am Rückflusskühler, so erhält man eine wachsartige zähe Masse, aus der sich ein krystallisirter Körper nur schwer isoliren lässt. Dieselbe besteht jedoch im Wesentlichen aus dem secundären *p*-Chloranilin-*n*-oxychlorphosphin, da sie mit Alkalien leicht die entsprechende Säure liefert.

Die Di-*p*-Chloranilin-*n*-phosphinsäure,  $(C_6H_4Cl.NH)_2PO.OH$ , wird leicht erhalten, indem man die beschriebene wachsartige Masse in stark verdünnter Natronlauge löst, filtrirt und unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Der erhaltene klebrige, käsige Niederschlag wird nochmals in Ammoniak gelöst und das Filtrat wieder mit Salzsäure gefällt. Die nun härter und porös gewordene Masse wird mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen, auf Thonplatten getrocknet und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 45.42, H 3.47.  
Gef. » » 45.57, » 3.64.

Die Di-*p*-Chloranilin-*n*-phosphinsäure bildet weisse silberglänzende Blättchen, die bei 126° schmelzen und in Alkohol leicht, schwer in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser sind. Sie ist ausserordentlich beständig und wird erst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschmolzenen Rohr auf 200° in *p*-Chloranilin und Phosphorsäure gespalten.

Das Kupfersalz,  $[(C_6H_4ClNH)_2PO.O]_2Cu$ , fällt als blaugrüner Niederschlag durch Zusatz von Kupfersulfatlösung zu der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure und krystallisirt aus viel heissem Wasser in sehr kleinen blaugrünen Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: Cu 9.53.  
Gef. » » 9.06.

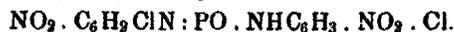
## Oxyphosphazoparachlorbenzolchloranilid,



Erhitzt man die oben beschriebene aus 2 Mol. salzsaurem *p*-Chloranilin und 1 Mol. Phosphoroxychlorid erhaltene wachsartige Masse über freier Flamme bis zur Verflüssigung, so bilden sich an den Wänden des Gefässes kleine Nadeln und wenige Augenblicke später erstarrt der ganze Inhalt des Kolbens unter starker Aufblähung und fast explosionsartiger Entwicklung von Salzsäure zu schönen Nadeln. Dieselben liessen sich von anhaftenden harzigen Substanzen leicht mit Alkohol, in welchem sie unlöslich sind, trennen und blieben fast rein weiss zurück. Zur Analyse wurden sie aus heissem Eisessig umkrystallisirt, die erhaltenen Krystalle mit Alkohol gewaschen und im Schwefelsäureexsiccator getrocknet.

Analyse: Ber. Proc.: C 48.15, H 3.23, Cl 23.7, P 10.03, N 9.50.  
Gef. » » 48.06, 48.18, » 3.39, 3.3, » 23.4, » 9.55, » 9.90.

Das Oxyphosphazo-*p*-chlorbenzolchloranilid,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{N} : \text{PO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , bildet lange, schneeweisse Nadeln, die erst über  $300^\circ$  schmelzen und ist von allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nur in heissem Eisessig löslich. Es ist äusserst beständig und wird weder von concentrirter Salzsäure noch von Alkalien verändert. Erst beim Erhitzen mit Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt war, im zugeschmolzenen Rohr auf  $200^\circ$  trat Spaltung in *p*-Chloranilin und Phosphorsäure ein.

Nitrooxyphosphazo-*p*-chlorbenzolchloranilid,

Zur Nitrirung der beschriebenen Oxyphosphazoverbindung wird dieselbe in Eisessig gelöst, das gleiche Volumen concentrirter Salpetersäure hinzugefügt und vorsichtig erwärmt, bis sich die Flüssigkeit orangeroth gefärbt hat. Die noch warme Lösung wird dann in viel Wasser gegossen und der ausgeschiedene orangerothe Niederschlag ausgewaschen und in heissem Eisessig gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die Nitroverbindung in Nadeln aus.

Analyse: Ber. Procente: N 14.39.  
Gef. » » 14.58.

Die Nitroverbindung krystallisirt in schönen, citronengelben Nadeln, die ebenso wie die Ausgangsverbindung über  $300^\circ$  schmelzen und im Reagenzglas mit der directen Flamme erhitzt ziemlich heftig verpuffen. Sie lösen sich nur in heissem Eisessig.

Tertiäre *n*-Phosphinoxyde des *p*-Chloranilins.

Erhitzt man 1 Mol. Phosphoroxychlorid mit 6 Mol. *p*-Chloranilin bis zur völligen Verflüssigung, zieht die erhaltene glasige Masse mit heissem Wasser aus und krystallisirt den Rückstand aus heissem ver-

dünnten Alkohol um, so erhält man leicht das tertiäre Phosphinoxyd  $(C_6H_4ClNH)_3PO$  in kleinen weissen Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: C 50.64, H 3.51, P 7.26.  
Gef. » » 50.68, » 3.84, » 6.90.

Es schmilzt bei  $230^\circ$  und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf die Eisessiglösung dieses *n*-Phosphinoxydes erhält man die Nitroverbindung  $(C_6H_4ClNO_2NH)_3PO$  in orangefarbenen Nadeln, die bei  $249^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Proc.: N 14.95.  
Gef. » » 15.21.

Versetzt man die Eisessiglösung des *p*-Chloranilin-*n*-phosphinoxydes mit 3 Mol. Brom und erwärmt im Wasserbad, so krystallisirt beim Erkalten die Tribromverbindung, welche nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus Eisessig rein ist. Die Analyse führte zu der Formel  $(C_6H_3ClBr.NH)_3PO$ .

Analyse: Ber. Procente: Cl 16.08, Br 36.02.  
Gef. » » 15.64, » 36.29.

Die Verbindung bildet feine, weisse, verätzte Nadeln, die bei  $236^\circ$  schmelzen und in Chloroform und Eisessig leicht, etwas schwerer in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Aether löslich sind.

Gemischte tertiäre *n*-Phosphinoxyde des *p*-Chloranilins lassen sich leicht durch Einwirkung verschiedener aromatischer Amine auf das *p*-Chloranilin-*n*-oxychlorphosphin erhalten. Die Anilinverbindung,  $C_6H_4Cl.NH.PO(NHC_6H_5)_2$ , bildet weisse Blättchen, die bei  $115^\circ$  schmelzen, die *o*-Toluidinverbindung bei  $150^\circ$  schmelzende Nadeln und das Piperidid,  $C_6H_4Cl.NH.PO(NC_5H_{10})_2$ , weisse glänzende, bei  $175^\circ$  schmelzende Blättchen.

Rostock, im März 1895.

### 138. P. Fromm: Ueber einige Arsenigsäureester der aromatischen Reihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingang am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Von den Estern der hypothetischen orthoarsenigen Säure  $As(OH)_3$  sind bis jetzt der Methyl-, Aethyl- und Isoamylester,  $As(OCH_3)_3$  u.s.w. von Krafft's <sup>1)</sup> dargestellt worden. Sie können nur durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Arsentrichlorid erhalten werden, da wie Krafft's gezeigt hat, die Alkohole selbst weder beim Erhitzen am Rückflusskühler noch im zugeschmolzenen Rohr mit Arsentrichlorid

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 14, 99.

reagiren, während Phosphortrichlorid leicht auf die Alkohole einwirkt. Ausserdem ist noch ein Arsenigsäure-Glycerinester  $\text{AsO}_2\text{C}_3\text{H}_5$  von Jackson <sup>1)</sup> beschrieben.

Mit der Untersuchung von Phenolestern des primären und secundären Phenylchlorarsins beschäftigt, habe ich auch die entsprechenden noch nicht bekannten aromatischen Ester der arsenigen Säure dargestellt, über die ich im Nachfolgenden berichten möchte.

**Arsenigsäuretriphenylester,  $\text{As}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ .**

Dieser Ester wird leicht erhalten indem man 11 g reines mit Aether verdünntes Arsenrichlorid zu in trockenem Aether suspendirtem Natriumphenolat hinzutropfen lässt, das durch Erhitzen von 18 g wasserfreien Phenols mit 4.5 g Natrium in Drahtform und 100 ccm trockenem Aether erhalten worden ist. Die Einwirkung erfolgt anfangs unter lebhafter Erwärmung und wird zuletzt durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Da das gebildete, durch etwas abgeschiedenes freies Arsen grau gefärbte Chlornatrium ausserordentlich fein vertheilt und schwer durch Filtriren zu entfernen ist, so trennt man nach dem Absetzen die klare ätherische Flüssigkeit von dem Niederschlage durch Decantiren, wäscht in derselben Weise mit trockenem Aether und entfernt schliesslich letzteren durch Destillation aus dem Wasserbade.

Die zurückbleibende dicke Flüssigkeit wird dann der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen, wobei anfangs noch etwas Phenol, dann constant der Ester übergeht.

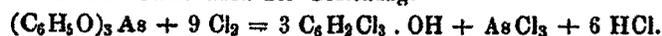
Analys: Ber. für  $\text{As}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ .

Procente: C 61.01, H 4.23, As 21.18.

Gef. » » 60.95, » 4.54, » 21.16.

Der Arsenigsäuretriphenylester bildet eine farblose oder schwach gelblich gefärbte dicke Flüssigkeit, die nach Phenol riecht und unter einem Druck von 57 mm bei  $275^\circ$  siedet. Das spec. Gew. derselben ist bei  $20^\circ = 1.354$ .

Der Ester ist gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich und wird von Wasser sofort in Arsenitrioxyd und Phenol zerlegt. Er addirt weder Halogene noch Methyljodid, sondern wird durch erstere bezw. durch Chlor und Brom in Arsenrichlorid oder -bromid und in Trichlor- oder Tribromphenol übergeführt, von letzteren nicht verändert. Die Einwirkung der Halogene erfolgt unter Wärmeentwicklung und verläuft z. B. bei Chlor nach der Gleichung:



**Arsenigsäuretri-*p*-kresylester,  $\text{As}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ .**

Der *p*-Kresylester wird in ähnlicher Weise wie der Phenylester dargestellt, jedoch unter Anwendung von gewöhnlichem Steinkohlen-

<sup>1)</sup> Jahresber. d. Chem. 1884, 931.

theerxylol als Verdünnungsmittel, sowohl bei der Darstellung des Natriumkresylats als auch bei der weiteren Einwirkung des Arsen-trichlorids auf dasselbe. Auch hier muss die Xylollösung von dem gebildeten Chlornatrium durch Decantiren getrennt werden. Der Ester wurde dann durch Destillation unter vermindertem Druck rein erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 63.63, H 5.30, As 18.93.  
Gef. » » 63.58, » 5.39, » 19.09.

Der Arsenigsäuretri-*p*-kresylester bildet eine farblose ölige Flüssigkeit, die bei 290° unter 20 mm Druck siedet und bei 13° ein spec. Gew. von 1.2794 besitzt. Der Ester wird durch Feuchtigkeit ebenso leicht wie der Phenylester in *p*-Kresol und Arsenigsäureanhydrid zersetzt.

#### Arsenigsäuretri- $\beta$ -naphtylester, $\text{As}(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_3$ .

Diese Verbindung wird ebenfalls durch Einwirkung von Arsen-trichlorid auf die Natriumverbindung des betreffenden Hydroxyds erhalten. Das  $\beta$ -Naphtolnatrium wurde unter Anwendung von trockenem Aether als Verdünnungsmittel dargestellt und unterscheidet sich von dem Phenol- und Kresolnatrium dadurch, dass es in Aether vollkommen klar löslich ist. Die Einwirkung des Arsen-trichlorides ist deshalb auch eine sehr energische.

Der Naphtolester krystallisirt aus der durch Decantiren vom Chlornatrium getrennten Aetherlösung in zu Büscheln vereinigten farblosen Krystallen, die im Vacuumexsiccator über Phosphor-pent-oxyd getrocknet wurden.

Analyse: Ber. Procente: C 71.43, H 4.14, As 14.88.  
Gef. » » 71.32, » 4.00, » 14.62.

Der Arsenigsäuretri- $\beta$ -naphtylester bildet lange farblose oder schwach gelbe Krystallnadeln, die bei 113—114° schmelzen und in Aether, Benzol und Alkohol leicht, in Petroläther schwer löslich sind. Von Wasser wird der Ester ebenfalls leicht zersetzt; in siedendem Wasser ist er unter völliger Zersetzung in  $\beta$ -Naphtol und Arsen-trioxyd klar löslich.

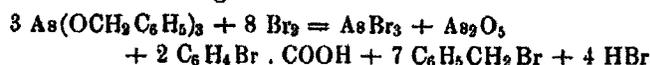
#### Arsenigsäuretribenzylester, $\text{As}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ .

Der Benzylester wurde analog dem Kresylester unter Anwendung von Xylol als Verdünnungsmittel erhalten. Er lässt sich im Gegensatz zu dem Phenyl- und Kresylester auch im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destilliren, wird aber nahezu rein durch Erhitzen im Oelbad auf 200° unter 20 mm Druck erhalten. Die Analyse ergab, dass dem Ester noch geringe Mengen von Benzylalkohol anhafteten:

Analyse: Ber. Procente: C 63.63, H 5.30, As 18.93.  
Gef. » » 64.82, H 5.50, As 17.50.

Der Arsenigsäuretribenzylester bildet eine gelbe dicke Flüssigkeit, die den Geruch des Benzylalkohols besitzt und mit Wasser in diesen Alkohol und Arsenitrioxyd zerfällt.

Brom wirkt auf den Ester energisch ein, indem sich zum Theil feste, zum Theil flüssige Reactionsproducte bilden, deren nähere Untersuchung ergab, dass sie aus Brombenzoesäure, Benzylbromid, Arsensäure und Arsentribromid bestanden. Die Einwirkung lässt sich durch die Gleichung:



ausdrücken.

Auf die Natriumverbindung des Brenzcatechins wirkt Arsenchlorid ebenfalls lebhaft ein, indem eine feste, wie es scheint noch chlorhaltige Verbindung entsteht. Mit der Untersuchung derselben bin ich noch beschäftigt.

Rostock, im März 1895.

### 139. Friedrich Stolz: Zur Kenntniss der Antipyrinsynthese.

(Eingegangen am 28. März.)

Unter diesem Titel bringt von Rothenburg in seiner Abhandlung über »Isomeriefälle in der Pyrazolreihe« (Journ. f. prakt. Chem. 51, 159) neue durch nichts begründete Behauptungen ohne experimentelle Belege. Er erklärt auch jetzt noch das 1-Phenyl-3-pyrazolon vom Schmp. 154° für 1-Phenyl-5-pyrazolon und bestreitet auch jetzt noch, dass das Phenylpyrazolon vom Schmp. 118°, das ich aus Oxalessigätherhydrazon, bzw. aus 1-Phenyl-5-äthoxy-pyrazol dargestellt habe, das 1-Phenyl-5-pyrazolon sei, da die Gewinnung auf einem Wege geschehe, der keinen Schluss auf die Constitution zulasse. Die Frage v. Rothenburg's: »Warum schliesslich hat Stolz aus Oxalessigäther und Phenylhydrazin nicht 1-Phenylpyrazolon auf demselben Wege dargestellt, auf dem ich (v. Rothenburg) das Pyrazolon selbst mittels Hydrazinhydrat gewann?« ist durch die Abhandlung von Claisen und Haase<sup>1)</sup> beantwortet und zwar zu Ungunsten der Auffassung v. Rothenburg's. Diese beiden Forscher haben meine mehrfach begründete Auffassung des Phenylpyrazolons vom Schmp. 118° als der eines 1-Phenyl-5-pyrazolon bestätigt.

Wenn v. Rothenburg die beiden 1-Phenylpyrazolone vom Schmp. 118° und 154° in ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 35.

gegen Diazobenzolchlorid und gegen heisse verdünnte wässrige Eisenchloridlösung mit dem Knorr'schen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon verglichen hätte, so wäre er nicht einen Augenblick im Zweifel gewesen, welches von beiden das niedrige Homologe des Knorr'schen Pyrazolons ist. Meine Aufgabe ist es somit weniger, meine Auffassung über die Constitution der Phenylpyrazolone zu begründen, als zu zeigen, wie die falschen Schlüsse v. Rothenburg's entstehen konnten.

v. Rothenburg bezweifelt meine Angabe, dass der Körper aus Formyllessigäther nicht 1-Phenylpyrazolon sei, was ich nicht genügend begründet habe. Doch hat Hr. v. Rothenburg keineswegs die Identität beider festgestellt. Dieses Pyrazolon ist von mir im Jahre 1890 dargestellt worden und ein directer Vergleich mit dem Phenylpyrazolon vom Schmp.  $154^{\circ}$  zeigte ebenso wie seine Zusammensetzung ihre totale Verschiedenheit. Nebenbei bemerkt ist es Hrn. v. Rothenburg selbst nicht gelungen, vom Formyllessigäther und Hydrazinhydrat zum einfachsten Pyrazolon zu kommen <sup>1)</sup>. Bei seiner Pyrazolonsynthese aus Propiolsäureäther und Hydrazinhydrat <sup>2)</sup> konnte v. Rothenburg bei dem Reactionsproduct weder den charakteristischen Geruch des Pyrazolons wahrnehmen, noch das erwartete Pyrazolon selbst isoliren. Er begnügt sich mit der Beschreibung des Isonitrosopyrazolon-silbersalzes und des Pyrazolon-*p*-azotoluols.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Propiolsäureäther. Buchner hat gezeigt <sup>3)</sup>, dass Acetylendicarbonsäureäther sich mit Phenylhydrazin direct zum Hydrazon des Oxalessigäthers verbindet, welches dann durch Alkoholabspaltung in Phenylpyrazoloncarbonsäureäther übergeht. Tetrolsäureäther liefert mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon: es muss also intermediär das Hydrazon des Acetessigäthers gebildet worden sein. Ganz ebenso wird Propiolsäureäther mit Phenylhydrazin das Hydrazon des Formyllessigäthers geben, dessen Condensation zum 1-Phenyl-5-pyrazolon aber bis jetzt nicht gelungen ist. Der aus Formyllessigäther erhaltene Körper lieferte bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel  $C_{23}H_{22}N_4O_4$  stimmen; er lässt sich, wie ich schon (diese Berichte 27, 408) angegeben habe, durch Behandeln mit Säuren oder Alkalien verseifen: man erhält so eine Carbonsäure von der Zusammensetzung  $C_{21}H_{18}N_4O_4$ . Dieser Ester besitzt die Eigenschaft sich mit Diazobenzol zu verbinden. Man erhält eine orangerothe Benzolazoverbindung, die aus Spirit in feinen Nadelchen krytallisirt und bei  $147^{\circ}$  schmilzt. Die Analyse stimmt auf die Formel  $C_{15}H_{12}N_4O$ . Diese Substanz ist identisch mit dem von Knorr <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3441.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1722.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 2929.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 21, 1204.

und von Will<sup>1)</sup> schon beschriebene 1-Phenyl-4-benzolazo-5-pyrazolon, das ich mir zum Vergleich direct aus dem 1-Phenyl-5-pyrazolon vom Schmp. 118° dargestellt habe.

Dieses merkwürdige Verhalten des Pyrazolons aus Formylessigäther wird, wie auch seine Constitution, durch Folgendes erklärt. Die 5-Pyrazolone von der Form

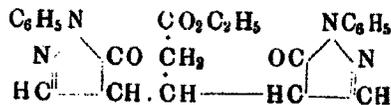


kuppeln sich mit Diazobenzol zu 4-Benzolazopyrazolonen. Ist aber in Stellung (4) ein Wasserstoffatom durch ein Radical ersetzt, so hört die Kuppelungsfähigkeit auf, da das Pyrazolon nicht mehr in Phenolform mit freier Ortho-Stellung reagiren kann, nach folgender Formel:



1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-pyrazolon und Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon geben keine Benzolazoverbindung. Versetzt man aber eine alkalische oder essigsäure Lösung von Methylendi-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon<sup>2)</sup> mit Diazobenzolchlorid, so erhält man sofort einen gelbrothen Niederschlag, der aus 1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazo-5-pyrazolon besteht. Es wird also in diesem Falle Formaldehyd abgespalten. Derselbe Vorgang findet statt bei Anwendung des Aethyliden- und Benzylidendipyrazolons; es tritt dann gleichzeitig der Geruch nach Acetaldehyd, bezw. nach Benzaldehyd auf. Auch das Isopropylendi-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon<sup>3)</sup> liefert Benzolazopyrazolon; das Filtrat wurde destillirt, im Destillat konnte durch o-Nitrobenzaldehyd (Bildung von Indigo) und durch Jod und Soda (Bildung von Jodoform) das abgespaltene Aceton nachgewiesen werden.

Auf Grund dieser Thatsachen glaube ich annehmen zu dürfen, dass der Pyrazoloncarbonsäureäther aus Formylessigäther folgende Constitution besitzt.



Er ist entstanden durch Condensation von 2 Mol. 1-Phenyl-5-pyrazolon mit 1 Mol. Formylessigäther. Für diese Anschauung spricht auch der Umstand, dass in den Toluolmutterlaugen von der Darstellung des Formylessigätherpyrazolons Phenylhydrazin nachzuweisen war.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3831.

<sup>2)</sup> Pellizari, Gazz. chem. It. 19, 397.

<sup>3)</sup> Knorr, Ann. d. Chem. 288, 181.

Nach obigen Erörterungen ist der Schluss gerechtfertigt, dass v. Rothenburg zwar nicht 1-Phenyl-5-pyrazolon, wohl aber 1-Phenyl-4-benzolazo-5-pyrazolon<sup>1)</sup> in Händen gehabt hat. Eine Wiederholung seines Versuches, der Condensation von Propiolsäureäther mit Phenylhydrazin, bestätigte diese Ansicht. Das erhaltene Condensationsproduct war weder 1.5- noch 1.3-Phenylpyrazolon, zeigte aber grosse Aehnlichkeit mit dem aus Formyllessigäther erhaltenen Körper ohne damit identisch zu sein, indem es ebenso wie dieses mit Diazobenzolchlorid 1-Phenyl-4-benzolazo-5-pyrazolon vom Schmp. 147° gab. Ich bemerke hier nochmals, dass das 1-Phenyl-3-pyrazolon vom Schmp. 154° mit Diazobenzol nicht reagirt, ebenso wenig mit salpetriger Säure.

Auch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acrylsäure wiederholte ich und zwar erhielt ich ein anderes Resultat als v. Rothenburg. Nach den bisherigen Erfahrungen betreffs der Reaction zwischen Crotonsäure und Zimmtsäure einerseits und Phenylhydrazin andererseits konnte man entweder die Bildung von 1-Phenyl-5-pyrazolidon oder von 1-Phenyl-3-pyrazolon erwarten. Während von Rothenburg aus Acrylsäure und Hydrazinhydrat basisches, nicht saures Pyrazolidon<sup>2)</sup> erhalten hat, bekommt er aus Acrylsäure und Phenylhydrazin 1-Phenylpyrazolidon vom Schmp. 119—121°. Ein Phenylpyrazolidon von diesem Schmelzpunkt, das 1-Phenyl-3-pyrazolidon, ist schon von Böhringer aus  $\beta$ -Jodpropionsäure dargestellt worden (D. P. 53834); es besitzt, wie auch sein aus  $\beta$ -Brombuttersäure gewonnenes Homologes, saure Eigenschaften und löst sich leicht in Sodalösung. Beim Arbeiten nach v. Rothenburg's Vorschrift erhielt ich aus den gegen 300° siedenden Antheilen 1-Phenyl-3-pyrazolon vom Schmp. 154° in sehr geringer Ausbeute. Beim Destilliren trat reichlich Ammoniak auf. Die Reaction verläuft nicht entfernt so glatt wie bei der Einwirkung von Crotonsäure auf Phenylhydrazin. Als ich die Condensation in Toluollösung vornahm, erhielt ich das bisher noch nicht beschriebene 1-Phenyl-5-pyrazolidon vom Schmp. 78°. Denselben Körper habe ich vor einiger Zeit schon dargestellt durch Einwirkung von  $\beta$ -Jodpropionsäureäther auf Natriumformylphenylhydrazin. Er besitzt nur basische, keine sauren Eigenschaften und verhält sich ganz wie sein aus Crotonsäure und Phenylhydrazin gewonnenes Homologes, das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon<sup>3)</sup>. Das 1-Phenyl-3-pyrazolidon Schmp. 121° habe ich nicht beobachtet.

<sup>1)</sup> Hat v. Rothenburg zur Darstellung des 1-Phenyl-4-benzolazopyrazolons (diese Berichte 26, 2974) das 1-Phenylpyrazolon aus Acrylsäure oder das aus Propiolsäureäther verwandt?

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 51, 73.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 762.

v. Rothenburg's experimentelles Material<sup>1)</sup> dürfte somit bei weitem nicht ausreichen zur Begründung, dass er die von mir aufgestellte Constitutionsformel der 1-Phenylpyrazolone energisch bekämpfen müsse.

Hr. v. Rothenburg behauptet dann: »Wäre nämlich, wie Stolz annimmt, das Phenylpyrazolon vom Schmp. 118° wirklich das niedrigere Homologe von Knorr's 1-Phenyl-3-methylpyrazolon vom Schmp. 127°, so müssten sich beide auf dem Umwege über ein Phenyläthoxyppyrazol erhalten lassen. Dies ist jedoch nicht der Fall.«

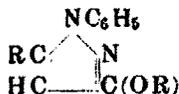
Genau das Gegentheil ist richtig. Dass das 1-Phenylpyrazolon vom Schmp. 118° durch Verseifen mittels concentrirter Salzsäure aus dem 1-Phenyl-5-äthoxyppyrazol entsteht, habe ich schon diese Berichte 27, 407 erwähnt. Ich habe nun auch das 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxyppyrazol derselben Behandlung unterworfen und daraus das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon von Knorr, Schmp. 127°, mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften gewonnen. Damit ist auch die fernere Behauptung v. Rothenburg's hinfällig: »Knorr's Pyrazolon (Schmp. 127°) ist, wie bereits bemerkt, verschieden von dem »Phenylmethoxyppyrazol«, das man erhält, wenn man das Phenylhydrazon des Acetessigesters mit sauren Condensationsmitteln behandelt und das gebildete Alkoxypyrazol verseift.« v. Rothenburg beruft sich hier auf eine Beobachtung Walker's<sup>2)</sup>, die, wie ich weiter unten zeigen werde, falsch ist. Walker behandelt nämlich zur Gewinnung von 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxyppyrazol Acetessigätherhydrazon in ätherischer Lösung mit Acetylchlorid und schüttelt nach beendeter Reaction den Aether gründlich mit Säure und Alkali aus. Bei dieser Operation geht — wie ich mich überzeugt habe — das basische Aethoxyppyrazol in die saure Flüssigkeit über und in dem Aether bleibt dann noch ein indifferentere oder nur schwach basischer Körper, der von dem Aethoxyppyrazol vollständig verschieden ist. Dieser von Walker für 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxyppyrazol gehaltene Körper ist identisch mit dem von Knorr<sup>3)</sup> beschriebenen 1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazol-4-carbonsäureäther. Walker's »Phenylmethoxyppyrazol« ist 1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure. Das reine 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxyppyrazol schmilzt gerade 30° tiefer als Walker angiebt, nämlich bei 38.5°; es wird auch beim Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert, dagegen durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zu 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon verseift. v. Rothenburg's Behauptung ist somit, da auf falsche Voraussetzung gegründet, hinfällig.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2974.

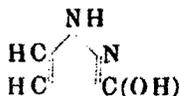
<sup>2)</sup> Am. Chem. Journ. 16, 438; Diese Berichte 27, Ref. 794.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 1101.

Weiter behauptet v. Rothenburg, die Bildung der Alkyloxy-pyrazole beruhe darauf, dass die Hydrazone  $C_6H_5NH.N:C(OH_2).CH_2.CO_2R$  sich umlagern in  $C_6H_5N.C(CH_3):CH.CO_2R$ , und dass die dann gebildeten unsymmetrischen Hydrazine Wasser abspalten. Das Gegentheil ist der Fall, denn da die Alkyloxy-pyrazole beim Verseifen mit Salzsäure 5-Pyrazolone geben, so ist damit die symmetrische Constitution der Phenylhydrazinverbindungen bewiesen. Die Bildung von



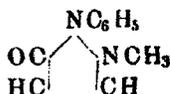
die v. Rothenburg annimmt, steht auch im Widerspruch mit seiner früheren Behauptung<sup>1)</sup>, dass eine vierte denkbare Form des Pyrazolons



ausgeschlossen sei, wie damit (loc. cit. S. 70), dass sich der Acetessigäther gegen die Vergewaltigung seiner Ketonnatur energisch wehrt.

v. Rothenburg schreibt weiter: »Dass sich in saurer Lösung mit Vorliebe das basischere Pyrazol statt des sehr schwach basischen Pyrazolons bildet, ist dabei durchaus nicht wunderbar. Nur unter diesen Voraussetzungen ist es erklärlich, dass man aus Acetessigätherhydrazon nicht (!) Knorr's Pyrazolon vom Schmp. 127° erhält«. Diese »Voraussetzungen« v. Rothenburg's sind durch nichts bewiesen; denn tatsächlich entsteht bei der Einwirkung saurer Condensationsmittel auf Acetessigätherhydrazon, so durch Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure, Acetylchlorid, überwiegend Pyrazolon und bedeutend weniger (günstigen Falls 30 pCt.) Alkyloxy-pyrazol. v. Rothenburg's »Voraussetzungen« widersprechen direct seiner früheren Ansicht<sup>2)</sup>: »Die Oxypyrazolderivate entstehen nur als Nebenproducte, resp. unter Gewaltmaassregeln«.

Was dann v. Rothenburg über die Constitution des niederen Homologen des Antipyrins, Schmp. 117°, schreibt

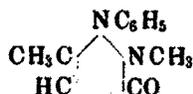


ist vollständig aus der Luft gegriffen und entbehrt jeglicher Begründung. Dasselbe trifft auf folgende Behauptung zu: »Andererseits ergibt

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 51, 68.    <sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 51, 71.

sich, dass das im D. P. 72824 beschriebene Pyrazolonderivat (erhalten durch Methylieren von 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol)

*Pseudoantipyrin,*



sein muss.

Wenn die Schmelzpunkte des 1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolons (117°) und des 1-Phenyl-2-methyl-3-pyrazolons (119°) (Höhringer 120°) auch nahe bei einander liegen, so lassen sich doch beide auf das Schärfste unterscheiden. Ich muss wirklich staunen über die Kühnheit, mit der v. Rothenburg, ohne die fraglichen Körper in Händen gehabt zu haben, die Thatsachen falsch interpretirt, nur um sie mit seinen unrichtigen Anschauungen in Einklang zu bringen.

Thatsächlich liefert das 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol beim Methylieren Antipyrin, was auch nach der Bildung von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon beim Verseifen mit Salzsäure nicht überraschen kann. Und wenn auch Antipyrin und Pseudoantipyrin denselben Schmelzpunkt besitzen, so bietet doch die Unterscheidung zwischen beiden keine Schwierigkeiten, wenn man Folgendes beachtet: 1. das Verhalten gegen salpetrige Säure: Antipyrin giebt blaugrüne Lösung, aus der sich bald grüne Krystalle abscheiden; Pseudoantipyrin giebt eine gelbgrüne Lösung, aus der sich gelbe Oeltropfen abscheiden. Nimmt man beide Versuche gleichzeitig neben einander vor, so ist eine Verwechslung nicht möglich. 2. die Schmelzpunkte der Pikrate liegen um 20° auseinander: Antipyrinpikrat schmilzt bei 188°, Pseudoantipyrinpikrat bei 168°. 3. Beide Antipyrine schmelzen für sich bei 113°; mischt man aber Antipyrin und Pseudoantipyrin zu gleichen Theilen und bestimmt man von diesem Gemenge den Schmelzpunkt, so findet man ihn unscharf und herabgedrückt bis auf 83°. Auf diese Weise lassen sich mit der grössten Leichtigkeit auch die niederen Homologen des Antipyrins unterscheiden.

v. Rothenburg hat in seiner ganzen Abhandlung nicht einen einzigen Beweis für die Constitution der 1-Phenylpyrazolone gebracht, dagegen hat er eine Reihe von Behauptungen aufgestellt, die ebenso viele Irrthümer vorstellen. Somit fällt sein Vorwurf, dass die »Bearbeitung des Pyrazolongebietes vom wissenschaftlichen Standpunkte nicht einwandfrei ist«, nur auf ihn zurück.

Im Anschluss an obige Auseinandersetzungen bringe ich eine Zusammenstellung über vorerwähnte Pyrazolderivate nebst den nöthig gewordenen Berichtigungen.



wird erhalten durch Einwirkung von  $\beta$ -Jodpropionsäureäther auf Natriumformylphenylhydrazin in Xylollösung und darauf folgendes Verseifen mit Salzsäure unter Benutzung der Vorschrift vom D. P. 74858 oder durch Kochen von molecularen Mengen Acrylsäure und Phenylhydrazin in Toluol. 1-Phenyl-5-pyrazolidon schmilzt bei 78°. Es ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer in Wasser und Ligroin; aus letzterem krystallisirt es in feinen Nadelchen. In Säure ist es leicht löslich, nicht in Alkali. Durch Oxydation mit der berechneten Menge Eisenchlorid giebt es 1-Phenyl-5-pyrazolon, mit mehr Eisenchlorid entsteht in Chloroform lösliches Pyrazolonblau.

1-Phenyl-5-pyrazolon, Schmp. 118°,

ist erhalten worden:

- a) aus 1-Phenyl-5-pyrazolon-4-carbonsäure,  
Ruhemann und Morell, Journ. Chem. Soc. 61, 793.  
Claisen und Haase, diese Berichte 28, 35.
- b) aus 1-Phenyl-5-äthoxypyrazol, Stolz, diese Berichte 27, 407.
- c) aus 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure, Stolz, diese Ber. 28, 41.
- d) aus 1-Phenyl-5-pyrazolidon (siehe oben).

1-Phenyl-4-benzolazo-5-pyrazolon, Schmp. 147°,

Will 149°, v. Rothenburg 149°, Knorr 150°

- a) aus dem Osazon der Glyoxalcarbonsäure, Knorr, diese Ber. 21, 1204.
- b) » » » » » Will, ds. Ber. 24, 400, 3831.
- c) aus dem Pyrazolon aus Formylessigäther
- d) » » » » Propiolsäureäther } durch Diazobenzol-
- e) » 1-Phenyl-5-pyrazolon } chlorid.

Zur Darstellung des Benzolazopyrazolons wurde das Pyrazolon (1-Phenyl-5-pyrazolon wie das Pyrazolon aus Formylessigäther und aus Propiolsäureäther) in verdünnter Natronlauge gelöst und mit der berechneten Menge Diazobenzolchlorid versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Sprit umkrystallisirt. Das Präparat zu Analyse I wurde aus Formylessigäther, II aus Propiolsäureäther gewonnen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{12}N_4O$ .

Procente: C 68.16, H 4.54, N 21.22.

Gef. » » 68.5, » 4.9, » 21.3, 21.4.

1-Phenyl-4-benzolazo-5-pyrazolon bildet aus Alkohol krystallisirt orangerothe Nadelchen. Den Schmelzpunkt fand ich auch nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 147°.

*1-Phenyl-5-äthoxy-pyrazol*

wurde zuerst von Walker aus 1-Phenyl-5-äthoxy-pyrazol-3-carbonsäureäther (aus Oxalessigätherhydrazon) dargestellt und<sup>1)</sup> als dunkelrothes Oel beschrieben. Es bildet in reinem Zustande aus Ligroin krystallisirt grosse farblose Krystalle vom Schmp. 34—35°. Es besitzt basische Eigenschaften und löst sich in verdünnter Salzsäure. Giebt mit concentrirter Salzsäure erhitzt 1-Phenyl-5-pyrazolon; beim Methyliren liefert es 1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon.

*1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon*, Schmp. 117°,

erhält man:

- a) aus 1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure, D. P. 69883.  
 b) aus 1-Phenyl-5-pyrazolon durch Methyliren  
 c) aus 1-Phenyl-5-äthoxy-pyrazol durch Methyliren } D. P. 77301.

*1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazo-5-pyrazolon*, Schmp. 155°.

Zu den vielen bis jetzt bekannten Bildungsweisen des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazopyrazolons kommen noch folgende:

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Methylen-, Aethyliden-, Isopropylen- und Benzyliden-bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Das noch nicht beschriebene

*Benzyliden-bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*

wurde auf folgende Weise dargestellt.

174 g Phenylmethylpyrazolon und 53 g Benzaldehyd wurden mit 250 ccm Sprit und 100 ccm concentrirter Salzsäure 1½ Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann in ein Becherglas gegossen. Nach dem Erkalten wurde die Reactionsmasse abgesaugt, mit Sprit gewaschen und aus Sprit umkrystallisirt. Glänzende Krystalle, die unter Gelbfärbung und Sinterung bei 248° schmelzen. Amorph ist die Substanz in Sprit leicht löslich, krystallinisch erfordert sie Eisessig zum Umlösen.

*1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol*

wurde zuerst von Freer<sup>2)</sup> erhalten durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Acetessigäther neben 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Freer lieferte auch den Beweis, dass bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Acetessigätherhydrazon derselbe Körper entsteht. Er theilte ihm die Formel  $C_{13}H_{14}N_2O$  und fasste ihn als äthylirtes Phenylmethylpyrazolon auf.<sup>3)</sup> Walker<sup>4)</sup> erklärt ihn als 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol, verwechselt es aber später mit einem zugleich neben Phenylmethylpyrazolon und Phenylmethyläthoxy-pyrazol

<sup>1)</sup> Am. Chem. Journ. 14, 583.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 45, 414 und 47, 236.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 47, 248.    <sup>4)</sup> Am. Chem. Journ. 14, 584.

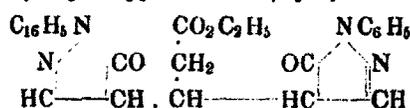
entstehenden dritten Product, mit 1-Phenyl-3-5-dimethylpyrazol-4-carbonsäureäther.

Man erhält das 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol (neben Pyrazolon) am einfachsten nach der Vorschrift vom D. R.-P. 72824.

216 g Phenylhydrazin werden in verdünnter Schwefelsäure (300 g conc. Schwefelsäure zu 2 L Wasser) gelöst. Zu der Lösung lässt man unter gutem Umrühren bei etwa 40° 260 g Acetessigäther einfließen. Nachdem die Reaction beendet ist, wird die Flüssigkeit mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, um alles Pyrazolon in Lösung zu bringen. Die alkalische Flüssigkeit wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt, dann mit Pottasche getrocknet, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Oel im Vacuum destillirt.

Das 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol zeichnet sich durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit aus. Aus Ligroin erhält man es bei langsamem Verdunsten in grossen, farblosen, wohl ausgebildeten Tafeln. Schmp. 38.5°. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure wird es zu 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon verseift. Beim Methylieren liefert es Antipyrin.

*Bis(1-phenyl-5-pyrazolon)-4-β-propionsäureäther.*



Diese Substanz, deren Darstellung im D. R.-P. 55117 beschrieben ist, erhält man durch Kochen von Formyläthylätherhydrazon mit Toluol. Sie wurde aus Holzgeist oder aus Essigäther umkrystallisirt und so in farblosen Blättchen erhalten. Der Körper pflegt hartnäckig von dem Lösungsmittel, aus dem er krystallisirt, namentlich Toluol zurückzubehalten. Lufttrocken schmilzt er bei ca. 145°, färbt sich dabei gelb und erstarrt wieder, um dann bei 173—174° vollständig zu schmelzen. Trocknet man die Substanz vorsichtig bei anfangs 40° und steigt langsam bis auf 60°, so kann der Schmelzpunkt direct bis auf 173—174° gesteigert werden. Sorgfältig getrocknete Präparate von verschiedener Darstellung wurden analysirt.

Gef. Proc.: C 66.6, 66.2, 65.0, 66.1, H 5.7, 5.3, 5.66, 5.35. N 12.86, 13.3, 13.76.

Für  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_4$  berechnen sich

Procents: C 66.02, H 5.26, N 13.34

Dieses Pyrazolon ist in Wasser kaum, in Benzol und Toluol schwer, leichter in Aethyl- und Methylalkohol löslich. Es löst sich leicht in Alkali; Säuren fällen es daraus wieder aus. In überschüssiger verdünnter Säure löst es sich kaum: dagegen erhält man es bei Gegenwart von Alkohol leicht durch verdünnte Säure in Lösung. Versetzt man die alkalische Lösung dieses Körpers mit

Diazobenzolchloridlösung, so entsteht ein orangerother Niederschlag von 1-Phenyl-4-benzolazo-5-pyrazolon. Fügt man zur Lösung des Bis-(1-phenyl-5-pyrazolon)-4-propionsäureäthers in Alkohol und verdünnter Salzsäure Platinchlorid hinzu, so fällt das Platindoppelsalz als krystallinischer gelber Niederschlag, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure und Kali bei einer Platinbestimmung 15,84 pCt. Pt. lieferte. Es berechnen sich für  $(C_{23}H_{22}N_4O_4 \cdot HCl)_2 PtCl_4$  15,78 pCt. Pt.

Durch Behandeln mit Säure oder Alkali in der Wärme wird der Bis-(1-phenyl-5-pyrazolon)-4-propionsäureäther verseift: so durch Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr oder mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Eisessig, Wasser und Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, wie durch Kochen mit verdünnter Natronlauge. Aus letzterer wird durch verdünnte Schwefelsäure die freie Säure als amorpher Niederschlag gefällt. Sie wurde aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für  $C_{30}H_{18}N_4O_4$ .

Procente: C 64,6, H 4,61, N 14,35.

Gef. » » 64,8, » 4,93, » 14,1.

*1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure.* <sup>1)</sup>

Dass die von Walker<sup>2)</sup> als 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol beschriebene Substanz in Wirklichkeit nicht dieser Körper sein konnte, dafür sprechen ausser theoretischen Bedenken schon der zu hoch gefundene Schmelzpunkt und die Verseifbarkeit durch alkoholisches Kali zu einer Substanz, die weder 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon noch das von Lederer<sup>3)</sup> beschriebene 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon ist. Eine Wiederholung der Versuche zeigte auch sofort, dass bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Acetessigätherhydrazon allerdings 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol, zugleich mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon gebildet wird, dass dieses aber beim Ausschütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Salzsäure dem Aether entzogen wird und dass die in Lösung bleibende Substanz ein davon ganz verschiedener Körper ist. Die daraus durch Verseifen mit alkoholischem Kali gewonnene Substanz vom Schmp. 196—198° war in Sodalösung gegen Permanganat in der Kälte beständig, konnte also kein Phenylmethoxy-pyrazol sein. Eine Elementaranalyse gab auch ein von den Zahlen Walker's abweichendes Resultat:

Gefunden Procente: C 66,6, H 5,77, N 13,55.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel  $C_{13}H_{12}N_2O_3$ , welche verlangt:

Procente: C 66,66, H 5,55, N 13,0.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 16, 436.

<sup>2)</sup> Meinem Kollegen, Hrn. Dr. H. Wahl, dem ich die Bearbeitung dieses Theiles verdanke, sage ich auch hier meinen besten Dank. Stolz.

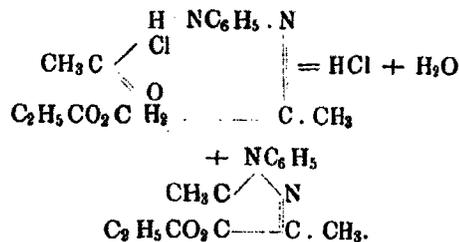
<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 45, 90.

während Walker findet:

Procente: C 68.59, 68.75, H 5.66, 5.78, N 15.96.

Die Zusammensetzung wie der Schmelzpunkt dieser Substanz machten ihre Identität mit der von Knorr <sup>1)</sup> erhaltenen 1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure überaus wahrscheinlich und ein directer Vergleich mit einem nach Knorr's Angaben aus Aethylidenacetessigäther und Phenylhydrazin dargestellten Präparat von 1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure schloss jeden Zweifel daran aus. Ebenso erwies sich das Aethoxy-pyrazol Walker's als identisch mit dem 1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazol-4-carbonsäureäther. Zur weiteren Bestätigung wurde noch eine Stickstoffbestimmung des nach Walker dargestellten Aethyläthers ausgeführt. Für  $C_{14}H_{16}N_2O_2$  berechnen sich 11.47 pCt. N. Gefunden: 11.8 pCt. N. Walker erhielt 14.17 und 14.21 pCt. N.

Diese Bildungsweise des 1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazol-4-carbonsäureäthers, welchen Knorr aus Acetylacetessigäther und aus Aethylidenacetessigäther dargestellt hat, aus Acetessigätherhydrazon durch Acetylchlorid bietet durchaus nichts Ueberraschendes.



Sie steht völlig im Einklang mit der Synthese des 1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazols aus Acetonhydrazon mittels Essigsäureanhydrid<sup>2)</sup>.

Höchst u. M. Versuchslaboratorium der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1101.

<sup>2)</sup> Friedel u. Combes, Bull. Soc. Chim. [3] 11, 115.

140. Friedrich Stolz: Ueber 1-*p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 28. März.)

Bei der Condensation von salzsaurem *p*-Aethoxyphenylhydrazin mit Acetessigäther in wässriger, schwefelsaurer Lösung entstand neben dem 1-*p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon vom Schmp. 147° in nicht unbedeutender Menge ein Körper, der sich von dem Pyrazolon durch seine Unlöslichkeit in Alkalien unterschied. Zu seiner Isolirung wurde das rohe Basengemenge getrocknet, gepulvert und kalt mit Aether oder Benzöl ausgezogen. Die Benzöllösung wurde dann so oft mit Sodalösung ausgeschüttelt, als noch durch salpetrige Säure Pyrazolon nachgewiesen werden konnte. Hierauf wurde die Benzöllösung durch Pottasche getrocknet, filtrirt und das Benzöl abdestillirt; der hinterbleibende Rückstand wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und aus der klar filtrirten Lösung die Base durch Natronlauge als bald erstarrendes Oel abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn wurde sie gereinigt. Aus verdünntem Alkohol wurde dann die Base in schönen, noch etwas gelblich gefärbten Prismen oder Nadeln erhalten.

Analyse: Procente: C 68.30, H 7.45, N 21.47.

Hieraus berechnet sich die Formel  $C_{14}H_{18}N_2O_2$ , welche verlangt:

Analyse: Procente: C 68.29, H 7.32, N 11.38.

Die Substanz schmilzt bei 84°; sie ist in Wasser nicht löslich, aber leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroïn.

Durch Kochen mit conc. Salzsäure, mit Natronlauge, Eisenchlorid, Kupferacetat wird sie nicht verändert. Sie giebt ein krystallisirendes salzsaures Salz, das aber durch Wasser diasociirt wird; nur mit überschüssiger Säure entsteht klare Lösung. Mit Essigsäureanhydrid reagirt die Base nicht: nach einstündigem Kochen konnte die ganze Menge unveränderter Substanz wiedergewonnen werden.

Diazobenzolchlorid wirkt nicht auf die Base ein. Permanganat bei Gegenwart von Soda wird nicht reducirt. Der Körper reagirt aber mit salpetriger Säure, mit Jodmethyl und mit conc. Salzsäure bei 150°. Aus dem weiter unten beschriebenen Verhalten gegen Jod-

<sup>1)</sup> Vorliegende Arbeit wurde im December 1892 begonnen, musste aber in Folge eines Unfalles einige Zeit ausgesetzt werden; sie wurde im Juli 1893 abgeschlossen. Das *p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol wurde gelegentlich einer Untersuchung über *p*-Aethoxyantipyrin (diese Ber. 25, 1663) unabhängig von der Abhandlung von P. C. Freer (Journ. f. prakt. Chem. 47, 236) entdeckt.

methyl und conc. Salzsäure ergibt sich, dass die Substanz als 1-*p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol:



aufzufassen ist.

#### Methylierung.

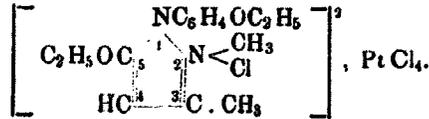
10 Theile Aethoxy-pyrazolbase, 5 Theile Jodmethyl und 4 Theile Methylalkohol wurden im zugeschmolzenen Rohr 10 bis 12 Stunden im siedenden Wasserbade digerirt. Nach dem Erkalten wurde der Methylalkohol verjagt, der Rückstand mit schwefliger Säure entfärbt und dann in der Wärme mit Natronlauge und Benzol behandelt. Das nach dem Abdestilliren des Benzols zurückbleibende Product wurde durch Lösen in Wasser und Klarfiltriren gereinigt, zur Trockne gebracht und aus Essigäther umkrystallisirt.

Der so erhaltene Körper erwies sich durch seinen Schmelzpunkt, seine Leichtlöslichkeit in Wasser und durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid wie gegen salpetrige Säure als *p*-Aethoxyantipyrin.

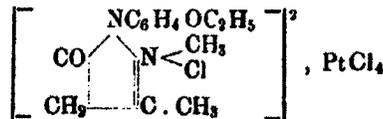
Da Antipyrin durch Methylieren aus dem Aethoxy-pyrazol nur unter Abspaltung einer Aethylgruppe gebildet werden kann, so wurde, um diesen Vorgang aufzuklären, das durch Methylieren erhaltene Jodmethylat, nachdem der Holzgeist verjagt war, in viel Wasser gelöst, klar filtrirt und durch Schütteln mit Chlorsilber in das Chlorid übergeführt. Die Lösung des Chlormethylats wurde durch Abdampfen etwas concentrirt und mit Platinechlorid versetzt. Das ausgeschiedene Platinsalz wurde abgesaugt und aus stark verdünntem, salzsäurehaltigen Alkohol umkrystallisirt.

Eine Platinbestimmung ergab 20.6 pCt. Pt; es berechnen sich für  $(\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{PtCl}_6$  20.87 pCt. Pt.

Danach ist für das Platinsalz folgende Constitutionsformel aufzustellen:



Die Abspaltung der Aethylgruppe in Stellung (5) erfolgt somit nicht schon bei der Methylierung, sondern erst bei der darauf folgenden Behandlung mit Natronlauge. Für das Platinsalz des 1-*p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon-2-chlormethylats:



berechnen sich 22.22 pCt. Pt.

*Einwirkung von concentrirter Salzsäure.*

3 g Aethoxy-pyrazolbase werden mit 15 ccm concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr drei Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten war Druck vorhanden und Chloräthyl gebildet; die ursprüngliche Base war verschwunden. Die Salzsäure wurde durch Abdampfen grösstentheils verjagt. Das entstandene Product löste sich vollständig in Natronlauge, aber nur theilweise in Soda. Zur Trennung der beiden entstandenen Körper wurde die Lösung in verdünnter Natronlauge mit Kohlensäure gesättigt. Es entstand ein Niederschlag, der abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wurde. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, wodurch ebenfalls ein Niederschlag hervorgerufen wurde, der gleichfalls abgesaugt und ausgewaschen wurde.

Die durch Kohlensäure gefällte Portion wurde aus Alkohol mit Thierkohle umkrystallisirt, wodurch farblose glänzende Tafeln vom Schmp. 195° erhalten wurden. Eine Analyse ergab auf die Formel  $C_{12}H_{14}N_2O_2$  stimmende Zahlen.

\*Analyse: Ber. Procente: C 66.05, H 6.42, N 12.34.  
Gef. » » 66.00, » 6.42, » 12.30.

Der Körper hat also dieselbe Zusammensetzung wie das *p*-Aethoxyphenylmethylpyrazolon, ist aber davon vollständig verschieden, wie der Schmelzpunkt und das abweichende Verhalten gegen Soda, Eisenchlorid und salpetrige Säure zeigen. In Soda ist er nicht löslich, wohl aber in Säure; Eisenchlorid giebt kein Pyrazolblau und salpetrige Säure keine Isonitrosoverbindung; er ist somit als

*1-p-Oxyphenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol*

aufzufassen. Zur Bestätigung dieser Annahme wurde der Körper  $C_{12}H_{14}N_2O_2$  mit der fünffachen Menge concentrirter Salzsäure zwei Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten war Druck von Chloräthyl vorhanden. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt, mit Natronlauge übersättigt und Kohlensäure eingeleitet, wodurch nichts mehr gefällt wurde. Es war also die ursprüngliche Substanz nicht mehr vorhanden. Beim Neutralisiren mit Salzsäure schieden sich Krystalle ab, die sich als identisch erwiesen mit dem oben erhaltenen zweiten Spaltungsproduct des 1-*p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazols. Dieses zweite Product wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann übereinstimmend mit dem Spaltungsproduct aus 1-*p*-Oxyphenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol den Schmp. 230°. Der Körper löst sich in Soda wie in Säure und wird durch Neutralisiren wieder gefällt. Salpetrige Säure erzeugt eine rothe Isonitrosoverbindung. Dieses Verhalten spricht dafür, dass hier

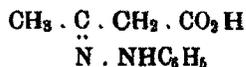
1-*p*-Oxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon

vorliegt. Eine Stickstoffbestimmung gab dafür stimmende Zahlen: N gefunden 14.58 pCt. — N berechnet für  $C_{10}H_{10}N_2O_2$  14.73 pCt.

Mit Eisenchlorid entsteht kein Pyrazolblau.

Derselbe Körper musste auch aus dem 1-*p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon zu erhalten sein. 3 g des Pyrazolons wurden mit 15 ccm rauchender Salzsäure drei Stunden auf  $150^\circ$  erhitzt. Nach dem Erkalten war Druck vorhanden: Abspaltung von Chloräthyl. Die weitere Untersuchung bewies auch hier die Bildung des Körpers vom Schmp.  $230^\circ$ , dem also unzweifelhaft die oben angegebene Constitution zukommt. Man sieht, dass die Aethoxygruppe durch Salzsäure leichter aus dem Benzolkern abgespalten wird als aus dem Pyrazolkern. So erklärt es sich auch einfach, warum das dritte mögliche Spaltungsprodukt, das 1-*p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon nicht nachgewiesen werden konnte.

Im Anschluss an diese Versuche wurde auch das Verhalten des Knorr'schen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons gegen concentrirte Salzsäure studirt. Nach dreistündigem Erhitzen mit der fünffachen Menge concentrirter Salzsäure war der grössere Theil des Pyrazolons unverändert geblieben; ein kleinerer Theil war aber in  $\alpha$ -Methylindol (Methylketol) übergegangen. Wahrscheinlich wird das Pyrazolon durch die Salzsäure aufgespalten, indem das Hydrazone der Acetessigsäure



entsteht. Dieses geht durch Kohlensäureabspaltung in das Hydrazone des Acetons über, aus dem sich bekanntlich leicht das  $\alpha$ -Methylindol<sup>1)</sup> bilden kann. Andererseits geht das Methylindol durch Methylieren in Dihydrotrimethylchinolin<sup>2)</sup> über. Durch diese Reactionen wird die Entstehung von Dihydrotrimethylchinolin bei der Antipyridin Darstellung verständlich.

*Verhalten gegen salpetrige Säure.*

Salpetrige Säure wirkt auf das Aethoxyphenylmethyläthoxy-pyrazol ein, und zwar scheint zuerst ein Nitrosopyrazol gebildet zu werden, das durch überschüssige salpetrige Säure in ein Nitropyrazol übergeführt wird. Versetzt man die salzsaure Lösung der Aethoxy-pyrazolbase mit Nitrit, so entsteht zuerst eine milchige Trübung, die bei weiterem Nitritzusatz grün wird. Nachher wird die Flüssigkeit gelb und es scheidet sich beim Stehen ein Körper ab, der abfiltrirt

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 236, 121.

<sup>2)</sup> Fischer und Steche, Ann. d. Chem. 242, 353; Zatti und Ferratini, diese Berichte 23, 2302; Fischer und J. Meyer, diese Berichte 23, 2628; Ferratini, diese Berichte 26, 1811.

und ausgewaschen wird. Durch Umkrystallisiren aus Holzgeist, Essigäther oder Benzol erhält man hell bräunliche glänzende Krystalle, die bei  $119^{\circ}$  schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 14.40 pCt. N, während sich für  $C_{14}H_{17}N_3O_4$  14.43 pCt. N berechnen.

Man darf somit annehmen, dass sich hier 1-*p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-4-nitro-5-äthoxypyrazol gebildet hat.

Höchst a/M. Versuchslaboratorium d. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

#### 141. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

(KINGEGANGEN AM 29. MÄRZ.)

(Neunte <sup>1)</sup> vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.)

Die folgende Mittheilung enthält eine Vervollständigung der Beschreibung des in der siebenten Abhandlung besprochenen Carons, sowie eine Untersuchung über das in der achten Mittheilung erwähnte Nitrosocarons. Die Frage nach der Constitution des Carons wird erst in einer späteren Veröffentlichung behandelt werden können.

##### *d*-Caron.

In der achten Abhandlung<sup>2)</sup> ist angegeben, dass das aus Kümmelöl gewonnene Caron nach links dreht. Es beruht dies auf einem Irrthum, welcher dadurch entstanden ist, dass das Caron bei einem vorläufigen Orientirungsversuch nur im reinen Zustande auf sein Drehungsvermögen geprüft wurde. Bei der Anwendung verdünnter Lösungen stellte es sich heraus, dass die beobachtete Drehung nach links den Supplementwinkel der ungewöhnlich starken Drehung nach rechts bildet. Die Dichte des Carons ist ebenfalls ausserordentlich gross, Hr. Prof. Brühl, dessen Güte ich diese Angabe verdanke, fand:

$d = 0.9567 \cdot (\alpha) D$  wurde gefunden =  $+ 173.8^{\circ}$ , während das Ausgangsmaterial — das *d*-Carvon — nur  $62^{\circ}$  nach rechts dreht.

Die HH. Stohmann und Brühl haben ferner auch die Verbrennungswärme und das Brechungsvermögen des Carons bestimmt, werden aber auf meinen Wunsch hierüber erst später, nach Feststellung der Constitution des Carons auf chemischem Wege, berichten.

<sup>1)</sup> Die acht ersten Abhandlungen: diese Berichte 26, 820, 2267, 2558, 2861; 27, 436, 810, 1915, 3485.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3491.

*l*-Caron.

Das zur Darstellung dieses Körpers dienende *l*-Carvon wurde auf gütigen Rath des Hrn. Prof. Wallach aus Krauseminzöl von Schimmel & Co. bereitet. Ich benutzte die von Flückiger<sup>1)</sup> verbesserte Methode von Varrentrapp, verdünnte das Oel aber mit  $\frac{1}{2}$  Vol., anstatt mit  $\frac{1}{4}$  Vol. Weingeist. 1 Vol. Krauseminzöl wurde mit  $\frac{1}{2}$  Vol. Weingeist spec. Gew. 0.83 verdünnt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und wenig alkoholisches Ammoniak hinzugesetzt. Nachdem die Masse über Nacht gestanden, wurde die ausgeschiedene Schwefelverbindung abfiltrirt und das Filtrat auf die gleiche Weise so lange behandelt bis sich nichts mehr abschied. Die Schwefelverbindung wurde endlich mit einer weingeistigen Natronlauge zersetzt im Verhältniss von  $C_{20}H_{30}O_2S$  zu NaOH. Die Ausbeute betrug 40 pCt. vom angewendeten Krauseminzöl.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch die Semicarbazidverbindung des inactiven Carvons dargestellt.

Semicarbazid des *i*-Carvons.

Inactives Carvon gab nach der S. 1918 mitgetheilten Vorschrift eine in Prismen krystallisirende Semicarbazidverbindung, welche niedriger schmilzt als die active, aber bedeutend schwerer löslich ist.

## Zusammenstellung der Schmelzpunkte der Oxime und Semicarbazide des Carvons.

	<i>d</i> - und <i>l</i> -Carvon	<i>i</i> -Carvon
Oxim . . . . .	72°	93°
Semicarbazid . . . . .	162°—163°	154°—156°.

Zur Bereitung des *l*-Carvons wurde das *l*-Carvon zuerst nach Wallach's Vorschrift mit Zinkstaub und Kalilauge in *l*-Dihydrocarvon und dieses dann nach der früher gegebenen Vorschrift<sup>2)</sup> in *l*-Caron umgewandelt. Das *l*-Caron gleicht ganz dem *d*-Caron, die optische Drehung wurde etwas geringer ( $\alpha_D$ )  $-169.5^\circ$  gefunden.

## Oxime des Carvons.

*d*- und *l*-Caron liefern ein flüssiges Oxim, bringt man beide zusammen, so scheidet sich die racemische Verbindung des *i*-Carvons sofort in Krystallen ab. Letztere bildet lange Prismen von der Löslichkeit des Carvoxims und dem Schmelzpunkt 77—79°.

Analyse des *i*-Caronoxims. Ber. für  $C_{10}H_{17}NO$ .

Procente: C 71.86, H 10.18, N 8.38.

Gef. » » 71.74, » 10.32, » 8.53.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 470.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1919.

## Semicarbazide des Carons.

*d*- und *l*-Caron.

Bei 167–169° schmelzende, in Alkohol leicht lösliche lange Nadeln und Prismen.

*i*-Caron.

Bei 178° schmelzende ausserordentlich schwer lösliche, kleine, schiefe Prismen. Beim Ausspritzen der alkoholischen Lösung bis zur beginnenden Trübung lange concentrisch gruppirte flache, spitze Prismen.

Das *i*-Carylamin soll später beschrieben werden.

*d*-Bisnitrosocarons.

Bei der Untersuchung des in der achten Mittheilung erwähnten Nitrosocarons hat sich herausgestellt, dass dasselbe nicht ein einfaches Nitrosoderivat ist, sondern dass es zu derselben Klasse von Körpern gehört, wie das von Behrend und König entdeckte Bisnitrosylbenzyl<sup>1)</sup>. Zur Darstellung des Bisnitrosocarons verfuhr ich ähnlich wie Manasse und ich<sup>2)</sup> bei der Darstellung des Nitrosomenthons, nur wurde sehr viel weniger Salzsäure genommen. Etwas reichlicher war die Ausbeute bei Anwendung von Acetylchlorid, eine Beobachtung, die auch bei der Nitrosirung des Menthons gemacht worden ist. Die beste Ausbeute wurde folgendermaassen erhalten: Je 20 g *d*-Caron wurden mit 15 g Amylnitrit gemischt und zu der im Kältegemisch abgekühlten Flüssigkeit im Zeitraum einer Stunde 40 Tropfen Acetylchlorid hinzugefügt. Nach Zusatz der Hälfte des letzteren beginnt die Abscheidung von Krystallen, welche nach 12stündigem Stehen abfiltrirt, mit Holzgeist gewaschen und auf Thon getrocknet werden. Die Ausbeute war verhältnissmässig sehr gross und betrug 45 pCt., während beim Menthon im günstigsten Fall 8 pCt. der entsprechenden Verbindung erhalten wurden. Die Analyse ergab Zahlen, welche für die Formel eines einfachen Nitrosocarons stimmen, weiter unten wird aber der Nachweis geführt werden, dass sie verdoppelt werden muss.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{15}NO$ .

	Procente: C	66.30,	H	8.29,	N	7.73.
Gef.	»	» 66.24,	»	8.43,	»	7.96.
»	»	» 66.27,	»	8.42,	»	8.04.

Das Bisnitrosocarons bildet kleine farblose Tafeln, gewöhnlich von sechseckigen Umrissen. Es ist geruchlos, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform. Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, die Substanz zersetzt sich zwischen 112° und 118° unter Grünfärbung und Gasentwicklung.

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 263, 212, 339.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1912.

## i-Bisnitrosocaron

ist viel schwerer löslich als das active, auch in Chloroform. Es schmilzt bei circa 145° unter Zersetzung. Durch Fällen einer Chloroformlösung mit Methylalkohol wird es in dünnen rhombischen Tafeln, oft mit abgestumpften stumpfen Winkeln erhalten, während das d-Bisnitrosocaron bei gleicher Behandlung sechseckige dicke Tafeln und Formen von oktaederähnlichem Habitus liefert.

Die Eigenschaften des Bisnitrosocarons stimmen mit denen des Bisnitrosylbenzyls in auffallender Weise überein mit Ausnahme der Spaltungsproducte. Dieser Umstand findet aber, wie unten gezeigt werden wird, darin vollauf seine Erklärung, dass ersteres wahrscheinlich eine tertiäre, letzteres dagegen eine primäre Verbindung der Bisnitrosogruppe ist. Zur besseren Uebersicht habe ich die Eigenschaften des von Behrend und König durch Oxydation des  $\beta$ -Benzylhydroxylamins erhaltenen Bisnitrosylbenzyls mit denen des Bisnitrosocarons in einer Tabelle zusammengestellt.

Bisnitrosylbenzyl, $C_7H_7 \cdot N_2O_2 \cdot C_7H_7$ .	d-Bisnitrosocaron, $C_{10}H_{15}O \cdot N_2O_2 \cdot C_{10}H_{15}O$ .
Moleculargewicht das doppelte der Nitrosoverbindung.	Moleculargewicht das doppelte der Nitrosoverbindung. (Vergleiche die Tabelle weiter unten.)
Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform.	Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform.
Schmilzt bei 128–130° unter Zersetzung.	Schmilzt zwischen 112° und 118° unter Zersetzung.
In wässrigen Alkalien und Säuren unlöslich.	In wässrigen Alkalien und Säuren unlöslich.
Giebt die Liebermann'sche Reaction, indem die mit Phenol und Schwefelsäure behandelte Substanz sich in Alkalien mit grüner Farbe löst, die beim Umschütteln blau wird.	Desgleichen.
Giebt bei der Spaltung mit Eisessig Benzaldoxim, ebenso mit Alkalien.	Giebt bei der Spaltung mit Mineralsäuren Caronbisnitrosylsäure. Gegen Alkalien äusserst beständig.

## Caronbisnitrosylsäure.

Behrend und König<sup>1)</sup> erhielten durch Einwirkung von salpêtriger Säure auf  $\beta$ -Benzylhydroxylamin eine Substanz, welche sie als Nitroso- $\beta$ -benzylhydroxylamin bezeichnet haben. Vergleicht man die Formeln des Bisnitrosylbenzyls und des Nitroso- $\beta$ -benzylhydroxylamins, so ergibt sich, dass beide Substanzen in dem Verhältniss von Aether zu Alkohol stehen, wenn man die Bisnitrosogruppe  $N_2O_2$  dem Sauerstoffatom vergleicht:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 263, 217.

$C_7H_7 \cdot N_2O_2 \cdot C_7H_7$ , Bisnitrosylbenzyl.

$C_7H_7 \cdot N_2O_2 \cdot H$ , Nitroso- $\beta$ -benzylhydroxylamin.

Dass diese Ansicht begründet ist, habe ich dadurch dargethan, dass es mir gelang, das Bisnitrosylcaron durch Salzsäure oder Schwefelsäure in einer Weise zu spalten, welche der Rückbildung des Aethers zu Alkohol mittels Mineralsäuren entspricht. So gelangte ich vom Bisnitrosylcaron zur Caronbisnitrosylsäure.

$C_{10}H_{15}O \cdot N_2O_2 \cdot C_{10}H_{15}O$ , Bisnitrosylcaron.

$C_{10}H_{15}O \cdot N_2O_2 \cdot H$ , Caronbisnitrosylsäure.

Zur Darstellung der letzteren wird 1 g fein gepulvertes Bisnitrosylcaron unter Eiskühlung mit 5 g ca. 40 procentiger alkoholischer Salzsäure (absoluter Alkohol bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt) übergossen und so lange gerührt oder geschüttelt, bis alles gelöst ist. Auf Zusatz von Eis fällt eine mit Oel durchtränkte Krystallmasse aus, die mit Aether aufgenommen wurde. Mässig verdünnte Natronlauge entzieht dem Aether die Caronbisnitrosylsäure, welche durch Schwefelsäure als krystallinisch erstarrendes Oel ausfällt. Mit demselben Erfolge kann man sich eines Gemisches von gleichen Theilen absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure bedienen, indessen tritt hierbei leichter Verschmierung ein. Zur Reinigung werden die Krystalle aus Chloroform umkrystallisirt und mit Ligroin gewaschen.

Die Analyse stimmt auf die Formel  $C_{10}H_{15}O \cdot N_2O_2 \cdot H$ .

Ber. Procente: C 56.60, H 7.55, N 13.21.

Gef. » » 56.50, 56.51, » 7.79, 7.67, » 13.43, 13.51.

Die Eigenschaften der Caronbisnitrosylsäure stimmen in ganz auffallender Weise mit denen des Nitroso- $\beta$ -benzylhydroxylamins überein.

Caronbisnitrosylsäure.

In Alkohol, Aether und Chloroform scheidet, in Ligroin schwer löslich.

Auf Zusatz von Ligroin zur ätherischen Lösung scheiden sich beim Verdunsten lange, schiefwinklige Prismen, oft auch gedrungene, glasglänzende Krystalle aus.

In Natronlauge leicht, in kohlen-saurem Natron ohne Gasentwicklung etwas, in Bicarbonat nicht löslich. Löst sich in heisser Bicarbonatlösung, krystallisirt aber beim Erkalten wieder aus.

Schmilzt zwischen 80° und 90° unter Zersetzung.

Giebt die Liebermann'sche Reaction.

Nitroso- $\beta$ -benzylhydroxylamin.

Desgleichen.

Aus der concentrirten ätherischen Lösung wird es durch Petroläther in schönen, flachen, durchsichtigen Prismen abgeschieden.

In Natronlauge ist der Körper leicht löslich, ebenso in Natriumcarbonat, ohne dass sich Kohlensäure entwickelt. Dem entsprechend löst er sich nicht in Natriumdicarbonat.

Schmilzt zwischen 77° und 78°.

Desgleichen.

Hiernach darf es wohl als festgestellt betrachtet werden, dass das Spaltungsproduct des Bisnitrosylcarons dieselbe Constitution besitzt, wie das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzylhydroxylamin entstehende Product. Welche Constitution dagegen diesen Verbindungen zugeschrieben werden muss, bleibt noch ungewiss und soll erst erörtert werden, wenn mehr Material vorliegt. Das einzige, was man wohl mit Sicherheit behaupten kann, ist der Umstand, dass in den Bisnitrosylverbindungen zweier Kohlenwasserstoffe letztere mit zwei verschiedenen Stickstoffatomen verbunden sind, da Behrend und König ihre Verbindung durch Oxydation des Benzylhydroxylamins erhalten haben und es ihnen andererseits gelungen ist, dieselbe glatt in Benzaldoxim zu spalten<sup>1)</sup>.

Das inactive Bisnitrosylcaron verhält sich gegen alkoholische Salzsäure ebenso wie das active, jedoch krystallisirt die von der Bisnitrosylsäure abgespaltene Substanz, was sehr bemerkenswerth ist und hoffentlich gestatten wird, den Ort zu bestimmen, an welchem die Bisnitrosylgruppe dem Caron eingefügt ist.

Das Bisnitrosylcaron ist ein Derivat des unveränderten Carons, die optischen Eigenschaften des letzteren werden, wie aus dem folgenden Abschnitt hervorgeht, durch den Eintritt der Bisnitrosylgruppe nicht verändert.

#### Bisnitrin des Carons.

Das Bisnitrosylcaron wird von Natriumamalgam in ziemlich glatter Weise zu einem krystallinischen Körper reducirt, während die Caronbisnitrosylsäure bei der gleichen Behandlung unter Gasentwicklung vollständig zersetzt zu werden scheint. 4 g Bisnitrosylcaron wurden mit 30 g 96 procentigem Alkohol übergossen und mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über 25° stieg, mit 100 g 3 procentigem Natriumamalgam behandelt. Nach 3stündigem Schütteln war alles Bisnitrosylcaron gelöst und die Operation beendet, was daran erkannt werden kann, dass die auf Wasserezusatz entstehende Trübung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure vollständig verschwindet. Wasser fällt aus der alkoholischen Flüssigkeit ein krystallinisch erstarrendes Oel. Die 1.5 g betragende Krystallmasse wurde zur Reinigung in Aether gelöst, durch Zusatz von Ligroin zur Verdunstung hingestellt. Es schieden sich farblose, weiche Blätter aus, die in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht und selbst in Ligroin ziemlich leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, da die Substanz bei 120° erweicht und erst bei 130° ganz geschmolzen ist. Die Analyse führte zu der Formel einer Hydrazoverbindung des Carons; da die Eigenschaften damit aber nicht

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 263, 355.

übereinstimmen, habe ich es vorgezogen, der Substanz den willkürlich gewählten Namen Bisnitrin zu geben. Dasselbe krystallisirt aus heissem Ligroin in Tafeln von annähernd regulär-sechseckigen Umrissen, gewöhnlich in einer Richtung verlängert. Beim Aufbewahren zersetzt sich die Substanz schon nach wenigen Wochen unter Bildung einer schmierigen, gelben, stark nach Caron riechenden Masse.

Die Analyse stimmte überein mit der Formel:  $C_{20}H_{32}N_2O_2$ .

Analyse: Ber. Procente: C 72.29, H 9.64, N 8.43.

Gef. » » 72.39, 72.0, » 9.67, 9.89, » 8.65.

Charakteristisch für das Bisnitrin ist, dass es sich sehr leicht in verdünnten kalten Mineralsäuren löst, dadurch aber eine Veränderung erleidet, indem Alkalien eine schmierige, nicht krystallisirbare Masse ausfällen.

#### Rückbildung des *d*-Caron aus der Bisnitrosylverbindung.

Bei der Behandlung des Bisnitrosylcarons mit Natriumamalgam werden erhebliche Mengen von Caron zurückgebildet. Zur Gewinnung desselben braucht man nur die Flüssigkeit, welche von den Krystallen des Bisnitrits abfiltrirt ist, mit Wasserdampf zu destilliren.

Das übergegangene Oel giebt eine Semicarbazidverbindung, welche bei 167—169° schmilzt und in den charakteristischen Formen des *d*-Caronsemicarbazids krystallisirt.

#### Bisnitrosen des Carons.

Versetzt man eine Lösung der Caronbisnitrosylsäure in Soda mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron, so scheidet sich ein krystallinisch erstarrendes Oel ab. Die Krystalle sind chlorfrei und lösen sich weder in Alkalien noch in Säuren. Leicht löslich in Chloroform, Ligroin fällt aus dieser Lösung das Bisnitrosen in schilf- oder farnkrautartigen, gezähnten, gerundeten Blättern, oft auch in warzenförmigen Aggregaten rhombischer Blättchen. Die Analyse stimmte ungefähr auf die Formel  $C_{20}H_{32}N_2O_4$

Analyse: Ber. Procente: C 65.94, H 8.79, N 7.69,

Gef. » » 65.53, » 8.83, » 7.81,

woraus hervorgeht, dass bei der Bildung des Bisnitrosens aus der Bisnitrosylsäure ein Stickstoffatom abgespalten wird. Die Substanz ist übrigens noch zu wenig untersucht worden, um mehr über die Constitution derselben sagen zu können.

Andere Derivate der Terpenreihe, welche vermuthlich eine analoge Constitution besitzen wie das Bisnitrosylcaron.

#### Nitrosomenthon.

Das Nitrosomenthon zeigt in Benzollösung eine Gefrierpunktniedrigung (vergl. die Tabelle), welche es unzweifelhaft macht, dass ihm die verdoppelte Formel zukommt. Es wäre demnach als Bis-

nitrosomenthon zu bezeichnen. Analoge Derivate, wie die oben beschriebenen, haben bisher noch nicht dargestellt werden können. Die Bildung derselben scheint durch die Leichtigkeit, mit der Menthon abgespalten wird, erschwert.

#### Nitrosocarveol.

7 g Carveol wurden mit 5 g Amylnitrit vermisch im Kältogemisch abgekühlt und innerhalb 3 Stunden mit 10 Tropfen starker Salzsäure versetzt. Dabei scheidet sich ein farbloses Krystallpulver ab, das aus spitzigen, gerundeten Blättern besteht. Die Verbindung ist in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln sehr schwer, in Chloroform ziemlich schwer löslich, und wurde durch Fällen einer Chloroformlösung mit Methylalkohol gereinigt. Dieselbe schmilzt bei 133° unter Zersetzung, und gleicht so sehr in ihrem Verhalten den andern eben beschriebenen Nitrosoverbindungen, dass man sie ohne Zweifel in die Gruppe der Bisnitrosoverbindungen einreihen kann, obgleich die Analyse, welche zwei Procent Kohlenstoff zu wenig ergab, zeigte, dass die Substanz noch nicht rein war.

#### Nitrosodihydroeucarvon.

Diese schon in der siebenten Abhandlung erwähnte<sup>1)</sup> Substanz wird ebenso wie die vorhergehende dargestellt und bildet farblose Prismen, die sich bei 121—124° zersetzen. Eigenschaften wie die des Nitrosocarveols.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{15}ONO$ .

Procente: C 66.30, H 8.29.

Gef. » » 66.14, » 8.27.

Während die drei eben erwähnten Substanzen aller Wahrscheinlichkeit nach Bisnitrosylverbindungen sind, so ist dagegen das Nitrosopinen überhaupt keine Nitroso-, sondern ein Isonitrosoverbindung.

#### Nitrosopinen.

Heinrich Goldschmidt und Zürrer<sup>2)</sup> haben im Jahre 1885 das Nitrosopinen in ein Natriumsalz und einen Methyläther verwandelt und es daher als einen dem Carvoxim analogen, die Isonitroso-Gruppe enthaltenden Körper ausgesprochen.

Wallach hat das Nitrosopinen sechs Jahre später trotzdem als eine wahre Nitrosoverbindung betrachtet<sup>3)</sup>, weil es, wie er sagt, von Säuren gar nicht angegriffen wird. Diese Beobachtung beruht auf einem Irrthum, da das Nitrosopinen beim Kochen mit verdünnten Säuren sehr leicht unter Hydroxylaminbildung gespalten wird. Erwärmt man dasselbe mit verdünnter Salzsäure zum Sieden, so tritt nach

<sup>1)</sup> S. 1922.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 2223.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 1547.

sehr kurzer Zeit neben dem campherartigen Geruch des Nitrosopinens der des Carvacrols auf, und nach  $\frac{1}{2}$ stündigen Kochen ist die Substanz fast glatt in Carvacrol und Hydroxylamin gespalten.

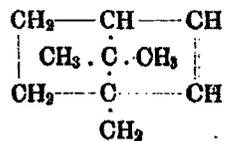
Nitrosopinen wurde mit dem 10fachen Gewicht verdünnter Salzsäure  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler gekocht. Zunächst löst es sich, dann beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung eines braunen Oeles, welches mit Wasserdampf abdestillirt, mit Aether aufgenommen und fractionirt wurde.

Der Siedepunkt wurde bei 234—236°, corr. auf Carvon, gefunden. Das Oel erstarrt im Kältegemisch und schmilzt wieder ungefähr bei 0°. Für Carvacrol wird der Siedepunkt 236.5 — 237° angegeben, ferner, dass es bei — 20° erstarrt und gegen 0° schmilzt.

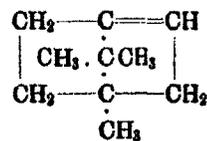
Um den strengen Beweis zu liefern, dass hier Carvacrol und nicht Thymol vorliegt, wurde folgendes Verfahren benutzt, welches ich zur Unterscheidung dieser beiden Phenole empfehlen kann. Eine alkalische, sehr verdünnte Lösung des Phenols wird mit etwas Natriumnitrit versetzt, angesäuert und über Nacht stehen gelassen. Ist Carvacrol oder Thymol vorhanden, so bilden sich bräunliche oder gelbe Nadeln, welche in Ammoniak gelöst und mit verdünnter Essigsäure ausgefällt werden. Ist die zu untersuchende Substanz Thymol, so fällt ein fester amorpher Niederschlag von Nitrosothymol, ist sie Carvacrol, so scheiden sich Oeltropfen aus, die sich sehr schnell in deutlich erkennbare Nadeln verwandeln. Diese Probe ergab mit aller Bestimmtheit, dass beim Kochen des Nitrosopinens mit verdünnten Säuren nur Carvacrol entsteht.

Die eben beschriebene Entstehung von Carvacrol ist von Bedeutung. Wallach<sup>1)</sup> hat nachgewiesen, dass das Pinennitroschlorid inactives Pinen liefert und daher noch die Pinengruppe enthält. Hieraus folgt, dass die von Bredt<sup>2)</sup> aufgestellte Pinenformel unrichtig ist, da sie zu einem Nitroschlorid führen müsste, welches bei der Behandlung mit alkoholischem Kali Thymol und nicht Carvacrol liefern würde.

Zum besseren Verständniss lasse ich hier die Formelbilder folgen, welche Bredt dem Camphen und dem Pinen beigelegt hat:



Bredt'sches Camphen  
könnte Thymol oder Carvacrol  
liefern



Bredt'sches Pinen  
müsste Thymol liefern

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 258, 344.

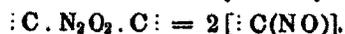
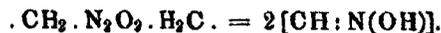
<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 8057.

bemerke dabei aber, dass ich nicht etwa der Meinung bin, die Bredt'sche Camphenformel sei der richtige Ausdruck für die Constitution des Pinens, da dies mit dem Verhalten dieser Körper gegen Oxydationsmittel nicht in Einklang zu bringen ist, und ziehe es vor, an dieser Stelle darüber gar nichts zu sagen.

Das Nitrosopinen erinnert in seinem Verhalten gegen heisse verdünnte Säuren an das Isocarvoxim, welches unter diesen Umständen ebenso in Carvacrol und Hydroxylamin zerfällt. Das von Wallach<sup>1)</sup> durch Reduction und darauf folgende Oxydation des Nitrosopinens erhaltene Keton scheint nicht die Muttersubstanz des Nitrosopinens zu sein, da es ein Oxim von ganz anderen Eigenschaften liefert. Es dürfte daher wohl bei einer der genannten Operationen eine Umlagerung stattgefunden haben. Von besonderem Interesse wäre es, nach dem vorigen zu erfahren, ob dies Keton von Wallach, welches die Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}O$  besitzt, sich in Thymol oder Carvacrol umlagern lässt, oder ob es einer ganz anderen Gruppe angehört.

Pinennitrosochlorid und Limonennitrosochlorid sind  
Bisnitrosylderivate.

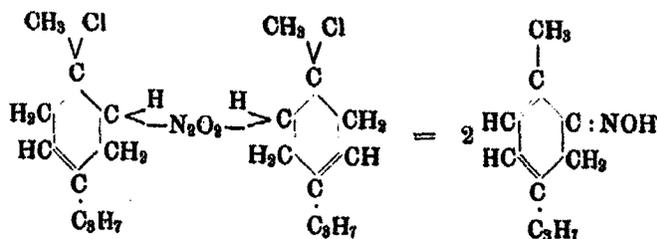
Wenn man das Verhalten des Bisnitrosylcarons und des Bisnitrosylbenzyls gegen Alkalien vergleicht, so ergibt sich ein erheblicher Unterschied, indem ersteres äusserst beständig ist, letzteres dagegen leicht in Benzaldoxim zerfällt. Diese Verschiedenheit erklärt sich leicht, wenn man berücksichtigt, dass die Bisnitrosylgruppe im Benzylderivat an einem primären, im Caronderivat dagegen wahrscheinlich an einem tertiären Kohlenstoffatom befindlich ist, so dass in letzterem Falle die Bildung eines Oximes überhaupt unmöglich erscheint, wie folgende Formeln zeigen:



Die tertiäre Verbindung kann, wie man sieht, bei einem analogen Zerfall nur eine wahre Nitrosoverbindung liefern.

Von diesem Gesichtspunkte aus erscheint nun das Verhalten des Pinen- und des Limonennitrosochlorides gegen Alkalien leicht verständlich. In beiden ist die Bisnitrosylgruppe vorhanden, sie befindet sich aber an einem secundär gebundenen Kohlenstoffatom, und es muss daher durch Spaltung dieser Gruppe ein Ketoxim entstehen, was auch thatsächlich der Fall ist, da Limonennitrosochlorid Carvoxim, Pinennitrosochlorid das als Oximidoverbindung erkannte Nitrosopinen liefert. Ich erkläre diesen Vorgang beim Limonennitrosochlorid folgendermaassen:

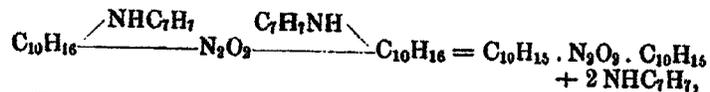
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 277, 149.



Hiermit stimmt auch das durch Erniedrigung des Schmelzpunktes gefundene Moleculargewicht allerdings nicht genau, aber doch so weit, dass an dem Vorhandensein einer Bisnitrosylgruppe nicht wohl gezweifelt werden kann.

Nach der vorstehenden Gleichung erfolgt die Bildung des Carvoxims aus dem Limonennitrosochlorid in zwei von einander unabhängigen Reactionen, Spaltung der Bisnitrosylgruppe und Abspaltung von Chlorwasserstoff. In der That beobachtet man auch bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Limonennitrosochlorid die Bildung eines intermediären, öligen Körpers.

Als Wallach das Pinennitrolbenzylamin einer Temperatur von  $180^{\circ}$  aussetzte<sup>1)</sup>, destillierte Benzylamin über, und es hinterblieb ein über  $300^{\circ}$  schmelzender, in Alkohol fast unlöslicher Körper, der die Zusammensetzung des Nitrosopinens besitzt. Der vorhin aufgestellten Theorie gemäss sollte dieser Bisnitrosylpinen sein oder eine isomere Bisnitrosylverbindung:



den Eigenschaften nach scheint sich aber ein noch höheres Polymerisationsproduct gebildet zu haben. Interessant wäre es, zu untersuchen, ob dasselbe durch alkoholisches Kali in Nitrosopinen gespalten wird.

Wallach hat ferner Benzoylverbindungen der Nitrosochloride dargestellt<sup>2)</sup>, indem er dieselben in ätherischer Lösung mit Benzoylchlorid digerirte. Da diese aber sehr langsam entstehen, er liess beide Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur 8—14 Tage auf einander einwirken, so ist mir wahrscheinlich, dass hierbei eine Sprengung der Bisnitrosylverbindung in 2 Moleküle eines Oxims stattgefunden, aus welchem dann eine Benzoylverbindung entstehen konnte. Es würde dies genau dem Verhalten des Bisnitrosylbenzyls entsprechen, welches nach Behrend und König beim Kochen mit Eisessig in Benzaloxim zerfällt. Die Wallach'schen Beobachtungen sprechen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 268, 220.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 270, 175.

daher nicht gegen die Richtigkeit der Annahme, dass die Nitroschloride eine secundär gebundene Bisnitrosylgruppe enthalten<sup>1)</sup>).

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass aller Wahrscheinlichkeit nach folgende 3 Klassen von Bisnitrosylverbindungen existiren:

I. Primäre Bisnitrosylverbindungen. Beispiel: Bisnitrosylbenzyl.

II. Secundäre Bisnitrosylverbindungen. Beispiel: Limonen-nitroschlorid.

III. Tertiäre Bisnitrosylverbindungen. Beispiel: Bisnitrosylcaron.

Es erübrigt nur noch die Beziehungen derselben zu den wahren Nitrosoverbindungen zu betrachten.

#### Die wahren Nitrosokörper.

Im Jahre 1888 warf Victor Meyer<sup>2)</sup> die Frage auf, ob die von ihm entdeckten Pseudonitrole wahre Nitrosokörper seien. Da nach seiner Ansicht eine unüberwindliche Abneigung in der Natur gegen die Bildung wahrer Nitrosokörper, bei denen die Nitrosogruppe mit dem Stickstoff an Kohlenstoff gebunden ist, besteht, zweifelte er auch daran, dass das von mir entdeckte Nitrosobenzol ein wahrer Nitrosokörper sei.

Diese Frage trat in ein neues Stadium, als von Johannes Thiele und mir die blauen Nitroschloride des Tetramethyläthylens und des  $\mathcal{A}^{4,6}$  Terpenolacetates entdeckt wurden. Diese Verbindungen zeigten nicht nur grosse Flüchtigkeit, sondern spalteten auch mit der grössten Leichtigkeit unter Rückbildung der Muttersubstanz Nitrosylchlorid ab. Dass ihnen die einfache Molecularformel zukommt, geht auch aus dem in der Tabelle durch Schmelzpunkterniedrigung bestimmten Moleculargewicht des  $\mathcal{A}^{4,6}$  Terpenolacetats hervor. Hiernach hat man nicht den mindesten Grund daran zu zweifeln, dass diese blauen Verbindungen wahre Nitrosokörper sind. Victor Meyer hatte auf Grund der von Roland Scholl<sup>3)</sup> entdeckten Bildungsweise der Pseudonitrole aus den Acetoximen die ersteren als die Salpetersäureester der Acetoxime angesprochen. Indessen wird diese Ansicht durch die Beobachtungen von Möhlau und Carl Hoffmann<sup>4)</sup> über die Bildung von Unterchlorigsäureestern beim Zusammenreffen von unterchloriger Säure und Acetoximen in hohem Grade

<sup>1)</sup> Wallach hat durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Amylen-nitrosat Körper erhalten, welche er als bi- und trimoleculare Oxime beschreibt. Dieselben sind wahrscheinlich Bis- und Ternitrosylamylen. Vergl. Ann. d. Chem. 262, 339.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1293.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 506.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 20, 1506.

zweifelhaft, da diese Autoren fanden, dass neben der Bildung des farblosen Unterchlorigsäureesters die einer blauen Verbindung hergeht, welche sie allerdings nicht isoliren konnten. Ich habe nun die Bildung solcher blau gefärbter Körper bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Menthonoxim, der Oximidosäure, welche durch Spaltung des Menthons mit salpetriger Säure entsteht, und des Diketohexamethylen-dioxims beobachtet, und hoffe diese Frage aufklären zu können, da die letztere Verbindung krystallinisch ist. Für die wahrscheinlichste Erklärung halte ich, dass die unterchlorige Säure die Isonitrosogruppe in die wahre Nitrosogruppe verwandelt, indem das Chlor neben dieselbe tritt, so dass Verbindungen erzeugt werden, welche den Pseudonitrolen nach Victor Meyer's ursprünglicher Ansicht entsprechen:



Wenn sich dies bestätigt, so würde die früher von Victor Meyer ausgesprochene Ansicht, dass die wahren Nitrosokörper wenigstens im flüssigen Zustande blau — beim Nitrosobenzol grün — gefärbt sind, sich von Neuem bewahrheiten, und man würde sie demnach ohne weiteres von den Bisnitrosylverbindungen, welche sämtlich ungefärbt sind, unterscheiden können.

Ueber die Umwandlung der einfachen Nitroso- in die Bisnitrosylverbindungen, und umgekehrt, werde ich später berichten.

Moleculargewichtsbestimmungen der Bisnitrosyl- und der wahren Nitrosoverbindungen.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Moleculargewichtsbestimmungen hat Hr. Dr. Villiger ausgeführt.

Die Gefrierpunkterniedrigung wurde in Benzol ausgeführt, weil mehrere von den angewandten Substanzen in Eisessig zu wenig löslich sind.

Schliesslich spreche ich Hrn. Dr. Villiger für die mir bei dieser Untersuchung gewährte treffliche Hülfe meinen besten Dank aus.

Moleculargewichtsbestimmungen.

Lösungsmittel: Benzol. Formel:  $\frac{49 \cdot p}{c} = m$ .

p = Substanz in 100 Teilen Lösungsmittel.

c = Gefrierpunkterniedrigung.

I. Naphtalin  $m = \text{C}_{10}\text{H}_8 = 128$ .

Lösungsmittel κ	Substanz κ	p	c°	m
18.26	0.0697	0.3828	0.178	105.4
	0.4128	2.2669	0.948	117.2
	0.6877	3.7765	1.548	119.5
	1.1580	6.3591	2.547	122.3

II. Nitrosomenthon  $m = (C_{10}H_{17}NO_2)_2 = 366$ .

Lösungsmittel g	Substanz g	p	c°	m
17.13	0.1407	0.8214	0.113	356.2
	0.2959	1.7274	0.250	338.6
	0.4628	2.7016	0.409	323.7
III. Nitrosocarvon $m = (C_{10}H_{16}NO_2)_2 = 362$ .				
19.50	0.0564	0.2892	0.045	315.0
	0.1538	0.7887	0.123	314.2
	0.2891	1.4826	0.230	315.9
	0.3995	2.0488	0.314	319.7
IV. d-Limonennitrosochlorid ( $\alpha$ - u. $\beta$ -) $m = (C_{10}H_{16}NOCl)_2 = 403$ .				
19.68	0.0539	0.2739	0.046	291.7
	0.1081	0.5498	0.090	299.1
	0.1692	0.8597	0.129	326.6
	0.2420	1.2297	0.179	336.6
V. Blaues Terpeneolacetatnitrosochlorid $m = (C_{19}H_{20}NO_2Cl) = 261.5$ .				
17.29	0.0670	0.3875	0.088	215.8
	0.1923	1.1122	0.242	225.2
	0.3629	2.0990	0.443	232.2
	0.5398	3.1221	0.646	236.8

## 142. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

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

(Eing. am 29. März).

## Adolf Baeyer und Ferdinand Henrich: Beiträge zur Geschichte des Pulegons.

Im Folgenden sind einige Beobachtungen beschrieben, welche als Ergänzung der schönen und ausführlichen Untersuchungen von Beckmann und Pleissner<sup>1)</sup> über das Pulegon betrachtet werden mögen. Diese Autoren geben pag. 5 an, dass sich das Pulegon nicht mit Bisulfit verbindet. Verfärbt man indessen ähnlich wie Semmler es beim Tanaceton vorgeschrieben, so erhält man eine Bisulfitverbindung. 100 ccm Oleum Pulegii werden mit 200 ccm Bisulfitlösung und 50 bis 60 ccm Alkohol hingestellt. Nach 2—3 Tagen beginnt die Abscheidung von Krystallen, welche durch Umschütteln beschleunigt wird, und nach 10 Tagen so weit vorgeschritten ist, dass die ganze Masse zu einem Krystallkuchen erstarrt. Die nach dem Absaugen mit Alkohol und Aether gewaschenen Krystalle bilden lange verfilzte

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 262, 1.

Nadeln, die von Soda nur schwierig angegriffen werden. Man wendet daher zur Isolirung des Pulegons am besten Kalilauge an, äthert nach dem Erwärmen damit aus und destillirt im Vacuum. Das so gewonnene reine Pulegon siedete bei 15 mm Druck bei 100—101°.

Die alkoholische Waschflüssigkeit lieferte neue Mengen der Bisulfitverbindung. Als nach zweimaliger Behandlung nicht mehr Krystalle abgeschieden wurden, unterwarfen wir das zurückbleibende bräunliche Oel der Destillation im Vacuum.

Es ging bei 20 mm Druck zwischen 81 und 104° über und wurde zum grossen Theil von Permanganat zersetzt. Das unangegriffen gebliebene Oel lieferte ein flüssiges Oxim, dagegen ein bei 178—182° schmelzendes Semicarbazid und kann möglicher Weise ein Menthon sein.

Das Oleum Pulegii besteht daher zum grössten Theil aus reinem Pulegon. Das aus der Bisulfitverbindung abgeschiedene Oel zeigte eine optische Drehung  $(\alpha)_D = +22,94$ , während Beckmann und Pleissner  $(\alpha)_D = +22,89$  angeben. Dieselben haben daher durch fractionirte Destillation ein Product erhalten, das mit dem durch die Bisulfitverbindung gereinigten so gut wie identisch war.

#### Pulegonsemicarbazid.

Bei Anwendung concentrirter Lösungen scheidet sich das Semicarbazid schon nach 3 Stunden in derben Prismen vom Schmelzpunkt 169° ab, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol auf 172° steigt. In kaltem Alkohol mässig löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{19}N_3O$ .

Procente: C 63,1, H 9,11, N 20,14.

Gef. » » 63,46, » 9,29, » 20,34.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren, selbst Essigsäure, tritt Spaltung ein, man kann daher auch auf diese Weise reines Pulegon darstellen.

#### Hydrochlorpulegon.

Beckmann und Pleissner<sup>1)</sup> konnten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Pulegon kein festes Additionsproduct erhalten. Bei Anwendung von Eisessigchlorwasserstoff gelingt dies aber leicht. 10 ccm Pulegon aus der Bisulfitverbindung wurden unter Eiskühlung in 400 ccm Eisessigchlorwasserstoff eingetragen und nach  $\frac{1}{4}$  stündigem Stehen auf Eis gegossen. Das beim Umrühren krystallinisch erstarrende Oel wurde bei Wintertemperatur auf Thon gebracht und aus Ligroin umkrystallisirt. Es bildet centimetergrosse, bei 24—25° schmelzende, anscheinend rhombische Krystalle. Mit methylalkoholischem Kali regenerirt es leicht Pulegon, welches durch die Semicarbazidverbindung charakterisirt wurde.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 262, 21.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}O, HCl$ .

Procente: Cl 18.87.

Gef. » » 18.79.

Das Hydrochlorpulegon ist viel beständiger als das Hydrobrompulegon. In Bezug auf letzteres können wir die Angaben von Beckmann und Pleissner bestätigen. Ferner bemerken wir, dass Pulegon nach dem Lösen in concentrirter Schwefelsäure zwar eine geringere Drehung zeigte, aber doch dieselbe Semicarbazidverbindung gab wie das ursprüngliche Pulegon. Das Hydrobrompulegon regenerirte bei der Behandlung mit Eisessig und essigsaurem Silber Pulegon, ein Acetat wurde nur in ganz geringer Menge gebildet.

#### Nitrosopulegon.

Das Nitrosopulegon ist so charakteristisch, dass die Bildung desselben sehr zweckmässig zur Identificirung des Oleum Pulegii benutzt werden kann. Leider ist die Ausbeute an dieser Substanz bisher aber immer nur eine geringe gewesen. Zur Darstellung verfährt man folgendermaassen:

2 ccm Pulegon oder Oleum Pulegii mit 2 ccm Ligroin und 1 ccm Amylnitrit vermischt und mit Eis gekühlt, werden mit einer ganz geringen Menge concentrirter Salzsäure durch Eintauchen eines dünnen damit benetzten Glasstabes versetzt. Nach 20—25 Secunden tritt Trübung ein, und es erstarrt die Masse zu einem Brei von äusserst feinen langen Nadeln. Nach 20 Minuten wird abgesaugt, mit Ligroin gewaschen, auf Thon gestrichen und mit Aether gewaschen. Die Analyse gab ähnlich wie beim Nitrosocarveol 2 pCt. zu wenig Kohlenstoff für ein Nitrosopulegon. Da der Körper sich beim Umkrystallisiren zersetzt, konnte dieser Umstand noch nicht aufgeklärt werden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{15}NO_2$ .

Procente: C 66.30, H 8.29, N 7.73.

Gef. » » 64.63, » 7.79, » 7.95.

» » » 64.89, » 7.64, » 7.91.

Trotzdem ist es ziemlich sicher, dass hier ein Bisnitrosylpulegon vorliegt, und zwar wahrscheinlich ein secundäres, da Ammoniak es in der Kälte schon mit gelber Farbe auflöst, unter Bildung eines Oxims, das im Verhalten Aehnlichkeit mit den Orthoisosnitrosoketonen zeigt. Die Untersuchung des Nitrosopulegons möchten wir uns vorbehalten.

143. Richard Willstätter: Zur Kenntniss der Bildung von Kohlenstoffringen.

I. Ueberführung von Pimelinsäure in Cyclopentendicarbonsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. März.)

Zu zahlreichen Synthesen alicyclischer Carbonsäuren haben Malonester und Dihalogenparaffine, besonders Dibromide von der Zusammensetzung  $C_n H_{2n} Br_2$ , gedient. Während aber z. B. Aethylenbromid und Trimethylenbromid sehr leicht zu beschaffende Ausgangsmaterialien sind, mussten zur Gewinnung höherer Glieder dieser Reihe, von Pentamethylenbromid, Hexamethylenbromid u. a., erhebliche Schwierigkeiten überwunden werden, wie die neueren Arbeiten von W. H. Perkin jun. und seinen Schülern gelehrt haben. Es liegt darum der Gedanke nahe, ebenso wie Dibrombernsteinsäureester zu Synthesen gedient hat, an Stelle der höheren Dibromkohlenwasserstoffe zu Studien über Ringschliessungen die Ester von zweifach gebromten Dicarbonsäuren anzuwenden, welche sich nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Bromirungsmethode bequem darstellen lassen und die Bromatome, wie besonders durch die Untersuchungen von Auwers und Bernhardt<sup>1)</sup> gezeigt wurde, in den beiden  $\alpha$ -Stellungen enthalten.

Von den höheren Paraffindicarbonsäuren ist in jüngster Zeit die Pimelinsäure (Heptandisäure) verhältnissmässig leicht zugänglich geworden in Folge der Beobachtung von Einhorn und Willstätter<sup>2)</sup>, dass Salicylsäure durch Behandlung mit Natrium in amyalkoholischer Lösung in Pimelinsäure übergeführt wird.

Durch Einwirkung von Brom und Phosphor auf Pimelinsäure habe ich Dibrompimelinsäure erhalten und bei dieser Gelegenheit beobachtet, dass an Stelle der freien Säure auch der neutrale Ester zur Bromirung nach dem Hell-Volhard'schen Verfahren Verwendung<sup>3)</sup> finden kann; hierbei entsteht Bromalkyl neben dem Säurebromid, welches im weiteren Verlaufe der Reaction substituirt wird.

Der Dibrompimelinsäureester entspricht zwei Verbindungen, deren sich W. H. Perkin jun. bei seinen Untersuchungen über die Syn-

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

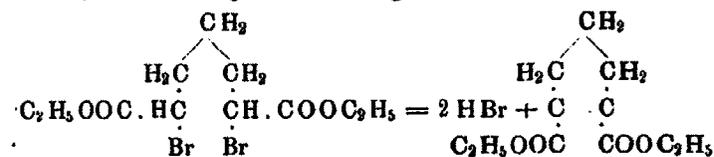
<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 331; vergl. auch diese Berichte 27, 2472 Fussnote 3.

<sup>3)</sup> Diese Beobachtung hatte im vorliegenden Falle praktische Bedeutung, da man bei der Darstellung von Pimelinsäure aus Salicylsäure das Reactionsproduct durch Ueberführung in den Diäthylester und Behandlung desselben mit Natronlauge reinigt (nämlich von unveränderter Salicylsäure befreit); man kann also die Verseifung des Esters ersparen.

these von Kohlenstoffringen bedient hat, dem Dibrompentantetracarbonsäureester<sup>1)</sup> und dem Pentamethylenbromid<sup>2)</sup>. Das Studium der Einwirkung von Malonsäureester auf diese beiden Verbindungen hat Perkin und seine Schüler zu dem theoretisch wichtigen Resultat geführt, dass Derivate des Cyclohexans weniger leicht gebildet werden, als Cyclopentanverbindungen. Während nämlich Tetramethylenbromid auf Natriummalonsäureester unter quantitativer Bildung von Cyclopentandicarbonsäureester einwirkt, liefert unter den nämlichen Bedingungen Pentamethylenbromid nur geringe Mengen Cyclohexandicarbonsäureester neben beträchtlichen Quantitäten von Heptantetracarbonsäureester. Ferner entsteht bei der Behandlung von Dibrompentantetracarbonsäureester mit Natriummalonester an Stelle des erwarteten Cyclohexanderivates quantitativ Cyclopentantetracarbonsäureester.

Die in diesen Fällen constatirte ausserordentliche Tendenz zur Bildung des Kohlenstoffünfrings habe ich auch bei dem Dibrompimelinsäureester beobachten können: derselbe lieferte nämlich bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Verseifung eine ungesättigte zweibasische Säure von der empirischen Zusammensetzung  $C_7H_8O_4$ , die sich als identisch erwies mit der  $\Delta^1$ -Cyclopentendicarbonsäure (1, 2), welche E. Haworth und W. H. Perkin jun.<sup>3)</sup> in jüngster Zeit durch Bromirung der Cyclopentandicarbonsäure und Behandlung des entstandenen Dibromcyclopentandicarbonsäureesters mit Jodkalium in alkoholischer Lösung dargestellt und als »dihydropentenedicarboxylic acid« bezeichnet haben.

Durch letztere methodische Darstellungsweise wird die Constitution der ungesättigten Säure aufgeklärt; ihre Entstehung aus Dibrompimelinsäure, welche sich den relativ seltenen Fällen der Ueberführung offener Kohlenstoffketten in ungesättigte cyclische Verbindungen anreihet, ist durch folgende Gleichung auszudrücken:



Als nicht isolirbares Zwischenproduct der Reaction dürfte die  $\alpha$ -Monobromcyclopentandicarbonsäure anzunehmen sein, welche durch Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff das Endproduct liefert.

<sup>1)</sup> W. H. Perkin jun. und B. Prentice, Journ. Chem. Soc. 1891, 827.

<sup>2)</sup> E. Haworth und W. H. Perkin jun., diese Berichte 26, 2246; Journ. Chem. Soc. 1894, 87.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 1894, 978.

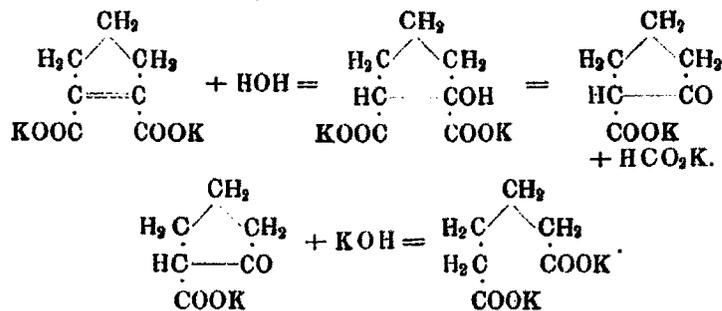
Dieselbe Cyclopentendicarbonsäure entstand, allerdings in recht unbedeutender Quantität, beim Erhitzen von Dibrompimelinsäure mit concentrirtem wässrigen Ammoniak im Einschlussrohr auf 125°, in sehr beträchtlicher Ausbeute wurde sie aber erhalten durch Behandeln von Dibrompimelinsäureester mit Natriummalonsäureester und darauffolgender Verseifung (mit Kohlensäureabspaltung) durch Eisessig-schwefelsäure, also unter Bedingungen, welche die Entstehung einer Cyclohexantricarbonsäure (gebildet aus Cyclohexantetracarbonsäure durch Abspaltung von einem Molekül  $\text{CO}_2$ ), nämlich der Hexahydrohemimellithsäure erwarten lassen sollten. Bei einem einzigen Versuch wurde allerdings eine bei 240° schmelzende, in Wasser sehr leicht lösliche, starke Carbonsäure isolirt, für welche wiederholte Analysen sowie die Titration mit genügender Annäherung die Zusammensetzung einer Tricarbonsäure des Cyclohexans ergaben, doch waren bislang meine Bemühungen, diese Verbindung nochmals zu erhalten, erfolglos. — Auch die Behandlung von Dibrompimelinsäureester mit Dicarboxylglutarsäureester und Natriumäthylat lieferte kein Derivat des Kohlenstoffachtrings, sondern die nämliche Cyclopentendicarbonsäure.

Weist nun schon die Bildung dieser Cyclopentenverbindung bei der Einwirkung von Natriummalonester auf Dibrompimelinsäureester darauf hin, dass die Tendenz zur Bildung des Kohlenstofffünfrings stärker ist als zur Schliessung des Sechsrings, so erhält diese Annahme eine weitere Stütze durch die Beobachtung, dass unter den nämlichen Bedingungen, welche aus Dibrompimelinsäureester Cyclopentendicarbonsäure entstehen lassen, aus  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Dibromkorksäureester keine Cyclohexendicarbonsäure d. i. keine Tetrahydrophthalsäure gebildet wurde: beim Behandeln von Dibromkorksäureester mit Natriumäthylat erhielt ich nämlich keine ungesättigte Verbindung, sondern ein syrupöses Säuregemenge, bestehend aus Diäthoxykorksäure und Dioxykorksäure, wie es schon früher Hell und Rempel<sup>1)</sup> durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibromkorksäure erhalten haben. Diese Beobachtungen stehen in vollem Einklang mit der Spannungstheorie, welche A. v. Baeyer<sup>2)</sup> im Jahre 1885 aufgestellt hat. Denn bekanntlich hat diese Theorie der Ringschliessung vorausgesagt, dass die fünfgliedrigen Kohlenstoffringe sich am leichtesten bilden und die Synthese cyclischer Verbindungen hat dafür im letzten Decennium eine Fülle von Bestätigungen geliefert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 818; es muss hier erwähnt werden, dass Hell und Rempel als Nebenproduct bei dieser Reaction in sehr geringer Menge eine ungesättigte Säure  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$  bekamen, für welche sie die Möglichkeit der Constitution einer Tetrahydrophthalsäure discutirten.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 2277; 23, 1274.

Den von W. H. Perkin jun. und E. Haworth veröffentlichten Angaben über die Cyclopentendicarbonsäure habe ich im experimentellen Abschnitt dieser Mittheilung einige Beobachtungen anzureihen<sup>1)</sup>. Die englischen Forscher haben es in Folge Mangels an Material nur wahrscheinlich machen können, dass die Cyclopentendicarbonsäure zwei Atome Brom addirt; ich habe das Bromadditionsproduct sicher identificirt mit der  $\alpha_1\alpha_2$ -Dibromcyclopentandicarbonsäure (1,2) und in dieser Thatsache eine Bestätigung der Constitutionsannahme für die ungesättigte Säure gefunden. Diese Bestätigung ist nicht unwichtig, da die  $\Delta^1$ -Cyclopentendicarbonsäure sich in mehreren Punkten wesentlich von den entsprechenden Verbindungen des Kohlenstoffsechs- und -vierrings unterscheidet, nämlich von der  $\Delta^1$ -Tetrahydrophthalsäure von Baeyer's<sup>2)</sup> und der  $\Delta^1$ -Cyclobutendicarbonsäure (1,2) von W. H. Perkin jun.<sup>3)</sup> (dihydrotetrenedicarboxylic acid). Während die  $\Delta^1$ -Tetrahydrophthalsäure selbst im feuchten Zustand schon bei Wasserbadtemperatur in das Anhydrid übergeht, welches gut krystallisirt und sehr leicht flüchtig ist, bildet die Cyclopentendicarbonsäure nur schwierig ein syrupöses Anhydrid; dasselbe liefert durch Verseifen mit Wasser wieder die Säure zurück im Gegensatz zu dem syrupösen Anhydrid der  $\Delta^1$ -Cyclobutendicarbonsäure, das beim Verseifen in eine isomere Säure übergeht. — Die  $\Delta^1$ -Tetrahydrophthalsäure verwandelt sich beim Erhitzen mit Kalilauge in  $\Delta^2$ -Tetrahydrophthalsäure; hingegen entsteht bei der Kalischmelze von Cyclopentendicarbonsäure, und zwar bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, in guter Ausbeute Adipinsäure. Bei dieser Reaction kann nicht zunächst eine Wanderung der Doppelbindung aus der  $\alpha\beta$  in die  $\beta\gamma$ -Stellung vor der Sprengung des Ringes stattgefunden haben, da diese Verschiebung die Bildung von Adipinsäure ausschliessen würde; die Entstehung der Adipinsäure aus  $\Delta^1$ -Cyclopentendicarbonsäure dürfte vielmehr mittels der folgenden Gleichungen zu erklären sein:



<sup>1)</sup> Hrn. Professor Dr. Perkin bin ich zu Dank verpflichtet für die mit lebenswürdiger Bereitwilligkeit ertheilte Erlaubniss, die von ihm in Gemeinschaft mit Hrn. Haworth entdeckte Verbindung weiter untersuchen zu dürfen.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 258, 161 und 203. <sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 1894, 975.

In der ersten Phase der Reaction wird an die ungesättigte Dicarbonsäure ein Molekül Wasser angelagert; die entstehende Oxysäure (zugleich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxysäure) geht vermuthlich unter Abspaltung von Ameisensäure in eine  $\beta$ -Ketonsäure über, welche ein Molekül Wasser addirt unter Oeffnung des Kohlenstoffringes und Bildung von Adipinsäure.

#### Experimenteller Theil.

##### $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Dibrompimelinsäure, $(\text{CH}_2)_2(\text{CHBr})_2(\text{COOH})_2$ .

Das Ausgangsmaterial habe ich durch Behandeln von Salicylsäure mit Natrium in amylalkoholischer Lösung gewonnen und zur Reinigung in den Diäthylester übergeführt; dieser wurde durch Waschen mit Natronlauge von beigemengtem Salicylsäureester befreit und unter vermindertem Druck destillirt. Zur Bromirung wandte ich direct den zweimal rectificirten Pimelinsäurediäthylester (Sdp. 192 — 194° bei 100 mm, corr.) oder durch Verseifung des Esters erhaltene, zur Befreiung von einer geringen Menge hartnäckig anhaftender öligler Säure mit Aether gewaschene Pimelinsäure vom Schmp. 105° an.

Die Bromirung wurde unter Benutzung des von Auwers und Bernhardt<sup>1)</sup> beschriebenen, etwas modificirten Volhard'schen Apparates in der nämlichen Weise ausgeführt, wie sie von diesen Autoren bei der Bromirung anderer Dicarbonsäuren erläutert worden. Zur Gewinnung eines einheitlichen Reactionsproductes erwies sich eine 20 Stunden dauernde Einwirkung des Broms, das in einem Ueberschuss von etwa 20 pCt. über die berechnete Menge angewandt wurde, als erforderlich. Bei Anwendung von Pimelinsäureester entstand in der ersten Phase der Reaction Bromäthyl, welches sich auf dem Boden der zur Absorption des Bromwasserstoffs dienenden Vorlage ansammelte. — Zur Darstellung der freien gebromten Säure wurde das resultirende Bromid nach dem Abdestilliren überschüssigen Broms in einer Schale unter gelindem Erwärmen mit wenig Wasser zersetzt; nach dem Erkalten erstarrte das ungelöste schwere Oel langsam zu einem gelben Krystallkuchen, die darüber stehende wässrige Lösung schied farblose Krystallblätter aus. Die in so gut wie theoretischer Ausbeute gewonnene gebromte Säure wurde auf Thon abgepresst, dann zur Reinigung in Aether gelöst und durch Zusatz von Ligroïn in Portionen krystallinisch ausgefällt. Geschieht diese Ausfällung langsam, so erhält man farblose, körnige, harte Kryställchen, welche sternförmig gruppirte, verästelte, prismatische Formen zeigen. Auch durch Umkrystallisiren aus conc. Ameisensäure<sup>2)</sup> oder aus viel Wasser, oder durch Auflösen in conc. Schwefelsäure und Ausscheidung mittels

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2216.

<sup>2)</sup> Vergl. Aschan, Ann. d. Chem. 271, 266.

Wasserzusatzes lässt sich die gebromte Säure reinigen und gut kristallisiert erhalten. Zur Bestätigung ihrer Einheitlichkeit werden die aus der wässrigen Mutterlauge (von der Verseifung des Bromids) beim langsamen Eindunsten an der Luft ausgeschiedenen Krystalle mit der Hauptportion verglichen und identificirt.

Die Dibrompimelinsäure ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig, recht leicht in warmer, schwer in kalter conc. Ameisensäure, schwer in Benzol, ziemlich schwer in Chloroform löslich, fast unlöslich in Ligroin; sie schmilzt bei 140—142°. Ihre wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen flockigen Niederschlag, der sich in Ammoniak leicht löst, mit Eisenchlorid eine gelbliche flockige Ausscheidung. Die Lösung der Säure in Soda entfärbt Permanganat in der Kälte nicht, und diese Beständigkeit bleibt erhalten beim Kochen der Säure mit Wasser, Soda oder Natronlauge. Die Dibrompimelinsäure enthält das Halogen in so fester Bindung, dass beim Aufkochen mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von Silbernitrat kein Bromsilber entsteht.

Dibrompimelinsäure ist eine starke, zweibasische Säure, die aus Carbonaten Kohlensäure austreibt.

Titration. 0.1424 g Säure erforderten 9.0 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalalkali (berechn. 9.0 ccm).

Analyse: Brombestimmung (nach Carius) Ber. für  $C_7H_{10}O_4Br_2$ .

Procente: Br 50.31.

Gef. » » 50.07, 50.15.

#### Diäthylester der Dibrompimelinsäure.

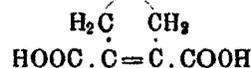
Zur Gewinnung des Esters wurde das bei der Bromirung erhaltene Rohbromid in das Dreifache der theoretisch erforderlichen Menge absoluten Alkohols eingetragen, der Ester durch Zusatz von Wasser abgeschieden, mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser und Sodalösung gewaschen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und eingedampft. (Ausbeute 95 pCt. der Theorie). Völlig rein wurde der Dibrompimelinsäureester erhalten durch wiederholte Fractionirung im Vacuum; er destillirt als farbloses, schweres Oel ziemlich konstant bei 224° (corr.) unter 28 mm Druck, bei 230° (corr.) unter 36 mm Druck.

Brombestimmung (nach Carius): Ber. für  $C_{11}H_{18}O_4Br_2$ .

Procente: Br 42.78.

Gef. » » 42.56, 42.62.

$\Delta^1$ -Cyclopentendicarbonsäure (1.2),  $CH_2$



Zur Darstellung dieser Säure aus Dibrompimelinsäureester wurde 1.2 g Natrium (2 At.) in 16 ccm absolutem Alkohol gelöst, 200 ccm

wasserfreier Aether und 9,6 g (1 Mol.) Dibrompimelinsäureester zugefügt; die Flüssigkeit blieb 15 Stunden in der Kälte stehen und wurde dann etwa 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt, bis neutrale Reaction eingetreten war. Darauf wurde Wasser zugefügt, die ätherische Lösung abgehoben und eingedampft, der Ester mit alkoholischem Kali durch einhalbstündiges Kochen verseift, Wasser hinzugesetzt und der Alkohol abgedunstet. Das Reactionsproduct liess sich durch Ausäuern der alkalischen Lösung, achtmalige Extraction mit viel Aether und Eindampfen der ätherischen Lösung isoliren und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle völlig rein und gut krystallisirt erhalten. Die Ausbeute betrug 2,6 g, d. i. etwa 65 pCt. der berechneten Menge; ein Theil des Dibrompimelinsäureesters wird stets durch das Natriumäthylat verseift, die von der ätherischen Lösung getrennte wässrige Flüssigkeit (siehe oben) scheidet daher beim Ansäuern ein braunes Oel ab, welches aus verunreinigter (wahrscheinlich mit Diäthoxypimelinsäure gemengter) Dibrompimelinsäure besteht.

Das Hauptproduct, das sich als identisch erwies mit der  $\Delta^1$ -Cyclopentendicarbonsäure von Haworth und Perkin, ist eine starke Säure, welche in Sodalösung gegen Permanganat in der Kälte unbeständig ist. (Die Entfärbung ist weder so rasch noch so intensiv wie bei den ungesättigten Carbonsäuren im Allgemeinen, vielmehr wie bei Verbindungen mit Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen, die keinen Wasserstoff tragen; zur Oxydation wird nur wenig Permanganat verbraucht.) Aus Wasser, worin die Säure in der Wärme äusserst leicht, in der Kälte beträchtlich schwerer (indessen noch ziemlich leicht) löslich ist, und zwar aus der heiss gesättigten Lösung, scheidet sich die Säure in prachtvollen Krystallisationen, bestehend aus farblosen, glänzenden, harten Prismen und Nadeln, ab (krystallwasserfrei); sie schmilzt bei  $178^\circ$ . Die Säure ist in Aethyl- und Methylalkohol, Eisessig (besonders in der Wärme), Essigäther sehr leicht löslich; leicht in Aceton, ziemlich schwer in Aether und Chloroform, äusserst schwer in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Ligroin löslich. Wird die gesättigte ätherische Lösung mit Ligroin versetzt, so krystallisirt die Säure in glänzenden, haarfeinen, langen Nadeln aus.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8O_4$ .

	Procente: C 53.85,	H 5.13.
Gef.	» » 53.99, 53.88,	» 5.32, 5.36.

Titration. 0.1088 g Säure erforderten 13.9 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalkalilauge (berechnet 13.9 ccm).

Die Cyclopentendicarbonsäure habe ich auch erhalten beim Behandeln von Dibrompimelinsäureester mit Malonsäureester und Natriumäthylat oder mit Dicarboxylglutarsäureester und Natriumäthylat in alkoholisch-ätherischen Lösungen und darauffolgender Verseifung

der isolirten Ester mit einem Gemisch von  $2\frac{1}{2}$  Vol. Eisessig, 1 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser. In diesen Fällen hat sich also der gebromte Ester mit dem Natriumäthylat umgesetzt, ohne dass Malonester bezw. sein Homologes sich an der Reaction in bemerkbarem Umfang betheiligt hätten. Bei wiederholten Versuchen unter Anwendung von Malonester betrug sogar die Quantität der gewonnenen Cyclopentendicarbonsäure 80 pCt. der dem angewandten Dibrompimelinsäureester entsprechenden Menge. Die Cyclopentendicarbonsäure war aber in allen Fällen mit mehr oder weniger syrupöser Säure gemengt und krystallisirte daher erst nach langem Stehen. Dass bei einem einzigen Versuche die Einwirkung von Malonester und darauffolgende Verseifung mit Eisessigschwefelsäure eine Verbindung lieferte von der Zusammensetzung einer Tricarbonsäure des Cyclohexans, habe ich in der Einleitung erwähnt.

#### Anhydrid der Cyclopentendicarbonsäure, $C_5H_6(CO)_2O$ .

Die Lösung von 1 g Cyclopentendicarbonsäure in 6 g Acetylchlorid wurde eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad gekocht, wobei Chlorwasserstoff entwich; nach dem Eindunsten der Lösung hinterblieb ein Syrup, welcher zur Reinigung einmal destillirt wurde. (Die Dämpfe riechen stechend und reizen zum Husten.) Auf diese Weise wurde das Anhydrid als farbloses dickes Oel erhalten, welches sich nicht zum Krystallisiren bringen liess; in heissem Wasser löste sich dasselbe ziemlich rasch auf unter Rückbildung der Cyclopentendicarbonsäure vom Schmp.  $178^\circ$ . Die Zusammensetzung des syrupösen Anhydrids konnte ich infolge Mangels an Material nur durch einmalige Analyse bestätigen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_6O_3$ .

	Procente:	C 60.87,	H 4.35.
Gef.	"	" 60.51,	" 4.67.

#### Silbersalze der $\Delta^1$ -Cyclopentendicarbonsäure.

Sehr charakteristisch für die Cyclopentendicarbonsäure sind ihre zwei Silbersalze, das primäre und das neutrale. Haworth und Perkin haben nur das erstere erhalten, und zwar in nicht einheitlichem Zustand, als weissen Niederschlag, durch Fällen einer schwach ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat. Fügt man hingegen zu einer nicht zu verdünnten wässrigen Lösung der freien Säure Silbernitrat, so scheidet sich bald ein prachtvoll krystallisirendes Silbersalz in langen, farblosen, glänzenden Prismen und Nadeln aus<sup>1)</sup>. Die Analyse des abfiltrirten, mit kaltem Wasser gewaschenen

<sup>1)</sup> Die Bildung dieses Silbersalzes eignet sich sehr wohl als Reaction auf die  $\Delta^1$ -Cyclopentendicarbonsäure; verdünnte wässrige Lösungen scheiden die glänzenden Krystallnadeln des Salzes erst nach kurzem Stehen aus.

und über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Salzes ergab, dass dasselbe primär ist.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7O_4Ag$ .

Procente: Ag 41.06.

Gef. » » 40.86.

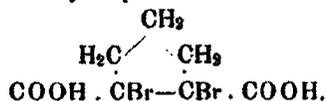
Das secundäre Silbersalz entsteht als flockiger, weisser Niederschlag beim Versetzen der mit  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge genau neutralisirten wässrigen Lösung der Säure (also der Lösung des neutralen Natriumsalzes) mit Silbernitrat; der abgesaugte Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_7H_5O_4Ag_2$ .

Procente: Ag 58.38.

Gef. » » 58.13.

$\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Dibromcyclopentandicarbonsäure (1.2).



0.4 g reine, feingepulverte Cyclopentendicarbonsäure wurde auf einem Uhrglas 6 Tage lang unter einer Glasglocke Bromdämpfen ausgesetzt; die nach dem Absaugen anhaftenden Broms gelblich gefärbte Substanz hatte ihr Gewicht verdoppelt. Sie wurde wiederholt umkrystallisirt aus concentrirter Ameisensäure (spec. Gew. 1.2), worin sie in der Wärme leichter löslich ist als in der Kälte, und bildete, so gereinigt, farblose feine Nadeln, welche bei  $183-184^\circ$  unter Zersetzung schmolzen. Dieses Bromadditionsproduct, das sich durch seine Permanganatbeständigkeit als gesättigt erwies, zeigte volle Uebereinstimmung mit der Dibromcyclopentandicarbonsäure (1.2), welche Harworth und Perkin<sup>1)</sup> aus Cyclopentandicarbonsäure durch Behandeln mit Brom und Phosphor erhalten haben. Die Identität wurde durch Titration und Brombestimmung bestätigt.

Titration: 0.0934 g Säure erforderten 5.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalalkali (berechnet 5.9 ccm).

Brombestimmung (nach Carius): Ber. für  $C_7H_5O_4Br_2$ .

Procente: Br 50.63.

Gef. » » 50.40.

Ueberführung der Cyclopentendicarbonsäure in Adipinsäure ( $C_6H_{10}O_4$ ).

1 g Cyclopentendicarbonsäure und 4 g Aetzkali wurden in 6 g Wasser gelöst und die Lösung im Silbertiegel unter beständigem Umrühren so lange über einer kleinen Flamme eingedampft, bis die Masse zu einem körnigen Brei erstarrte. Derselbe wurde nach dem Erkalten in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung angesäuert (hierbei war

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1894, 984.

ein stechender Geruch bemerkbar, ähnlich dem einer höheren Fettsäure, wahrscheinlich von einem in geringer Menge entstandenen Nebenproduct der Reaction herrührend) und wiederholt mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Eindunsten eine krystallinische Säure, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle farblos und völlig rein erhalten wurde; sie krystallisirt aus Wasser, worin sie in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich ist, in harten glasglänzenden Spieessen und Blättern, die aus federartig aneinander gereihten Nadelchen bestehen; sie schmilzt bei 149° und erstarrt bei 144°. Dieses Reactionsproduct zeigte sich im Gegensatz zum Ausgangsmaterial völlig beständig gegen Permanganat und konnte daher keine durch Verschiebung der Doppelbindung entstandene isomere Säure sein <sup>1)</sup>. Vielmehr erwies sich die bei der Einwirkung von Aetzkali auf Cyclopentendicarbonsäure entstehende Säure als identisch mit Adipinsäure durch die völlige Uebereinstimmung in Zusammensetzung, Schmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallhabitus und in den Eigenschaften der Salze. Das Kupfersalz fiel auf Zusatz von Kupfersulfat zur Lösung des Ammoniumsalses als blaugrüner flockiger Niederschlag aus, welcher sich bei mehrtägigem Stehen unter Wasser in hellblaue Kryställchen verwandelte — was nach W. Dieterle und C. Hell <sup>2)</sup> für das Kupfersalz der Adipinsäure charakteristisch ist. Das Silbersalz wurde durch Zusatz von Silbernitrat zu der mit Normalalkali neutralisirten Lösung der Säure als weisser, flockiger Niederschlag erhalten, welcher ausgewaschen, im Vacuum getrocknet und analysirt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_6H_8O_4Ag_2$ .

Procente: Ag 60.00.

Gef. » » 59.95.

Auch die Analyse der Säure selbst und deren Titration bestätigten die Identität mit Adipinsäure.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}O_4$ .

Procente: C 49.32, H 6.84

Gef. » » 49.11, » 6.98.

Titration: 0.1233 g Säure erforderten 16.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalalkali (berechnet 16.9).

Die Wiederholung des Versuches der Einwirkung von Aetzkali auf die  $\Delta^1$ -Cyclopentendicarbonsäure ergab das nämliche Resultat; in beiden Fällen betrug die Ausbeute an Adipinsäure etwa die Hälfte der angewandten Cyclopentendicarbonsäure.

<sup>1)</sup> Die Temperatur bei der Einwirkung von Aetzkali war nicht höher, als sie in manchen Fällen bei der Umlagerung ungesättigter Säuren angewandt wurde, z. B. von Einhorn und Willstätter, Ann. d. Chem. 280, 136.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2226.

### Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibromkork- säureester.

Den Diäthylester der von C. Hell und F. G a n t h e r<sup>1)</sup> zuerst dargestellten Dibromkorksäure habe ich ebenso wie den oben beschriebenen Dibrompimelinsäureester gewonnen, als ein farbloses Oel, welches bei ca. 26 mm Druck zwischen 233--236° (corr.) destillirte.

Brombestimmung (nach Carius): Ber. für  $C_{12}H_{20}O_4Br_2$ .

Procente: Br 41.24.

Gef. » » 41.67.

Der Dibromkorksäureester wurde der Einwirkung von Natriumäthylat in alkoholisch-ätherischer Lösung in derselben Weise unterworfen, wie Dibrompimelinsäureester bei der Ueberführung in Cyclopentendicarbonsäure. Durch Verseifen des als Reactionsproduct gewonnenen Esters erhielt ich einen bräunlichen Syrup von stark saurer Reaction, welcher nur spurenweisen Halogengehalt zeigte; da derselbe in Sodalösung gegen Kaliumpermanganat in der Kälte beständig war, so konnte keine Tetrahydrophthalsäure darin enthalten sein. Deshalb habe ich mich mit dem Nachweis begnügt, dass in dem syrupösen Reactionsproduct ein Gemenge von (vorherrschend) Diäthoxykorksäure mit (wenig) Dioxykorksäure vorlag, wie es früher Hell und Hempel<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibromkorksäure erhalten haben. Es wurde nämlich ein Theil des syrupösen Reactionsproductes in viel Wasser gelöst und nach genauem Neutralisiren mit Soda durch Zusatz von Silbernitrat ein amorphes schleimiges Silbersalz gefällt, welches nach dem Auswaschen und Trocknen den Silbergehalt des dioxykorksauren Salzes besass.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}O_6Ag_2$

Procente: Ag 51.43.

Gef. » » 51.80, 51.67.

Nach der Vorschrift von Hell und Hempel liess sich aus dem rohen Reactionsproduct die syrupöse Diäthoxykorksäure isoliren, deren Silbersalz ebenfalls analysirt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{20}O_6Ag_2$ .

Procente: Ag 45.38.

Gef. » » 45.59, 45.63.

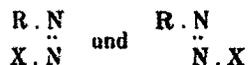
<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 149.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 818.

144. A. Hantzsch und Otto W. Schulze: Ueber stereoisomere Diazocyanide.

(Eingegangen am 23. März.)

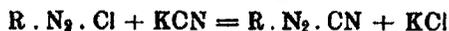
Stereoisomere Diazoverbindungen von der Strukturformel  $R \cdot N_2X$ , welche in den zwei Configurationen als



Syndiazoverbindung. Antidiazoverbindung.

bestehen können, sind bisher bekanntlich nur in Gestalt der Diazosulfonsauren Salze  $R \cdot N_2 \cdot SO_3Me$  sicher nachgewiesen worden. Um so wichtiger dürfte der von uns gelieferte Nachweis zweier isomerer Formen der Diazocyanide  $R \cdot N_2 \cdot CN$  erscheinen, welche wir bisher am *p*-Chlordiazobenzolcyanid  $Cl \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot CN$  und am *p*-Nitrodiazobenzolcyanid  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot CN$  aufgefunden haben. Aus unseren nachher speciell mitzutheilenden Beobachtungen lassen sich folgende Schlüsse auf die Natur dieser Isomerie ziehen:

Beide isomere Verbindungen sind echte Cyanide; keines ist ein Isocyanid. Beide besitzen also die Strukturformel  $R \cdot N_2 \cdot C:N$ . Beide Isomere zeigen weiter in allen physikalischen Eigenschaften eine grosse Aehnlichkeit. Sie sind beide kaum löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; ihre Schmelzpunkte liegen nicht weit auseinander. Die niedriger schmelzenden Diazocyanide sind labil, die höher schmelzenden stabil; die ersteren entstehen aus den zugehörigen Diazochloriden und Cyankalium direct gemäss der Gleichung

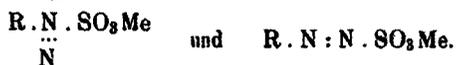


wandeln sich aber ausserordentlich leicht in die höher schmelzenden Cyanide um. Diese Umlagerung erfolgt bei beiden bisher bekannten Formen langsam schon in festem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur, rascher, wenn sie in einem indifferenten Lösungsmittel gelöst sind, und sehr schnell in alcoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Die primären labilen Formen entstehen überhaupt nur dann, wenn man die oben angedeutete Operation weit unter  $0^\circ$  vornimmt. Schon gegen  $0^\circ$  werden ölige Gemische der beiden Isomeren und bei gewöhnlicher Temperatur ganz vorwiegend die secundären stabilen Formen erhalten. Schon hiernach zeigen die isomeren Diazocyanide alle wesentlichen Eigenschaften, welche für stereisch-isomere Substanzen als charakteristisch erkannt worden sind. Wegen der ausserordentlichen Labilität der primären Diazocyanide erhält man natürlich bei nur einigermaassen eingreifenden Veränderungen identische Reactionsproducte. Zu diesen Derivaten der Diazocyanide gehören namentlich eigenartige Additionsproducte mit Alkoholen und mit Wasser, die den von Gabriel dargestellten und bisher einzig

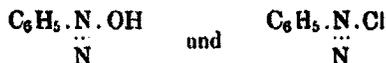
bekanntem Additionsproducten mit Blausäure analog sein dürften. Ueber diese Körperklasse wird indess in dieser Abhandlung noch nicht berichtet werden. Verschieden verhalten sich die beiden Isomeren dagegen hinsichtlich der Fähigkeit, Farbstoffe zu bilden und der intramolecularen Zersetzung, worauf wir später eingehen werden. — Wie man sieht, sind die isomeren Diazoeyanide den isomeren Diazosulfonsäuren (und schliesslich auch den isomeren Diazohydraten) in ihren gegenseitigen Beziehungen so analog, als sich dies bei der Verschiedenheit zwischen Cyan und Sulfosäurerest (bezw. Hydroxyl) und der dadurch bedingten Verschiedenheit der specifischen Eigenschaften nur erwarten lässt. Während aber für die Gruppe  $\text{NNOH}$  in den Diazohydraten  $\text{R.N}_2\text{OH}$  und für die Gruppe  $\text{NNSO}_3\text{Me}$  in den Diazosulfonsäuren  $\text{R.N}_2\text{SO}_3\text{K}$  ausser der von mir allein für möglich erachteten Anordnung als  $-\text{N}:\text{N}:\text{OH}$  und  $-\text{N}:\text{N}:\text{SO}_3\text{K}$  wenigstens schematisch, durch andere Vertheilung der Valenzstriche, andere Structurformeln construierbar sind, wobei freilich der Erklärung des Verhaltens der Isomeren der grösste Zwang angethan wird<sup>1)</sup>, so beschränken sich die für die isomeren Cyanide überhaupt construierbaren verschiedenen Structurformeln nur auf eine einzige Möglichkeit<sup>2)</sup>: es wäre wenigstens denkbar, dass die Cyanide structurisomer seien im Sinne der Formeln



Diese Frage steht im Zusammenhang mit derjenigen, welche Victor Meyer und Jacobson in ihrem Lehrbuche betr. der isomeren Diazosulfonsäuren aufgeworfen haben; sie befürworten daselbst Structurisomerie gemäss den Formeln



Diese Auffassung, der zu Folge auch für die eine Gruppe der isomeren Diazohydrate und für das Diazobenzolchlorid analoge Formeln



wenigstens erwogen werden müssen, wird in der unmittelbar folgenden Abhandlung von allgemeineren Gesichtspunkten aus beleuchtet und widerlegt werden.

<sup>1)</sup> Vergl. hierüber die folgende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Ausser Betracht lasse ich natürlich Structurformeln wie  $\text{R} \cdot \text{N} \ddot{\text{N}} \cdot \text{CN}$ ,  $\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} : \text{C} \end{array}$  u. s. w. Vielleicht dass auf Grund derartiger Schablonen die im Journ. f. prakt. Chem. periodisch wiederkehrende belanglose Polemik fortgeführt werden wird. Hantzsch.

Hier sei nur betr. der obigen Cyanid-Formeln folgendes bemerkt: Verbindungen des ersten Typus, mit einem sogen. fünfwerthigen Stickstoffatom, würden ausgesprochene echte Ammoniumcyanide sein;

die Complexe  $\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \end{array} N.CN$  wären also etwa dem Tetramethylammoniumcyanid  $(CH_3)_4N.CN$ , und damit indirect dem  $K.CN$  vergleichbar.

Nun ist allerdings zwar Tetramethylammoniumcyanid das vollständige Analogon des Cyankaliums hinsichtlich Löslichkeit in Wasser, Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln und Zersetzlichkeit schon durch Kohlensäure<sup>1)</sup>. Allein im scharfen Gegensatz hierzu besitzt keines der beiden isomeren Diazocyanide diese Eigenschaften, welche doch zufolge der Formel  $C_6H_5.N.CN$  vorhanden sein müssten.

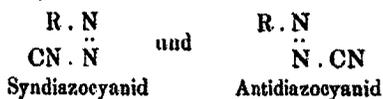
Beide Cyanide sind, wie erwähnt, kaum löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, und nicht durch Kohlen- oder Essigsäure unter Abspaltung von Blausäure direct zersetzlich. Beide Isomere zeigen vielmehr die Eigenschaft einer echten organischen Cyanverbindung und zugleich einer azoähnlich constituirten Diazoverbindung; beide Isomeren sind dementsprechend auch farbig, während die echten, auf den Ammoniumtypus zu beziehenden Cyanide farblos sind. Dieses gleichartige Verhalten beider Cyanide spricht vielmehr für Gleichartigkeit ihrer Constitution d. i. für die Structuridentität der isomeren Cyanide gemäss der Formel  $R.N:N.CN$ . Als weitere Stütze hierfür dienen die Uebergänge der labilen in die stabilen Isomeren, welche sich hier geradezu spontan, schon bei den festen Cyaniden bei gewöhnlicher Temperatur oder in indifferenten Lösungsmitteln vollziehen. Würde man die obigen Structurformeln annehmen, so müsste beim Uebergang des labilen in das stabile Isomere das nicht einmal abdissociirbare Cyan direct vom ersten zum zweiten Stickstoff überspringen:



welche Umlagerung unter den obwaltenden Bedingungen, ohne Vermittelung dritter Körper, jeder Analogie und jeder Wahrscheinlichkeit entbehren würde. Ertheilt man dagegen den beiden Cyaniden ein

<sup>1)</sup> Ganz so verhält sich auch das Cyanid aus einem mir von v. Pechmann freundlichst zur Verfügung gestellten Tetrazoliumchlorid, welches nachweislich die Gruppe  $C_6H_5.N.Cl$  (bezw.  $CN$ ) enthält. Hierauf wird in der folgenden Abhandlung nochmals Bezug genommen werden.

und dieselbe Constitution  $R.N:N.CN$ , aber verschiedene Configuration gemäss den Symbolen



so bedeutet die Umlagerung einen Umschlag der weniger begünstigten in die unter diesen Umständen begünstigte räumliche Atomlagerung ohne Aenderung der directen Bindungen, also einen der Vorgänge, wie sie bei stereoisomeren Kohlenstoffverbindungen, namentlich aber auch bei stereoisomeren Oximen (Oxim-Acetaten) beobachtet worden sind, wie sie aber auch in ähnlicher Weise bei den Diazosulfonsäuren und den von uns ebenfalls für stereoisomer gehaltenen Diazohydraten bestehen.

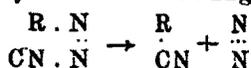
Da die isomeren Diazocyanide die Gruppe  $C.N:N.C$  enthalten, welche den Azokörpern zukommt, so bieten diese Isomeren zugleich ein Beispiel stereoisomerer Azokörper dar. In der That zeigen die Diazocyanide sowohl durch ihre farbige Beschaffenheit, als auch durch ihre physikalischen Eigenschaften, sowie durch die Flüchtigkeit mit Wasserdampf, Analogien mit dem Azobenzol. Letzterwähnte Eigenschaft gilt natürlich nur für die stabilen Formen direct; die labilen Formen entziehen sich der directen Prüfung in diesem Falle deshalb, weil sie sich bei der Temperaturerhöhung vorher in die stabilen Isomeren umlagern.

Das chemische Verhalten stimmt ebenfalls zur sterischen Auffassung der Isomerie und gestattet sogar die directe Configurationsbestimmung des stereoisomeren Diazocyanide. Wie fast überall bei sterischen Isomeren, so z. B. auch nach A. Werner's neuester Entdeckung bei den stereoisomeren Kobaltverbindungen  $Co < \begin{matrix} (NH_3)_3 \\ (NO_2)_3 \end{matrix}$ , werden danach auch hier die leichter löslichen, bezw. leichter schmelzbaren Isomeren labil und die schwerer löslichen, bezw. höher schmelzenden Isomeren stabil sein. Erstere sind ferner weniger symmetrisch gebaut als letztere. Schon danach wird es wahrscheinlich, dass die Isomeren folgende Configuration haben:



Primäres Syn-Diazocyanid, labil.      Secundäres Anti-Diazocyanid, stabil.

Diese Formeln werden auch nach den von dem Einen von uns entwickelten Methoden der Configurationsbestimmung direct bewiesen: durch intramoleculare Zersetzung unter Abspaltung des Diazostickstoffs zerfällt nur das eine Isomere, und zwar das primäre, labile, als Syndiazoverbindung:



in Benzotrill; das secundäre, stabile Cyanid bleibt unter gleichen Bedingungen ganz intact.

Weiterhin ist abgeleitet worden: existiren zwei isomere Diazoverbindungen, welche sich durch verschiedene Leichtigkeit, zu kuppeln, unterscheiden, so giebt nur die Synverbindung direct Farbstoffe, die Antiverbindung nicht. Dies trifft auch hier zu, wenigstens für die chlorirten Verbindungen: nur die labilen Diazocyanide kuppeln unter den unten genauer angegebenen Bedingungen, die stabilen Diazocyanide geben an sich, oder nicht direct Farbstoffe. Endlich sind die labilen Diazocyanide explosiv; sie verpuffen beim Anzünden, besonders im geschmolzenen Zustande. Die stabilen Cyanide brennen ruhig ab. Auch hier bestätigen sich also die Erscheinungen über den Zusammenhang zwischen der Configuration und der Explosibilität. Die Synformen haben stets einen grösseren Energieinhalt als die Antiformen.

Man kommt also auf den verschiedensten Wegen zu ein und demselben Ergebnis: Die labilen Diazocyanide gehören als direct kuppelnde, direct zersetzliche Diazokörper in eine Reihe mit den labilen diazosulfonsauren Salzen und den labilen Diazometallsalzen als Syn-diazoverbindungen. Die stabilen Diazocyanide gehören in eine Reihe mit den stabilen diazosulfonsauren Salzen und den stabilen Salzen der Isodiazohydrate, die unrichtig als Nitrosamine angesehen worden sind. Sie sind Antidiazoverbindungen.

Experimenteller Theil. Wie schon oben erwähnt, waren von Cyanderivaten des Diazobenzols bisher nur die von Gabriel dargestellten eigenthümlichen Additionsproducte von Diazocyaniden mit Blausäure, von der empirischen Formel  $R.N_2.CN, HCN$ , bekannt. Man erhält nach Gabriel's Angaben leicht Diazobenzolcyanid-Cyanwasserstoff,  $C_6H_5.N:N.CN, HCN$ , durch Eintragen diazotirter Anilinlösung in überschüssige, gut gekühlte Cyankaliumlösung. Der hellgelb gefärbte Niederschlag lässt sich leicht durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin in kleinen Nadelchen vom Schmp.  $70^\circ$  gewinnen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N_4$ .

Procente: N 35.44.

Gef. » » 35.17.

Dieses Blausäureadditionsproduct kuppelt nicht direct: die alkoholische Lösung wird weder durch neutrales R-Salz allein, noch nach Zusatz von Natronlauge verändert; d. i. unter denselben Bedingungen, unter welchen die labilen Cyanide selbst kuppeln, entsteht hier kein Farbstoff. Säuert man sie jedoch unter guter Kühlung erst an, und

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. 8, 180.

fügt hierauf R-Salz und Natronlauge hinzu, so entsteht allerdings eine rothbraune Lösung, die indess nicht auf einen durch Kuppelung mit R-Salz gebildeten Azofarbstoff zurückzuführen ist, da sie in ganz gleicher Weise auch ohne R-Salz auftritt.

Da wir die Untersuchungen über die Diazocyanide nicht am Diazobenzol selbst, sondern an dem besser fassbaren *p*-Chlor- und *p*-Nitrodiazobenzol ausführten, haben wir zur Orientirung auch die Blausäureadditionsproducte dieser Körper dargestellt.

*p*-Chlordiazobenzolcyanid-Cyanwasserstoff,  
Cl. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>.CN,HCN,

wird bei analoger Behandlung zuerst unrein als gelber mikrokristallinischer Niederschlag erhalten, der durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin leicht gereinigt werden kann und dann hellbraune Nadeln vom Schmp. 103° bildet.

Analyse: Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>Cl.

Procente: N 29.10.

Gef. » » 29.01.

*p*-Nitrodiazobenzolcyanid-Cyanwasserstoff,  
NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>.CN,HCN,

auf dieselbe Weise erhalten und gereinigt, bildet schön orangefarbene Nadeln vom Schmp. 126°, und verhält sich, wie auch das Chlorderivat, hinsichtlich der Kuppelung genau wie die Gabriel'sche Substanz.

Analyse: Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>.

Procente: C 47.29, H 2.46, N 34.52.

Gef. » » 47.52, » 2.50, » 33.13.

Eigentliche Diazocyanide erhält man, wenn man nicht, wie bisher, die diazotirte Lösung in überschüssiges Cyankalium einträgt, sondern wenn man umgekehrt das Cyankalium in geringem Ueberschuss vorsichtig in die überschüssige Salzsäure enthaltende diazotirte Lösung der Anilinbase einfließen lässt und dafür sorgt, dass die Reaction bis zum Ende schwach sauer bleibt. Arbeitet man hierbei bei Temperaturen unter 0°, so entstehen die primären, labilen Cyanide, während sonst leicht die secundären, stabilen Formen erhalten werden.

Aus Diazobenzolchlorid entsteht hierbei ein Oel, welches stark direct kuppelt, also wahrscheinlich Syn-Diazobenzolcyanid ist; leichter fassbar und daher genauer untersucht ist das Product aus *p*-Chlordiazobenzolchlorid.

Syn-Chlordiazobenzolcyanid,  $\text{Cl C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$   
 $\text{CN} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$

entsteht, wenn auch obiger Vorschrift im Kältegemisch bei Temperaturen nicht über -5° gearbeitet wird, in Gestalt feiner gelber Nadeln vom Schmp. 29°. Man kann das Product bei 0° abfiltriren und auch

umkrystallisiren, indem man es unter 0° in Alkohol löst und mit Eiswasser versetzt. Die rasch bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator getrocknete Substanz ergab:

Analyse: Ber. für  $C_7H_4ClN_3$ .

Procente: C 50.78, H 2.42, Cl 21.40.  
Gef. » » 50.82, 50.85, » 2.40, 2.56, » 21.55.

Eine Stickstoffbestimmung liess sich nicht gut ausführen, da das Diazocyanid schon bei gewöhnlicher Temperatur mit feinem Kupferoxyd gemischt, langsam Stickstoff entwickelt, wie sich bei der versuchten Analyse deutlich wahrnehmen liess. Ueber die Abspaltung des Diazostickstoffs wird unten weiter berichtet werden. Dieses primäre Diazocyanid ist ausserordentlich leicht in das secundäre umzuwandeln. Frisch dargestellt lässt es sich zwar aus Aether oder Chloroform, worin es sehr leicht löslich ist, in Form hellbrauner Nadeln unverändert umkrystallisiren, dagegen fällt aus der alkoholischen Lösung durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur regelmässig das hochschmelzende, stereoisomere

Anti-Chlordiazobenzolcyanid,  $ClC_6H_4.N$   
 $\ddot{N}.CN,$

welches bei 105—106° schmilzt und auf diese Weise dargestellt, gelbe Nadeln bildet, aus heissem Ligroin aber in braunen Prismen krystallisirt. Das Anticyanid wird daher regelmässig, scheinbar primär, bei der Reaction zwischen Diazochlorid und Cyankalium dann erhalten, wenn man nicht gut kühlt. Aus ähnlichem Grunde scheiden auch die Mutterlaugen von der Darstellung des Syncyanides eine geringe Menge des Anticyanides aus. Die vollständige Analyse stösst hier auf keine Schwierigkeit; der Diazostickstoff wird nicht schon beim gelinden Erwärmen mit Kupferoxyd abgespalten.

Analyse: Ber. für  $C_7H_4ClN_3$ .

Procente: C 50.78, H 2.42, N 25.39, Cl 21.40.  
Gef. » » 50.14, » 2.30, » 25.37, 25.29, » 21.65.

Auch schon beim Aufbewahren des trocknen Syndiazocyanides im Exsiccator geht die Umlagerung in das Anticyanid bei gewöhnlicher Temperatur langsam vor sich: das anfangs bei 29°, also schon bei Handwärme sich verflüssigende Product schmilzt mit der Zeit immer höher und schliesslich etwas unter der Schmelztemperatur des Antiderivates. In viel heissem Wasser löst sich das Anticyanid mit gelber Farbe ohne jede Verschmierung. Es geht, wie schon erwähnt, mit Wasserdämpfen leicht und ohne Verharzung über. Seine Dämpfe besitzen einen eigenthümlichen Geruch und greifen die Schleimhäute stark an.

Erhitzt man das nieder schmelzende Syncyanid rasch mit Wasser, so verflüchtigt sich allerdings, unter vorheriger Umlagerung, auch der

grösste Theil; eine nicht unerhebliche Menge wird indess in harzartige Producte verwandelt, die beim Destilliren mit Wasserdämpfen zurückbleiben.

Sehr charakteristisch unterscheiden sich die beiden Isomeren durch ihr Verhalten gegen Kupferpulver, welches nach der Gattermann'schen Vorschrift dargestellt wurde. Wird dasselbe noch unter Wasser mit etwas Alkohol versetzt und in diese Mischung das labile Syncyanid eingetragen, so tritt augenblicklich eine äusserst lebhaft entwickelte Stickstoffentwicklung ein, die sogar von kleinen Verpuffungen begleitet wird; der Diazostickstoff wird frei, und mit Wasserdämpfen kann in grosser Menge *p*-Chlorbenzonnitril übergetrieben werden. Da über dasselbe keine Angaben vorhanden waren, wurde dasselbe Nitril nach der Sandmeyer'schen Methode direct aus *p*-Chloranilin gewonnen. Beide Substanzen erwiesen sich als identisch; sie schmelzen bei 92° und krystallisiren in weissen seideglänzenden Nadeln. Das stabile Anticyanid bleibt unter gleichen Bedingungen und selbst beim Erwärmen mit Kupferpulver intact; es wird, ohne eine Spur von Stickstoff zu entwickeln, mit den Wasserdämpfen unverändert übergetrieben. Dass das labile Cyanid auch beim Contact mit Kupferoxyd seinen Stickstoff leicht verliert, wurde schon oben erwähnt. Hinzugefügt werde, dass auch Zinkstaub, selbst bei Anwesenheit von Eisessig, ähnlich wirkt.

Verschieden ist auch das Verhalten beider Cyanide hinsichtlich ihrer Fähigkeit, mit Metalicyaniden Doppelverbindungen zu geben. Wie zu erwarten, kommt diese Neigung nur dem labilen Cyanid zu, welches ja auch wohl bei der Sandmeyer'schen Reaction bei Anwesenheit von Kupfercyanür vorübergehend gebildet werden wird. Von diesen noch nicht abgeschlossenen Versuchen sei nur so viel erwähnt, dass eine alkoholische Lösung des Syndiazocyanides, welche durch Wasser natürlich gefällt wird, beim Eingiessen in eine wässrige Lösung von Cyanquecksilber klar bleibt, und nur nach einiger Zeit sehr geringe Mengen des hochschmelzenden Cyanids abscheidet, wohl aber erhebliche Mengen von Chlorbenzonnitril bildet. Im Gegensatz hierzu wird die alkoholische Lösung des Anticyanids ebenso stark durch reines Wasser als durch eine Lösung von Cyanquecksilber gefällt. Die Gattermann'sche Reaction erklärt sich nach obigem ohne Weiteres; diejenige von Sandmeyer ebenfalls leicht, wenn man bedenkt, dass die primär gebildeten, an sich labilen Syncyanide in Form von Doppelcyaniden vor der Umlagerung in die Anticyanide geschützt werden und deshalb als solche in Nitrile zerfallen.

Ganz analog, nur in der labilen Form noch labiler, sind die stereoisomeren *p*-Nitrodiazobenzolcyanide.

Syn-Nitrodiazobenzolcyanid,  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$   
 $\text{CN} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$

Zu seiner Darstellung hat man diazotirte *p*-Nitrilanilinlösung auf mindestens  $-10^\circ$  abzukühlen und langsam mit der ebenso stark gekühlten Cyankaliumlösung zu versetzen, wobei die Temperatur nicht über  $-5^\circ$  steige und die Reaction bis zum Schluss sauer bleibe. Man erhält alsdann einen gelbbraunen mikrokrySTALLINISCHEN Niederschlag, der bei sehr oft wiederholter Darstellung rasch getrocknet, stets constant bei  $28-29^\circ$  schmilzt. Aber ihn durch Umkrystallisiren zu reinigen, ist unmöglich, weil er sich unter den Händen in sein Isomeres umlagert. Dies geschieht sehr rasch selbst durch Fällen der so stark abgekühlten alkoholischen Lösung mit Wasser, dass die Flüssigkeit hierbei zu einem Eisbrei erstarrt. Etwas haltbarer scheint die absolut-ätherische Lösung zu sein, aus der wenigstens anfangs Gemische der Isomeren, immer aber schon von erheblich höherem Schmelzpunkte, ausgeschieden werden. Selbst im trocknen Zustande ist das labile Cyanid im Exsiccator höchstens ein paar Tage in der Winterkälte haltbar. An der Luft steigt der Schmelzpunkt ziemlich rasch, um nach etwa 24 Stunden nur wenig unter dem des reinen Anticyanids stehen zu bleiben. Wegen dieser Veränderlichkeit musste auf eine directe Analyse verzichtet werden. Doch ergab sich die Isomerie dieser labilen Substanz mit dem stabilen Cyanid indirect dadurch, dass die zuletzt erwähnte Umlagerung bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ verfolgt wurde. Gewogene Mengen von 0.2900 und 0.4737 g, welche ursprünglich bei  $28-29^\circ$  schmolzen, hatten, nachdem ihr Schmelzpunkt bis auf  $83^\circ$  gestiegen war, nur 0.0016 g bzw. 0.0039 g, also 0.5 pCt. bzw. 0.82 pCt. an Gewicht verloren — eine Differenz, die sich durch eine geringe Zersetzung (wohl unter Abspaltung des Diazostickstoffs) genügend erklärt.

Anti-Nitrodiazobenzolcyanid,  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$   
 $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{CN}$

Das durch Umlagerung des labilen Cyanids erhaltene stabile Cyanid ist schon nahezu rein. Nöthigenfalls ist es durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin auf den Schmp.  $86^\circ$  zu bringen. Es bildet alsdann schöne, intensiv feuerrothe Nadeln, und zeichnet sich durch eine für Diazoverbindungen ausserordentliche Beständigkeit aus. Die Analyse bietet nicht die geringsten Schwierigkeiten dar.

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

Procente: C 47.78, H 2.28, N 31.81.

Gef.    »    » 47.90,   » 2.56,   » 31.96 u. 31.89.

Die Bestimmung des Moleculargewichts in Benzollösung bestätigte die einfache Formel.

Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$  Mol.-Gew. 176

Gefunden                                   156.

Dass das niedriger schmelzende, labile Isomere nicht höher molecular sein kann, ist auch ohne die unausführbare Bestimmung wohl selbstverständlich. Das Verhalten der beiden Nitrocyanide gegen Gattermann'sches Kupferpulver ist dem der Chlorcyanide sehr ähnlich. Das stabile Nitroderivat ist völlig unempfindlich, es konnte aus der alkoholischen Lösung, in welcher es mit dem Kupferpulver zusammengbracht wurde, auch nachdem es damit kurze Zeit gekocht war, unverändert ausgefällt werden. Das labile Nitroderivat liefert unter den beim Chlorcyanid beschriebenen Erscheinungen, freilich weniger glatt, *p*-Nitrobenzonitril. Letzteres musste durch Umkrystallisiren aus Alkohol von schmierigen Nebenproducten befreit werden, ehe es den Schmelzpunkt von 147° besass.

Endlich ein Wort über die Fähigkeit der isomeren Cyanide, Azofarbstoffe zu bilden. Das labile chlorirte und das labile nitrirte Cyanid geben beide, in kalter alkoholischer Lösung, schon bei Abwesenheit von Natron mit einer Lösung von  $\beta$ -Naphthol in Alkohol versetzt, nach wenigen Augenblicken reichliche Ausscheidungen von Azofarbstoffen, die mit den aus den entsprechenden Diazochloriden erhaltenen identisch sind. Chlorbenzol-Azonaphthol aus *p*-Chlordiazobenzolcyanid resp. -chlorid bildet scharlachrothe Nadeln vom Schmp. 160°, *p*-Nitrobenzol-Azonaphthol aus den nitrirten Diazobenzolsalzen ist etwas bläulichgelber und schmilzt bei 246°. Das Anti-chlorcyanid dagegen giebt keine Spur Farbstoff; das Anti-nitrocyanid giebt ganz andere Producte, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind, die aber durchaus keinen Farbstoffcharakter besitzen. Auch mit *R*-Salz kuppeln beide labilen Cyanide intensiv, wenn man sie in kaltem Alkohol löst und erst neutrales *R*-Salz, sodann einen Tropfen Natronlauge hinzufügt. Hierbei erzeugt das chlorirte Cyanid eine braunrothe, das nitrirte eine tiefviolette Färbung. Setzt man aber der alkoholischen Lösung der Cyanide zuerst das Natron und dann das *R*-Salz oder eine alkalische *R*-Salzlösung hinzu, so tritt keine Kuppelung ein. Die letzte Erscheinung erklärt sich dadurch, dass die Cyanide schon durch Natronlauge allein in alkoholischer Lösung in andere, wohl definirte und auch bereits analysirte Additionsproducte übergeführt werden, die nachweislich ebenfalls nicht kuppeln. Das chlorirte Anticyanid kuppelt, wie zu erwarten, auch mit *R*-Salz nicht, dagegen bildet das nitrirte Anticyanid unter den beschriebenen Umständen ganz deutlich Farbstoff. Diese letztere Thatsache ist für die Beurtheilung der Natur des dem Nitrodiazobenzolcyanid analogen Nitrodiazobenzoläthers besonders wichtig, worauf später nochmals hingewiesen werden wird. Hier werde nur noch bemerkt, dass durch die directe Kuppelungsfähigkeit der labilen Diazocyanide die Ansicht Bamberger's<sup>1)</sup> besonders deut-

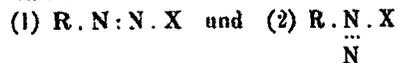
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2591.

lich als unrichtig erwiesen ist, wonach die Vorbedingung dieser Eigenschaft die Hydroxylgruppe sei, und wonach die Farbstoffbildung bei den Isodiazohydraten angeblich deshalb nicht eintrete, weil sie eben nicht Hydrate, sondern Nitrosamine seien. Auch die Behauptung des Einen von uns, dass die typischen Unterschiede isomerer Diazoverbindungen unabhängig von der Constitution (also nur abhängig von der Configuration) sind, ist nicht nach Bamberger ein »Zirkelchluss«<sup>1)</sup>, sondern, zufolge der notorischen Analogie zwischen den isomeren Cyaniden, Sulfonsäuren und auch Hydraten, einfach eine Thatsache.

145. A. Hantzsch: Zur Constitution der normalen Diazoverbindungen und der Diazohaloide<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 23. März.)

Die anscheinend längst erledigte Frage nach der Constitution der gewöhnlichen Salze des Diazobenzols mit Mineralsäuren, also z. B. des Diazobenzolchlorids ist nach meiner Entdeckung der isomeren Diazosulfonsäuren von verschiedenen Forschern wieder aufgerollt und in directe Beziehung zu Versuchen gebracht worden, diese neuen Isomeren nicht auf Stereoisomerie, sondern auf Structurisomerie zurückzuführen im Sinne der Formeln



So glauben V. Meyer und Jacobson in ihrem Lehrbuche zwar für das Diazobenzolchlorid die bisher fast allgemein adoptirte Ke-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2931.

<sup>2)</sup> Fast gleichzeitig mit der Correctur dieser Abhandlungen ist die in dem soeben erschienenen Hefte dieser Berichte (S. 444) enthaltene Arbeit Bamberger's: »Zur Theorie der Diazoverbindungen« an mich gelangt, worin die normalen Diazohydrate und Sulfonate einschliesslich der Diazochloride auf den Ammoniumtypus  $\text{R} \cdot \overset{\dots}{\underset{\text{N}}{\text{N}}} \cdot \text{X}$  bezogen werden. Ich habe den Text meiner,

das gleiche Thema behandelnden Abhandlungen absichtlich völlig unverändert gelassen, nur eine einzige Fussnote (Anhydrisirung normaler Diazohydrate betreffend) hinzugefügt, und bin auf diese Weise einer directen Kritik der von Bamberger wiederum gewechselten Ansichten enthoben. Ich stelle nur fest, dass Bamberger an seiner Nitrosaminformel der Isodiazohydrate zu zweifeln und meine Hydratformel anzuwenden beginnt, ohne einen neuen experimentellen Beitrag hierzu geliefert zu haben, und lasse es auf sich beruhen, ob und wie lange Bamberger »mehr als je von der Zwecklosigkeit stereochemischer Betrachtungsweise auf dem Gebiete der bisher bekannten Diazoverbindungen überzeugt« bleiben wird.

kulé'sche Formel  $C_6H_5.N:N.Cl$  gegenüber derjenigen von Blomstrand,  
 Strecker und Erlenmeyer  $C_6H_5.N.Cl$  beibehalten zu sollen, be-  
 fürworten aber für die labilen Diazosulfonate die dem letzteren Typus  
 nachgebildete Constitutionsformel  $R.N.SO_3K$

Auch Bamberger bringt dieselbe in dem nämlichen Hefte in  
 Vorschlag, in welchem die von ihm zuerst vertretene Sulfit-Formel von  
 mir widerlegt wird, und hat sogar noch eine dritte Structurformel in Be-  
 reitschaft; dagegen scheint ihm, im Gegensatz zu V. Meyer und  
 Jacobson, auch die Blomstrand'sche Formel für Diazobenzol-  
 chlorid die ernsteste Beachtung zu verdienen.

Da in meinem Laboratorium die isomeren Diazosulfonsäuren und  
 und Diazocyanide als directes Ergebniss meiner Ansichten von der  
 Stereoisomerie zwischen Diazohydraten und sogenannten primären  
 Nitrosaminen entdeckt worden sind, glaube ich mich auch über diese  
 Fragen, unter gleichzeitiger Beibringung neuen experimentellen Mate-  
 riales, äussern zu sollen. Diese Fragen werden zweckmässig in zwei  
 zergliedert: zunächst werde, als einfacher, die Constitution der isomeren  
 Diazoverbindungen besprochen, und zwar mit Rücksicht auf die obigen  
 Versuche, sie als Structurisomerie zu deuten; sodann sollen die An-  
 schauungen über die Natur der Diazohaloide entwickelt werden.

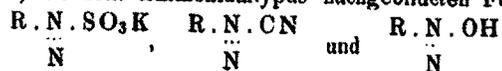
I. Als Basis zur Beurtheilung der Constitution der isomeren  
 Diazoverbindungen: der Diazosulfonsäuren, Diazocyanide, aber auch  
 der isomeren Diazohydrate ist festzuhalten, dass die Eigenschaften und  
 Beziehungen aller drei Gruppen so gleichartig sind, als dies bei ihrer struc-  
 turell grossen Verschiedenheit nur möglich ist: Die primären Diazosulfon-  
 säuren, Diazocyanide und Diazohydrate sind labil, die secundär durch Um-  
 lagerung erzeugten Isomeren sind stabil; überall zeigen die ersteren  
 die typischen Diazozersetzungen unter Abspaltung des Diazostick-  
 stoffs; die letzteren zeigen sie nicht, oder wenigstens nicht direct.  
 Ueberall kuppeln die ersteren direct, die letzteren nicht, oder wenig-  
 stens schwieriger <sup>1)</sup>. Wenn daher für die eine Gruppe dieser Isomeren  
 der Ammonium-Typus  $R.N.X$  anzunehmen wäre, so müsste angesichts

dieser vollkommenen Analogie derselbe Typus für die beiden anderen  
 Gruppen ebenfalls wahrscheinlich werden. Es ist ferner klar, dass,  
 da für »Isodiazosulfonsäuren« und »Isodiazocyanide« die Structur-  
 formeln vom Azo-Typus  $R.N:N.SO_3Me$  und  $R.N:N.CN$  wohl  
 von Niemandem bestritten werden, nur für die labilen, direct zerfallen-

<sup>1)</sup> Die noch neuerdings von Bamberger festgehaltene Behauptung:  
 »die Glieder des einen Isomeriepaars (d. i. Diazosulfonsäuren und Diazo-  
 hydrate) verhalten sich wesentlich anders zu einander, wie diejenigen des  
 anderen« (diese Berichte 28, 244) ist damit ohne Discussion erledigt.

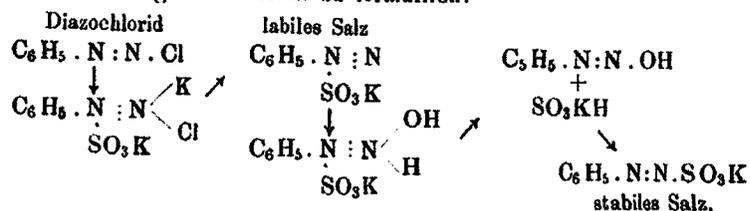
den und direct kuppelnden Isomeren die Ammonium-Formel in Betracht käme. Dieselben müssen ferner nach ihrem ganzen Verhalten — vorläufig ganz abgesehen von sterischer Deutung — als normale Diazoverbindungen angesehen werden.

Ich halte nun für alle drei Körperklassen (Sulfonsäuren, Cyanide und Hydrate) die dem Ammoniumtypus nachgebildeten Formeln



für ausgeschlossen. In der vorhergehenden Abhandlung sind die Gründe gegen die Auffassung der labilen Diazoyanide als echter Ammoniumcyanide dargethan. Für die labilen Diazosulfonate gilt ganz Aehnliches. Es kommt noch hinzu, dass die obige Formel die Erklärung schuldig bleibt, warum diese Salzreihe auch in Lösung farbig ist, genau wie die stabile Salzreihe; um so mehr, als die Tetrazoliumverbindungen, welche unzweifelhaft die Atomgruppierung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{X}$  besitzen, sich ganz anders verhalten: Wie bereits v. Pechmann beobachtet hat, und ich an dem mir freundlichst zur Verfügung gestellten Diphenyltetrazoliumcarbonäther-Chlorid bestätigen konnte, entsteht hier ein echtes, und vor allem ein farbloses Sulfat.

Weiterhin, nach V. Meyer und Jacobson wäre die Bildung des labilen Diazosulfonates und dessen Umwandlung in das stabile Salz etwa folgendermaassen zu formuliren:



Diese Formulierungen, nach welchen erst eine Anlagerung von Kaliumsulfat, dann eine Abspaltung von Kaliumhydrogensulfat, endlich eine Reaction desselben im umgekehrten Sinne stattfinden müsste, nach welchen ferner mehrere nicht isolirte Zwischenproducte von eigenartiger Structur angenommen werden, enthalten nach Bamberger »einen völlig befriedigenden Ausdruck der Thatsachen«. Richtig können diese Formulierungen jedenfalls schon deshalb nicht sein, weil sie auf die Umwandlung der Diazocyanide nicht angewendet werden können. Denn die labilen Cyanide, die doch unzweifelhaft den labilen Diazosulfonaten analog sind, verwandeln sich ohne jedes Zwischenproduct und bei Abwesenheit von Wasser direct in die stabilen Isomeren<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die von Bamberger an mich gestellte Zumuthung, die von ihm gleichzeitig in Vorschlag gebrachte dritte Structurformel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K}$  ernsthaft zu widerlegen, kann ich wohl ohne weitere Begründung einfach ablehnen.

Was drittens die normalen Diazohydrate und ihre Metallsalze betrifft, so hat man für dieselben bisher zwar von allen Seiten nur die Formel  $R \cdot N : N \cdot OH(Me)$  angenommen. Immerhin sei, theils der Consequenz wegen, theils mit Bezug auf die Natur der Diazochloride, hervorgehoben, dass die Formel  $R \cdot N \cdot OH(OMe)$  unmöglich

N

ist. Erstens ist zu berücksichtigen, dass echte Ammoniumhydrate, also auch vor allem die Tetrazoliumhydrate, weder Kalium- noch Silberverbindungen erzeugen. Zweitens halte ich es kaum für möglich, gerade unter der Annahme einer Ammonium-ähnlichen Formel für das Diazobenzolchlorid, dass derselbe Complex, z. B.  $C_6H_5 \cdot N-$ ,

N

der mit Chlor verbunden ein neutrales Chlorid liefert, von derselben Structur mit Hydroxyl verbunden ein Hydrat erzeugen soll, das gegenüber Basen als Säure functionirt. Drittens kommt als eine der wichtigsten Stützen für die bisher allgemein angenommene Formel hinzu, dass normale Diazohydrate bei geeigneter Constitution direct in ringförmige Diazoverbindungen

vom Typus  $C_6R_1 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown O \end{array} N$  übergehen, ohne ihre typischen Diazoreactionen einzubüssen<sup>1)</sup>.

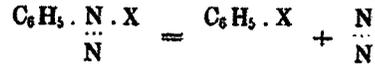
Alle diese z. Th. unlösbaren Widersprüche verschwinden, wenn man alle drei isomere Reihen der normalen Diazoverbindungen auf denselben Structur-Typus  $R \cdot N : N \cdot X$  bezieht.

II. Bei der zweiten Frage, nach der Constitution der Verbindungen des Diazobenzols mit Mineralsäuren, bzw. des Diazobenzolchlorids gelangt man sowohl nach der Formel Kekulé's, als auch nach derjenigen von Blomstrand, Erlenmeyer u. A., scheinbar wenigstens, zu gewissen Widersprüchen. Ich stimme z. B. mit Bamberger<sup>2)</sup> wenigstens darin überein, dass wässrige Diazochloridlösungen nicht auf die Formel  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl$  eines Chlorstickstoffderivates bezogen werden können. Allein ähnliche Einwände können auch gegen die Blomstrand'sche Formel geltend gemacht werden; abgesehen davon, dass man bei fast allen typischen Umsetzungen der Diazokörper eine Umwandlung in den

<sup>1)</sup> Diese sehr wichtige Thatsache, aus welcher ich bereits einen Beweis für die Natur der normalen Diazohydrate als Synverbindungen abgeleitet habe, ist in Bamberger's »Theorie der Diazoverbindungen« völlig übergangen oder übersehen worden. Hier ist es wohl berechtigt, von Bamberger die Erklärung dieser Erscheinungen nach seiner Ammoniumhydrat-Formel zu verlangen. Diese »Theorie« wird dieser Anforderung nicht genügen können, also schon deshalb nicht haltbar sein.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 242.

Typus (1)  $R.N:N.X$  anzunehmen hätte, dürften sich auch die typischen Zersetzungen des Diazobenzolchlorids schwerlich nach dem Schema:



vollziehen, zumal die Tetrazoliumchloride, ja selbst die Tetrazoliumhydrate, die doch die Gruppe  $C_6H_5 \cdot N \cdot Cl$  bzw.  $N \cdot OH$  enthalten, unter keinen Umständen, wie v. Pechmann fand<sup>1)</sup>, in  $C_6H_5Cl$ , bzw.  $C_6H_5OH$  und Tetrazole zerfallen.

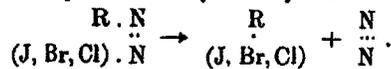
Ich glaube nun, dass diese Widersprüche durch die folgende Annahme z. Th. gelöst, z. Th. wenigstens ihrer Lösung näher gebracht werden; eine Annahme, die in gewissem Sinne zwischen beiden Ansichten über die Natur der Diazohaloide vermittelt:

Diazochloride in festem Zustand und Diazochloride in wässriger Lösung sind verschieden constituirt. Bezüglich der ersteren glaube ich nachweisen zu können:

Feste Diazohaloide besitzen structurell die Constitution  $R.N:N.Cl(Br,J)$  und sterisch die Configuration der Syn-Reihe:



Dann, wie ich zeigen werde, zersetzen sich gewisse Diazochloride, Bromide und Jodide im festen Zustande nach der typischen Art der Syndiazokörper und speciell der Syndiazocyanide:



Dieser Zerfall ist beim gewöhnlichen Diazobenzolchlorid erst bei höherer Temperatur zu beobachten, z. B. beim Kochen in einer Suspension von Toluol; die Reaction ist hier also nicht charakteristisch. Wohl aber ist dies bei verschiedenen halogenisirten Diazochloriden in hohem Grade der Fall.

Vorher mögen jedoch noch einige Beobachtungen über die gewöhnlichen Diazochloride im festen Zustande mitgeteilt werden.

Dieselben sind bekanntlich nach der schönen Methode von Knoevenagel meist leicht zu bereiten, erfordern aber zu ihrer Gewinnung im reinen Zustande immerhin einige Sorgfalt. Sie enthalten nämlich, direct ausgefällt, häufig noch mehr oder minder bedeutende Mengen von undiazotirtem Anilinsalz. Beim Diazobenzolchlorid speciell kann man dessen Gegenwart nicht nur an der sauren Reaction erkennen — reine Diazosalze reagiren, wie schon Bamberger fand, völlig neutral —, sondern auch daran, dass die wässrige Lösung mit Natriumacetat häufig Diazoamidobenzol ausscheidet. Man reinigt das direct gefällte Chlorid durch nochmaliges Lösen in Alkohol unter

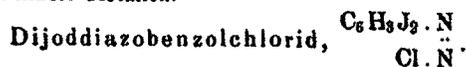
<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2922.

Zusatz von etwas Amylnitrit und Chlorwasserstoff; alsdann fällt durch Aether reines Diazobenzolchlorid von neutraler Reaction nieder. Es ist alsdann viel licht- und luftbeständiger als die unreinen Präparate und giebt weder mit Natriumacetat noch mit Natriumcarbonat direct eine Fällung.

*p*-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Nitrodiazobenzolchlorid auf dieselbe Weise von völlig neutraler Reaction zu erhalten, ist mir bisher nicht gelungen. Die *p*-halogenisirten Diazochloride enthielten sicher noch salzsaures Chlor- bzw. Bromanilin. Denn obgleich dieselben, wohl weil halogenisirte Diazoamidverbindungen auch direct etwas schwieriger entstehen, mit Natriumacetat keine Fällung erzeugten, so entstand doch stets in der wässrigen Lösung durch Alkali Bisdiazoamidobenzol, was die neutralen, also reinen Nitrate, nicht erzeugen. Damit ist auch die mir anfangs räthselhafte Bildung von Bisdiazoamidobenzolen aus Diazochloriden erklärt; sie ist durch den Gehalt des angewandten Diazochlorids an Anilinchlorhydrat veranlasst worden.

Wahrscheinlich wird in den erwähnten Fällen die völlige Reinigung der Diazochloride auch durch ihre Leichtlöslichkeit erschwert. Denn die schwerer löslichen Diazohaloide: Dijoddiazobenzolchlorid aus gewöhnlichem Dijodanilin ( $\text{NH}_2 : \text{J} : \text{J} = 1 : 2 : 4$ ) und Dibromparadiazotoluolchlorid aus Dibromparatoluidin, welche von Hrn. Schmiedel dargestellt worden sind, sowie Trichlordiazobenzolchlorid und Tribromdiazobenzolbromid reagiren nach Hrn. Schleissing völlig neutral.

Es ist ferner hervorzuheben, dass alle Diazochloride in absolut alkoholischer Lösung mit alkoholischem  $\beta$ -Naphtol, also bei Abwesenheit von Alkali und Wasser, kuppeln, ganz analog wie die Syndiazocyanide. Der Azofarbstoff aus gewöhnlichem Diazobenzolchlorid fällt nur langsam und aus concentrirter Lösung, der aus *p*-Nitrodiazobenzolchlorid sehr rasch nieder. Aber auch Trichlordiazobenzolchlorid und Tribromdiazobenzolbromid scheiden binnen kurzer Zeit lichtrothe Azofarbstoffe aus. Auch die letzterwähnten Diazohaloide zeigen also die typischen Syndiazo-Reactionen. Diese halogenreichen Diazohaloide sind es aber auch, welche, wie die Diazojodide, im festen Zustande als Syndiazoverbindungen in Stickstoff und Halogenbenzole zerfallen.



Man löst 1 g Dijodanilin in 15 g Alkohol, giebt zunächst 2.5 g rauchende Salzsäure und zu dem entstandenen Krystallbrei unter Kühlung 1.2 g Amylnitrit. Die weissen Krystalle des salzsauren Dijodanilins gehen rasch in Lösung, um sich alsbald in Gestalt gelber Nadelchen des Diazochlorids grösstentheils direct, vollständig nach Zusatz von Aether, wieder auszuschcheiden. Dijoddiazobenzol-

chlorid ist im festen Zustand citronengelb; es lässt sich, frisch bereitet, einige Zeit fast gewichtsconstant erhalten und in diesem Zustande in Wasser klar und farblos zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit lösen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3I_2N_2Cl$ .

Procente: Cl 9.05.

Gef. » » 8.98.

Während diese Lösung sich bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit unverändert hält, löst sich das feste Chlorid schon nach einigen Stunden nur noch theilweise, und nach längerer Zeit fast gar nicht mehr in Wasser. Dabei verliert es erheblich an Gewicht und ist nach etwa 2 Tagen im Exsiccator nahezu vollständig in ein niedrig schmelzendes Product, Dijodchlorbenzol, unter Verlust des Diazostickstoffs übergegangen.

Zwei Bestimmungen der Gewichtsabnahme ergaben:

Verlust nach 24 Std.:	nach 48 Std.:	nach 72 Std.:	nach 96 Std.:
1. 6.0 pCt.	6.7 pCt.	7.4 pCt.	7.8 pCt.
2. 6.1 »	6.9 »	7.1 »	7.6 »

Der Diazostickstoff berechnet sich zu 7.1 pCt. Man ersieht also, dass derselbe nahezu nach 2 Tagen fast vollständig ausgetreten ist. Die nach 3 bzw. 4 Tagen noch beobachtete, geringe weitere Gewichtsabnahme dürfte durch die Flüchtigkeit des zurückgebliebenen Dijodchlorbenzols veranlasst worden sein.

Viel schärfer gestaltet sich die Erscheinung beim Trichlordiazobenzolchlorid und namentlich beim Tribromdiazobenzolbromid, nach der Untersuchung des Hrn. Schleissing:

Trichlordiazobenzolchlorid,  $C_6H_2Cl_3 \cdot N \begin{matrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{matrix} \begin{matrix} N \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{matrix} Cl$ , bisher noch nicht

beschrieben, entsteht durch Diazotirung von symmetrischem Trichloranilin. Entweder stellt man nach der von Silberstein<sup>1)</sup> für Tribromdiazobenzolnitrat angegebenen Vorschrift das Trichlordiazobenzolnitrat dar, kocht dieses mit Königswasser und dampft auf dem Wasserbade ein — was ohne jede Gefahr geschehen kann — und gewinnt das Chlorid aus dem Rückstand durch Zusatz von Alkohol und Aether. Oder, bequemer, man löst Trichloranilin in absolutem Aether, leitet Salzsäuregas im Ueberschuss ein, wobei salzsaures Trichloranilin gefällt wird, und fügt hierauf überschüssiges Amylnitrit hinzu, wodurch, scheinbar ohne Veränderung, die Krystalle in Trichlordiazobenzolchlorid verwandelt werden. Dieses Diazochlorid bildet farblose Prismen, die sich in Wasser äusserst leicht zu einer neutralen Flüssigkeit lösen. Die Bestimmung des durch Wasser ionisirten Chlors durch Titration nach Volhard ergab:

Ber. Procente: Cl 14.54.

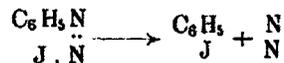
Gef. » » 14.70.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 27, 99.

Im Exsiccator dem directen Sonnenlichte unter häufigem Umrühren ausgesetzt, wird es, je nach der Intensität des Lichtes, in einem bis höchstens zwei Tagen in völlig reines Tetrachlorbenzol verwandelt. Bei der erheblichen Flüchtigkeit dieses Halogenbenzols kann man zwar nicht zur Gewichtskonstanz gelangen; doch ergibt sich der quantitative Verlauf der Zersetzung daraus, dass nach dieser Zeit das Präparat, ohne sein Aussehen merklich geändert zu haben, in Wasser völlig unlöslich geworden ist und ohne weitere Reinigung bei 50°, nach einmaligem Umkrystallisiren bei 51° schmilzt, also nahezu völlig reines Tetrachlorbenzol darstellt. Im Dunkeln vollzieht sich diese Zersetzung nur äusserst langsam; an der Luft tritt sie deshalb nicht ein, weil das sehr hygroskopische Chlorid rasch Wasser anzieht und nunmehr vor dieser Zersetzung geschützt bleibt.

Tribromdiazobenzolbromid,  $C_6H_3Br_3 \cdot N_2 \cdot Br$ , nach Silberstein aus gewöhnlichem Tribromanilin unter Vermittlung des Tribromdiazobenzolnitrats gewonnen, verhält sich genau wie das Chlorid; nur lässt sich hier der Austritt des Diazostickstoffs, wegen der viel geringeren Flüchtigkeit des Tetrabrombenzols wenigstens annähernd quantitativ verfolgen. 0.2676 g verloren, bis nahezu Gewichtskonstanz eingetreten war, 0.0214 g; Diazostickstoff berechnet 0.0178 g. Der Rückstand schmolz direct bei 97°, einmal aus Alkohol umkrystallisirt bei 98°; er war reines Tetrabrombenzol.

Ähnlich steht es mit den Diazobenzoljodiden,  $R.N:N.J$ . Von denselben ist bekanntlich bisher noch kein einziges isolirt worden. Der directe Zerfall:



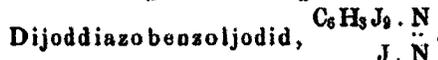
wird an sich durch die grössere Reactionsfähigkeit des Jods erleichtert und zudem durch die nach meinen Versuchen notorische Schwerlöslichkeit der Diazojodide, also durch ihren leichteren Uebergang in die feste Form besonders begünstigt. Obgleich auch ich in analysenreinem Zustande keines derselben direct isoliren konnte, habe ich doch wenigstens die Existenz eines Diazojodids im festen Zustande nachweisen und an den Eigenschaften desselben die obigen Ansichten bestätigt finden können.

Ich weiss nicht, ob es bekannt ist, dass gewöhnliche Diazochloride mit Jodkalium bei starkem Abkühlen Niederschläge, wenn gleich äusserst veränderlicher Art, erzeugen.

Beim Eintragen von Diazobenzolchlorid in eine concentrirte, sehr gut gekühlte Jodkaliumlösung entsteht zunächst ohne Stickstoffentwicklung eine gelbliche Fällung, die wegen ihrer Unlöslichkeit in Aether zweifellos das feste Diazobenzoljodid darstellt, aber bei ihrer spontan beginnenden Zersetzung unmöglich isolirt werden kann. *p*-Chlordiazobenzolchlorid verhält sich ganz analog; die entstandene mikro-

krystallinische Fällung zersetzte sich hier, als das Gefäss aus der Kältemischung herausgenommen wurde, sogar in der Flüssigkeit unter Explosion.

Etwas stabiler und wenigstens vorübergehend haltbar ist das



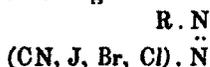
Versetzt man die farblose wässrige Lösung des Dijoddiazobenzolchlorids unter Kühlung mit Jodkalium, so entsteht selbst in starker Verdünnung eine blutrothe, mikrokrystallinische, dem Quecksilberjodid ähnliche Fällung. Sie muss das echte Diazojodid darstellen, weil sie in Aether und Alkohol unlöslich ist und sich in Stickstoff und asymmetrisches Trijodbenzol zersetzt. Allein diese Zersetzung erfolgt auch hier rapid; schon beim Auswaschen und beim Trocknen, desgleichen beim Aufbewahren unter Wasser färbt es sich durch Uebergang in Trijodbenzol sehr rasch gelb, und obgleich dieses letztere bei seiner Löslichkeit in Aether und Alkohol durch Auswaschen mit diesen Flüssigkeiten immer wieder entfernt werden kann, lassen sich einigermassen erhebliche Mengen des Diazojodids doch nicht conserviren. Zudem explodiren schon kleine Mengen des trockenen Jodids bei leisester Berührung mit ausserordentlicher Heftigkeit.

Bei der Unmöglichkeit einer directen Analyse liess sich wenigstens der glatte Zerfall in Stickstoff und Trijodbenzol folgendermaassen nachweisen: Eine abgewogene Menge des Dijoddiazobenzolchlorids, frisch bereitet, wurde im Kölbchen in Wasser gelöst. Nach Verdängen der Luft durch Kohlendioxyd wurde zunächst festgestellt, dass diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur keine Spur von Stickstoff entbindet. Sodann wurde überschüssige Jodkaliumlösung in das Kölbchen eingedrückt und der fast augenblicklich nach der Fällung des rothen Jodids langsam und stetig entweichende Stickstoff durch einen mässig starken Strom von Kohlendioxyd, ohne jede Temperaturerhöhung, ins Eudiometer über Kalilauge übergeführt. So wurde gefunden N 6.9 pCt., berechnet N 7.1 pCt. Das rückständige asymmetrische Trijodbenzol, für welches der Schmelzpunkt zu 76° angegeben ist, schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 77°.

Analyse: Ber. Proc.: J 83.55.

Gef. » » 83.42.

Hiermit glaube ich nachgewiesen zu haben, dass die gewöhnlichen Diazobenzolhaloide, sobald sie nicht durch Wasser gelöst, ionisirt und verändert worden sind, als echte Syndiazoverbindungen, genau wie die Syndiazocyanide reagiren, dass also alle hierher gehörigen Verbindungen ein und dieselbe Configuration besitzen:



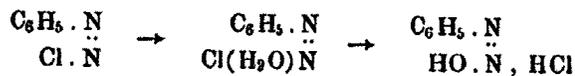
und dass die grosse Beständigkeit und die völlig abweichenden Eigenschaften der Tetrazoliumchloride, Jodide und Cyanide, welche sowohl fest als auch gelöst die abweichende, echte Ammoniumformel  $R \cdot \overset{v}{N} \cdot Cl, J, CN$  besitzen, eben auf diese Verschiedenheit der Constitution zurückzuführen ist.

Die wässrigen Lösungen dieser im festen Zustande so unbeständigen Diazobalofide sind nun gerade umgekehrt sehr beständig. Trichlordiazobenzolchlorid z. B. lässt sich mit Wasser, ja selbst mit Salpetersalzsäure kochen, ohne Stickstoff zu entwickeln oder sich überhaupt zu verändern. Man könnte deshalb sogar zweifeln, ob die Lösungen dieser halogenisirten Diazobenzolchloride der leicht zersetzlichen Lösung des einfachen Diazobenzolchloride analog, also direct vergleichbar seien. Allein diesem Zweifel wird dadurch begegnet, dass schon Lösungen von *p*-Chlordiazobenzolchlorid, noch mehr solche von *p*-Nitrodiazobenzolchlorid, den Diazostickstoff sehr viel schwieriger verlieren. Danach werden also die Lösungen des Diazobenzolchloride durch den Eintritt negativer Substituenten tatsächlich beständiger; es ist nicht nöthig, für irgend ein Diazochlorid in wässriger Lösung eine besondere, abweichende Constitution anzunehmen. Im Gegentheile zeigen auch die Lösungen der mehrfach halogenisirten Diazobenzolchloride alle typischen Umsetzungen: Dijoddiazobenzolchlorid giebt in Lösung ein labiles dijoddiazosulfonsaures Salz; es giebt ebenso wie die Salze des Trichlor- und Tribromdiazobenzols Farbstoffe mit alkalischem  $\beta$ -Naphtol und R-Salz; das im festen Zustande an den Diazostickstoff gebundene Halogen ist, z. B. auch beim Tribromdiazobenzolbromid, in wässriger Lösung in hohem Grade dissociirt. Denn nach der Hrn. Dr. H. Wislicenus zu verdankenden Bestimmung steht die Leitfähigkeit dieser Diazobromidlösung etwa in der Mitte zwischen der von Natrium- und Lithiumsalz. Also auch das Ion  $(C_6H_2Br_3N_2, xH_2O)$  ist dem Ion  $(C_6H_3N_2, xH_2O)$  ähnlich; beide sind dem Ion  $(Na, xH_2O)$ <sup>1)</sup> an Stärke vergleichbar.

Jedesfalls werden also die festen Diazochloride durch Uebergang in wässrige Lösung, d. i. durch die Wirkung des Wassers, in tief eingreifender Weise verändert. In welcher Weise dies geschieht, dafür lassen sich aus folgender Thatsache einige wichtige Anhaltspunkte gewinnen: Die Diazocyanide bilden, wie in einer späteren Abhandlung dargethan werden wird, nicht nur mit Blausäure, sondern auch mit Alkoholen, vor Allem aber mit Wasser eigenthümliche Additionsproducte. Danach lässt sich über den Zustand und die Natur wässriger Diazochlorid-Lösungen etwa Folgendes sagen: Auch

<sup>1)</sup> Dass die Metall-Ionen in wässriger Lösung nicht als isolirte Atome, sondern hydratisirt vorhanden sind, scheint mir nicht zweifelhaft zu sein.

die festen Diazochloride werden sich ähnlich wie die Diazocyanide, nur noch leichter, hydratisiren, aber in dieser Lösung, wie dies auch beim Lösen (Hydratisiren und Ionisiren) von Kaliumchlorid oder Chlorammonium geschieht, das Chlor abdissoziiren. Diese Vorgänge sind im Einzelnen allerdings überall noch nicht genau bekannt. Dennoch dürfte sich aus verschiedenen Gründen die Hydratisirung des Diazobenzolchlorids etwa folgendermaassen darstellen lassen:



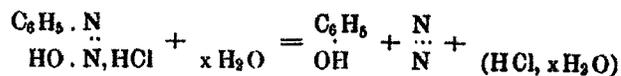
wodurch nur ausgedrückt werden soll, dass wässriges Diazobenzolchlorid in demselben Sinne, in welchem man (ungenau) von »salzsaurem Hydroxylamin« spricht, als »salzsaures Syndiazobenzolhydrat« erscheint und reagirt.

Man ersieht daraus auch, dass durch weitere Umwandlung eventuell auch die dem Blomstrand'schen Chlorid entsprechenden Ionen  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \ddot{\text{N}} -$  und  $\text{Cl}$  gebildet werden könnten. Nur scheint mir

zu der letzteren Annahme keine Veranlassung vorzuliegen. Im Gegentheil lassen sich sowohl die typischen Zersetzungen, als auch die typischen Umsetzungen wässriger Diazochloridlösungen gerade nur durch ihre Auffassung als Lösung von »salzsaurem Syndiazobenzolhydrat« befriedigend erklären.

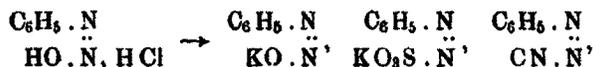
Von diesen typischen Zersetzungen sei der Kürze halber als einziges Beispiel nur die Selbstzersetzung beim Kochen mit Wasser angeführt:

Es entsteht ganz vorwiegend Phenol deshalb, weil nicht das Diazobenzolchlorid als solches, sondern Syndiazobenzolhydrat intramolecular zerfällt:



Wenn in concentrirt salzsaurer Lösung, oder bei Anwesenheit von Kupferchlorür Chlorbenzol gebildet wird, so dürfte dasselbe aus den in diesen Lösungen vorhandenen (nicht hydratisirten bzw. ionisirten) Molekülen des Diazobenzolchlorids als solchen entstanden sein. Dass auch die übrigen Zersetzungen, z. B. die mit Alkohol analog, nämlich durch Bildung und intramolecularen Zerfall der echten Syndiazöäther, und dadurch besser als bisher erklärt werden, braucht nicht ausgeführt zu werden. Dasselbe gilt für die typischen Diazo-Umsetzungen, bei denen wässriges Diazobenzolchlorid ebenfalls ganz anders als Tetrazoliumchlorid reagirt. Hierbei entstehen in allen Fällen, in denen überhaupt Isomere beobachtet worden sind, stets primär die Syndiazokörper (Diazobenzolkalium, Diazosulfonsäuren,

Diazocyanide); und zwar bei Gegenwart von Alkali, Alkalicarbonat oder Alkalicyanid, also von Stoffen, welche Salzsäure entziehen und dadurch das »salzsaure Syndiazobenzolhydrat« folgendermaassen verwandeln:



wobei die Bildung der Diazosulfonsäuren durch Verwandlung der Gruppe N.OH in N.SO<sub>3</sub>K zudem noch an die analoge Verwandlung von Hydroxylamin, H<sub>2</sub>N.OH, in Amidosulfonsäure, H<sub>2</sub>N.SO<sub>3</sub>H, erinnert.

Erst secundär, durch sterische Umlagerung, entstehen aus den primären, labilen Isomeren die stabilen Antidiazohydrate, Sulfonsäuren, Cyanide. Da diese Umlagerung in vielen Fällen (z. B. bei den Cyaniden und Sulfonsäuren) ausserordentlich leicht und nahezu spontan vor sich geht, so dürfte wohl auch der Bildung der bisher nur in einer einzigen Form bekannten, wahrscheinlich der Antireihe zugehörenden Diazokörper aus Diazochloriden die Entstehung eines sich spontan umlagernden Isomeren der Synreihe vorangehen.

Durch diese Anschauungen über die Natur und Reactionen der Diazochloride wird meine von jeher geäusserte Ansicht über die Configuration der (festen) Diazochloride völlig aufrecht erhalten. Es wird aber dadurch auch die nach Bamberger angeblich sterisch nicht erklärbare Thatsache von der metallähnlichen Function vieler Syndiazoverbindungen gegenüber der mehr metalloïdischen der isomeren Antidiazoverbindungen erklärt. Nicht der Syndiazocomplex an

sich ist stark elektropositiv, d. i. nicht das Hydrat  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \ddot{\text{N}} \\ \text{HO} \cdot \ddot{\text{N}} \end{array}$  verhält sich

wie eine ammoniumähnliche Base, ebenso wenig wie dies beim Hydroxylamin HO.NH<sub>2</sub> an sich der Fall ist. Wohl aber bilden Diazokörper, und zwar Syndiazokörper besonders leicht Additionsproducte, und führen so zu Salzsäure-Verbindungen, in denen, wie im Oxiammoniumchlorid, metallähnlich fangirende Diazo-Ammoniumbasen anzunehmen sind.

Hrn. Dr. C. Philipp statue ich für seine mir bei der experimentellen Untersuchung gewährte Unterstützung meinen besten Dank ab.

146. L. Knorr: Bemerkungen zu den Abhandlungen von E. Buchner<sup>1)</sup>: »Ueber am Kohlenstoff phenylirte Pyrazole« und von R. v. Rothenburg<sup>2)</sup>: »Isomeriefälle in der Pyrazolreihe.«  
[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingeg. am 25. März.)

*Die Constitution der Phenylpyrazole.*

Durch Condensation des Diazoessigesters mit Zimmtester oder  $\alpha$ -Bromzimmtester oder Phenylpropiolester erhielt Buchner gemeinschaftlich mit Dessauer<sup>3)</sup> und Fritsch<sup>4)</sup> Dicarbonsäureester zweier Phenylpyrazole.

Obwohl diese Synthesen, wie Buchner selbst zugesteht, keinerlei Aufschluss über die Stellung der Substituenten geben, glaubte er auf Grund des Verhaltens der Phenylpyrazoldicarbonsäuren bei der Resorcinschmelze die Base vom Schmp. 228° als (5)-Phenylpyrazol, die niedrig schmelzende Base vom Schmp. 78° als (4)-Phenylpyrazol bezeichnen zu müssen.

Das Phenylpyrazol vom Schmp. 78° ist später in meinem Laboratorium nach meiner bekannten älteren Methode zur Synthese von Pyrazolderivaten aus verschiedenen Ausgangsmaterialien dargestellt worden.

Hr. Sjollem<sup>5)</sup> erhielt es aus Benzoylacetessigester und Benzoylacetone, Hr. Wenglein<sup>6)</sup> aus Benzoylbrenztraubensäure sowie aus Benzoylaldehyd.

Diese Synthesen lassen keinen Zweifel, dass das niedrig schmelzende Phenylpyrazol (3)- resp. (5)-Phenylpyrazol ist. Buchner erkennt dies an mit den Worten:

*»meine frühere Annahme, der Körper sei (4)-Phenylpyrazol, ist als irrig erwiesen.«*

Diesem Zugeständnisse schickt Buchner eine Erörterung über das Verhalten verschiedener Dicarbonsäuren der Pyrazol- und Pyridinreihe bei der Resorcinschmelze voraus.

Da diese Ausführungen Buchner's lediglich den Zweck haben, seine frühere irrige Schlussfolgerung bezüglich der Constitution der Phenylpyrazoldicarbonsäure vom Schmp. 235° zu entschuldigen und deutlich zeigen, wie gewagt es ist, aus dem Ergebnisse der Resorcinschmelze Schlüsse auf die Stellung der Carboxylgruppen zu ziehen, so hätte ich keine Veranlassung auf diesen Abschnitt von Buchner's Ausführungen einzugehen, wenn er nicht v. Rothenburg zu der folgenden kritischen Bemerkung<sup>7)</sup> Veranlassung gegeben hätte:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3247.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 51, 157.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 258.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 256.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 279, 248.

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 279, 253.

<sup>7)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 51, 159.

»Mit Recht hat Buchner darauf hingewiesen, dass eine bei zu hoher Temperatur ausgeführte Resorcinschmelze kein Beweis für Vorliegen einer *o*-Diacarbonsäure ist; denn schon Resorcin allein giebt, längere Zeit erhitzt, bei Verwendung genügend hoher Temperatur oder gar bei Gegenwart eines Condensationsmittels stark fluorescirende Schmelzen; dies hat Knorr vollständig übersehen.«

Wie Hr. v. Rothenburg diese belehrenden Worte an meine Adresse richten kann, ist mir absolut unverständlich.

Er scheint »vollständig übersehen« zu haben, dass die Phenylpyrazoldiacarbonsäure (Schmp. 235°), bei deren Resorcinschmelze Sjollema ein positives Resultat erhielt, thatsächlich eine Orthodiacarbonsäure ist, dass ferner nicht ich, sondern Buchner durch Schlussfolgerungen, welche sich auf das Ergebniss von Resorcinschmelzen stützten, zu einer irrtümlichen Constitutionsauffassung gekommen war.

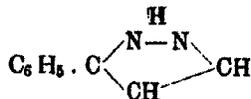
Sjollema und ich bedurften für unseren Constitutionsbeweis des Ergebnisses der Resorcinschmelze nicht und haben es auch thatsächlich nicht als Stütze für unsere Constitutionsauffassung verwerthet. Hr. Sjollema schreibt<sup>1)</sup>:

»Diese (Buchner's) Annahme ist unhaltbar. Der Phenylrest im Phenylpyrazol vom Schmp. 78° kann nach meiner Darstellungsmethode nur in der Stellung 3 oder 5 stehen.«

Wie steht es nun weiter mit dem Phenylpyrazol vom Schmp. 228°, das Buchner seiner Zeit auf Grund des positiven Resultates einer Resorcinschmelze als (5)-Phenylpyrazol angesprochen hat.

Hr. Sjollema schrieb diesbezüglich<sup>2)</sup>:

»Bei der Identität des 3- und 5-Methylpyrazols ist es überaus wahrscheinlich, dass es auch keine isomeren 3- und 5-Phenylpyrazole giebt, so dass dem Phenylpyrazol (Schmp. 78°) die Oscillationsformel



zukommen wird.

Die von Buchner und Dessauer<sup>3)</sup> als 5-Phenylpyrazol angesprochene Verbindung vom Schmp. 228° wird dementsprechend jetzt als 4-Phenylpyrazol zu registriren sein.«

Dieser Auffassung widersprechen Buchner und v. Rothenburg auf das Bestimmteste.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 253.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 279, 254.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 258.

Buchner schreibt S. 3249 seiner Abhandlung:

»Dem steht jedoch das positive Ergebniss der Resorcinschmelze bei 150°, angestellt mit der zugehörigen Dicarbonsäure (diese Berichte 26, 260) und ferner die Synthese mittels Hydrazinhydrat (v. Rothenburg diese Berichte 27, 789) gebieterisch entgegen; auch diese Base kann nur 3- oder 5-Phenylpyrazol sein.«

Dazu äussert sich v. Rothenburg S. 159 seiner Abhandlung:

»Buchner's Resorcinschmelze bei angemessen niedriger Temperatur und meine Hydrazinhydratsynthese verlangen gebieterisch, das Phenylpyrazol 228° als (3)- oder (5)-Phenylpyrazol aufzufassen. Wenn Hr. Knorr Buchner's und meine Angaben nicht als aus der Luft gegriffen betrachten will, so muss er zugeben, dass Phenylpyrazol 228° nicht (4)-Phenylpyrazol sein kann.«

Was zunächst das erste Argument, das positive Ergebniss der Resorcinschmelze, betrifft, so erkläre ich ausdrücklich, dass es mir nie in den Sinn kommen konnte, die Angabe eines so zuverlässigen Beobachters wie E. Buchner als »aus der Luft gegriffen« zu betrachten. Ich habe aber auch die diesbezügliche Angabe keineswegs übersehen, wie Buchner glaubt.

Doch bin ich entgegen Buchner der Ansicht, dass auf diese Probe, auch wenn sie vorsichtig und bei niedriger Temperatur angestellt wird, kein zuverlässiger Constitutionsbeweis gegründet werden kann. Die Ausführungen Buchner's und v. Rothenburg's sind nur geeignet, mich in dieser Meinung zu befestigen.

Die Beobachtung Buchner's lässt sich aber um so weniger für einen Constitutionsbeweis verwerthen, als bei aufmerksamer Lectüre seiner Abhandlungen<sup>1)</sup> ersichtlich wird, dass die beiden Substanzproben, welche beide bei 243° schmolzen und bei der Resorcinschmelze verschiedene Resultate ergaben, sich später als identisch herausgestellt haben.

Buchner schreibt, diese Berichte 26, 260:

*5-Phenylpyrazol-3,4-dicarbonsäure.*

»Dieselbe, mehrmals aus Aether umkrystallisirt, bleibt immer noch gelblich gefärbt. Ist gegen Permanganat bei Gegenwart von Soda beständig. Schmilzt bei 243° unter Zersetzung, nachdem schon vorher die Farbe beträchtlich dunkler geworden. Giebt mit Resorcin 20 Minuten auf 110°<sup>2)</sup> erhitzt, nach Aufnehmen in Alkohol und Zusatz von Ammoniak eine röthlich-gelbe, prachtvoll grün fluorescirende Lösung.«

Ferner diese Berichte 26, 257:

»4-Phenylpyrazoldicarbonsäure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadelchen . . . schmilzt unter Zersetzung bei etwa 243° . . . giebt keine Fluoresceïnreaction.«

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3247; Anmerkung.

<sup>2)</sup> Später, (diese Berichte 27, 3248; Anmerkung) als Druckfehler corrigirt zu 150°.

Endlich diese Berichte 27, 3247, Anmerkung:

»Diese anfangs übersehene Thatsache (dass aus Diazoessigester und Phenylpropiolester beide isomeren Dicarbonsäureester neben einander entstehen) hat eine unrichtige Schmelzpunktangabe für die Dicarbonsäure veranlasst, welche Phenylpyrazol, Schmp. 78°, liefert. Sie schmilzt bei 235° unter Zersetzung, wie Knorr und Sjollema, *Annal. d. Chem.* 279, 253, angeben und wie auch wir anfänglich fanden (s. M. Fritsch, *Dissertation*, München 1892, S. 36). Bei späteren Darstellungen stieg der Schmelzpunkt bei öfterem Umkrystallisiren auf 243°; wir hielten diesen für den richtigen, hatten aber offenbar die andere Säure, welche Phenylpyrazol, Schmp. 228°, liefert und die den Zersetzungspunkt 243° besitzt, isolirt.«

Falls Buchner für die Resorcinschmelze die reinsten, mehrfach umkrystallisirten Substanzproben verwandte, woran doch kaum zu zweifeln ist, da er so wichtige Folgerungen aus dem Resultate der Schmelzen ableitete, so hat er also die beiden Schmelzen, von denen die eine ein positives, die andere ein negatives Resultat ergab, zweifellos mit ein und derselben Säure vom Zersetzungspunkt 243° ausgeführt.

Ich glaube demnach, dass das Resultat von Buchner's Schmelzen gewiss nicht »gebieterrisch verlangt«, das Phenylpyrazol 228° als 3 oder 5-Phenylpyrazol aufzufassen, wie es in Uebereinstimmung mit Buchner Hr. v. Rothenburg glaubt, dessen Aufmerksamkeit dieser Widerspruch in den eben citirten Sätzen Buchner's offenbar entgegen ist, obschon er Buchner's Anmerkung in seiner Abhandlung citirt.

Anscheinend gewichtiger ist das zweite Argument, welches meine Gegner gegen meine Auffassung der Base vom Schmelzpunkt 228° als 4-Phenylpyrazol ins Treffen führen, nämlich die Angabe v. Rothenburg's<sup>1)</sup>, dass Benzoylaldehyd mit Hydrazinhydrat das Phenylpyrazol vom Schmelzpunkt 228° liefert.

Es ist klar, dass diese Synthese nur zu einem 3- oder 5-Phenylpyrazol führen kann.

Diese Angabe v. Rothenburg's ist falsch, wie ich zu meinem Bedauern wiederholt constatiren muss.

Mehrfache unter den verschiedensten Bedingungen angestellte Versuche, die ich theils mit Hrn. L. Wenglein, theils mit meinem Assistenten Hrn. Dr. Rabe mit peinlichster Sorgfalt ausgeführt habe, ergaben übereinstimmend, dass bei der Condensation von Benzoylaldehyd mit Hydrazinhydrat nur das Phenylpyrazol, Schmp. 78°, entsteht und leicht in einer Ausbeute von 90 pCt. der Theorie isolirt werden kann. Das Phenylpyrazol, Schmp. 228°, konnte in keinem Falle gefasst werden, auch als die Condensation nach dem von Hrn. v. Rothenburg angewandten umständlichen Verfahren, das er neuerdings<sup>2)</sup> etwas ausführlicher beschrieben hat, ausgeführt wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 788.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 51, 158.

Ich habe die irrthümliche Angabe v. Rothenburg's in den Annalen 279, 254 bereits beiläufig in einer Anmerkung berichtigt durch die Angabe:

*»dass durch Condensation von Benzoylaldehyd mit Hydrazinhydrat ausschliesslich das Phenylpyrazol vom Schmp. 78° erhalten werden kann.«*

Es ist nicht meine, sondern Buchner's und v. Rothenburg's Schuld, dass ich auf diese peinliche Richtigstellung nochmals mit Nachdruck hinweisen muss.

Trotz dieser Berichtigung äussert Buchner<sup>1)</sup>, v. Rothenburg's Synthese stehe meiner Auffassung der Base vom Schmp. 228° *»gebietertisch entgegen«*. Er citirt mich ungenau, wenn er schreibt<sup>2)</sup>:

*»Auf demselben Wege haben Knorr und Wenglein auch«* (ich schrieb ausschliesslich) *»die Base vom Schmp. 78° erhalten; beide Reihen von Isomeren entstehen also hier ebenso wie mittels Phenylpropyl-ester neben einander.«*

Ich bedaure es lebhaft, dass Buchner nicht durch eigene Versuche v. Rothenburg's und meine widersprechenden Angaben kontrollirte, bevor er neuordings die bereits widerlegte Angabe v. Rothenburg's als Beweismaterial ins Treffen führte. Es wäre uns dann wohl jede Discussion erspart geblieben.

Noch mehr muss ich es bedauern, dass Hr. v. Rothenburg mit so erstaunlichem Selbstbewusstsein<sup>3)</sup> seine unrichtige Angabe aufrecht erhält, ohne es für nöthig zu halten, seinen früheren in flüchtigster Weise angestellten Versuch auf meine Berichtigung hin zu wiederholen.

Durch dieses unvorsichtige und seltsame Vorgehen bin ich in die peinliche Lage versetzt, die Arbeitsweise v. Rothenburg's, welche in dem Pyrazolgebiete eine erhebliche Verwirrung anzurichten droht, im Folgenden bei der Mittheilung des experimentellen Materials näher zu charakterisiren.

Es zeigt sich also bei näherer Betrachtung, dass die von Buchner und v. Rothenburg angeführten *»gebietertischen«* Beweise in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3249.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3249 (Anmerk.)

<sup>3)</sup> Man vergleiche z. B. S. 159: *»Buchner's Resorcinschmelze . . . und meine Hydrazinhydratsynthese verlangen gebietertisch . . . «*

und: *»Wenn Hr. Knorr Buchner's und meine Angaben nicht als aus der Luft gegriffen betrachten will, so muss er zugeben, dass das Phenylpyrazol 228° nicht 4-Phenylpyrazol sein kann«,*

ferner S. 153: *»dass beide Phenylpyrazole . . . aus Benzoylaldehyd erhalten werden können, stimmt zwar nicht mit Knorr's Theorie des Pyrazolkerns, ist jedoch . . . nicht auffällig«* u. s. f.

Wirklichkeit nicht existieren, dass somit meiner Auffassung der Base vom Schmp. 228° als (4)-Phenylpyrazol durchaus nichts im Wege steht.

Die Gründe, die mich seiner Zeit zu dieser Auffassung führten, sind: 1) Die Identität des (3)- und (5)-Methylpyrazols, welche auch die Existenz isomerer (3)- und (5)-Phenylpyrazole unwahrscheinlich macht<sup>1)</sup>. 2) Der hohe Schmelzpunkt und die sonstigen physikalischen Eigenschaften der fraglichen Base, welche nur durch die Annahme, dass die Verbindung symmetrisch gebaut sei, verständlich werden.

Nach meinen Erfahrungen besitzen nämlich ganz allgemein die symmetrisch gebauten Pyrazole höhere Schmelzpunkt als die unsymmetrisch gebauten.

Es wird dies aus folgender Zusammenstellung ohne weiteres ersichtlich:

(Siehe Tabelle Seite 694.)

Die endgiltige Entscheidung dieser Frage konnte natürlich nur durch einen unwiderleglichen Constitutionsbeweis der fraglichen Base oder der daraus von Buchner<sup>2)</sup> neuerdings gewonnenen Pyrazolmonocarbonsäure vom Zersetzungspunkt 275° herbeigeführt werden.

Meines Erachtens liefert die Zusammengehörigkeit dieser beiden Pyrazolderivate bereits den zu erbringenden Constitutionsbeweis.

Buchner und Fritsch haben diese Säure vom Zersetzungspunkt 275° früher<sup>3)</sup> aus guten Gründen als Pyrazol-(4)-carbonsäure angesprochen. Es wäre logisch gewesen, dementsprechend das fragliche Pyrazol jetzt als (4)-Phenylpyrazol zu bezeichnen, da es oxydirt diese Pyrazol-(4)-carbonsäure giebt. Buchner zieht diese Schlussfolgerung nicht. Irreführt durch v. Rothenburg's falsche Angabe glaubt er

<sup>1)</sup> Buchner betrachtet diese Annahme (S. 3250) als: *»unvereinbar mit den sonstigen theoretischen Anschauungen, da zwischen dem sauren Phenyl und der basischen Imidogruppe«* (die übrigens auch saure Eigenschaften hat) *»Anziehung bestehen muss.«*

Unter den *»sonstigen theoretischen Anschauungen«* dürften doch wohl nur Buchner's persönliche, und nicht etwa allgemein anerkannte Anschauungen zu verstehen sein.

Einsteilen hat sich nur v. Rothenburg als Anhänger dieser Theorie zu erkennen gegeben in den Sätzen (S. 158): *»Neuerdings hat Buchner den Ansichten Knorr's widersprochen und dargethan, dass weder dessen theoretische Ausführungen noch deren experimentelle Belege in allen Punkten stichhaltig sind.«*

ferner S. 159: *»denn es ist ersichtlich, dass Methyl- und Phenylgruppe einen weit verschiedenen Einfluss ausüben.«*

Wie vollkommen unberechtigt der erste Satz v. Rothenburg's ist, wird im Folgenden experimentell bewiesen werden.

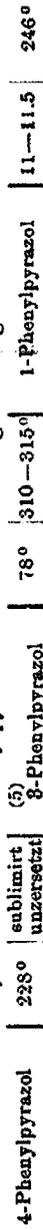
Ob Buchner's oder meine theoretischen Anschauungen richtig sind, das wird die Zukunft lehren.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3249.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 273, 253.

Symmetrisch gebaute Pyrazole:		Unsymmetrisch gebaute Pyrazole:			
		am N nicht substituierte Pyrazole:		am N substituierte Pyrazole:	
	Schmp.	Sdp.	Schmp.	Sdp.	Schmp.
Pyrazol	70°	185°			
4-Methylpyrazol	noch nicht bekannt		flüssig	204°	1-Methylpyrazol
3, 5-Dimethylpyrazol	107°	220°	(4, 5) 3, 4-Dimethylpyrazol	57—59°	1, 3- oder 1, 5-Dimethylpyrazol
3, 4, 5-Trimethylpyrazol <sup>1)</sup>	138°	232—233°			1, 3, 5-Trimethylpyrazol
3, 4, 4, 5-Tetramethylpyrazol <sup>1)</sup>	50—55°	242—243°			1, 3, 4, 5-Tetramethylpyrazol
3, 5-Diphenylpyrazol	200°	347° bei 155 mm Druck			1, 3-Diphenylpyrazol
					1, 5-Diphenylpyrazol

Mit den Gesetzmäßigkeiten, welche sich in dieser Uebersicht aussprechen, steht meine Auffassung der hochschmelzenden Base als symmetrisches 4-Phenylpyrazol im besten Einklang. Es ergibt sich die Reihe:



Diese Erwägungen berechtigten mich, die Base vom Schmp. 228° vorläufig als 4-Phenylpyrazol zu registrieren.

<sup>1)</sup> Dieses Pyrazolderivat lässt sich, wie an anderer Stelle gezeigt werden soll, in das isomere 1, 3, 4, 5-Tetramethylpyrazol umwandeln.

jetzt das Carboxyl dieser Säure der Iminogruppe benachbart annehmen zu sollen und erfindet eine künstliche Theorie<sup>1)</sup>, die zu den bekannten Erfahrungen über das Verhalten der Pyrazol- und Pyridin-carbonsäuren im Widerspruch steht, um seine veränderte Ansicht glaubwürdig zu machen.

Ich habe mich bereits vor längerer Zeit bemüht, die Streitfrage durch eine durchsichtige Synthese des (4)-Phenylpyrazols zu entscheiden.

Hr. Wenglein liess auf meine Veranlassung hin Oxalester nach Claisen's Methode auf Benzylmethylketon einwirken. Wir hofften die Phenylpentandionsäure,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ , und daraus die 4-Phenyl-3, 5-methylpyrazolcarbonsäure zu gewinnen. Aus dieser müssten sich leicht die 4-Phenylpyrazol-3, 5-dicarbonsäure und das 4-Phenylpyrazol ableiten lassen. Die Reaction verlief jedoch in anderem Sinne.

Oxalester und Benzylmethylketon condensiren sich zu dem Ester der isomeren Phenylpentandionsäure,  $\text{COOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$  welche mit Hydrazinhydrat die 3, 5-Benzylpyrazolcarbonsäure liefert, die weiter bei der Oxydation in 3, 5-Benzoylpyrazolcarbonsäure verwandelt wird.

Auf Buchner's Polemik hin suchte ich das gewünschte Ziel auf anderem Wege zu erreichen.

Die Nitrogruppe in Buchner's Nitropyrazol steht, wie ich früher<sup>2)</sup> nachweisen konnte, in der 4. Stellung des Pyrazolkerns. Die Nitropyrazole<sup>3)</sup> aber lassen sich, wie ich an dem Beispiel des (4)-Nitro-(1, 3, 5)-trimethylpyrazols zeigen werde, zu Aminbasen von aromatischem Charakter reduciren, welche relativ beständige Diazoverbindungen liefern, die unter gewissen Bedingungen die bekannten Diazoreactionen erleiden können.

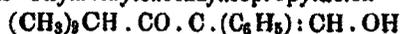
Auf diesem Wege konnte ich in der That vom (4)-Nitropyrazol nach den bekannten Methoden durch das Amidopyrazol, Diazopyrazol und Pyrazolnitril bis zur Pyrazol-(4)-carbonsäure gelangen. Alle diese Producte erwiesen sich indessen seltsamerweise als stark chlorhaltig und konnten zunächst nicht von den begleitenden Chlorsubstitutionskörpern getrennt werden, so dass sich ein Vergleich der gewonnenen Säure mit Buchner's Pyrazolcarbonsäure vom Zersetzungspunkt 275<sup>o</sup> einstweilen nicht durchführen liess.

Schliesslich führte mich in den letzten Tagen erst folgender Weg zum Ziele:

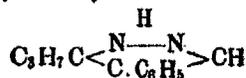
<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3248. Anmerk.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 279, 228.

<sup>3)</sup> Man vergleiche Ann. d. Chem. 279, 228, Anmerk. und die nachfolgende Mittheilung: »Ueber den aromatischen Charakter des Pyrazols«.

Durch Condensation von Ameisensäureester mit Isopropylbenzylketon wurde das Oxymethylenbenzylisopropylketon



und aus diesem mit Hydrazinhydrat das 4-Phenyl-3-isopropylpyrazol<sup>(6)</sup>



gewonnen. Durch Oxydation liess sich daraus die 4-Phenylpyrazol-3-carbonsäure<sup>(6)</sup> und aus dieser das 4-Phenylpyrazol darstellen.

Dieses Pyrazol ist mit Buchner's Phenylpyrazol, Schmp. 228°, identisch, und es ist damit jeder Zweifel an der Richtigkeit meiner früheren Annahme endgültig beseitigt.

Das hier skizzierte experimentelle Material ist in den folgenden Mittheilungen enthalten.

#### 147. Ludwig Knorr: Ueber die Condensation von Benzoylaldehyd mit Hydrazin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 25. März.)

Die Condensation äquivalenter Mengen von Benzoylaldehyd und Hydrazin führt, wie ich schon in der vorhergehenden Mittheilung kurz dargelegt habe, ausschliesslich zu dem<sup>(6)</sup> 3-Phenylpyrazol vom Schmp. 78°.

Ich habe mit Hrn. Wenglein sowohl Hydrazinhydrat auf die ätherische Lösung des Aldehyds, als auch das Natriumsalz des letzteren auf Hydrazinsulfat und Aetznatron in wässriger Lösung einwirken lassen.

Bei unseren mehrmals wiederholten Versuchen erhielten wir stets in fast quantitativer Ausbeute das Phenylpyrazol vom Schmp. 78°, niemals aber eine Spur eines hochschmelzenden Isomeren.

Auch als ich den Versuch nach den Angaben v. Rothenburg's<sup>1)</sup> wiederholte, ergab sich das gleiche Resultat.

##### 1. Condensation der Componenten in ätherischer Lösung.

Zur ätherischen Lösung des Benzoylaldehyds<sup>2)</sup> wird die äquivalente Menge Hydrazinhydrat allmählich unter lebhaftem Durch-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 51, 158 und diese Berichte 27, 789.

<sup>2)</sup> Das nach Claisen's Angaben wiederholt dargestellte Natriumsalz enthielt nach den Ergebnissen der Analyse einmal ca. 30 pCt., ein anderes Mal nur ca. 15 pCt. Verunreinigungen.

schütteln zugefügt. Die Reaction ist beendet, wenn eine Probe der Aetherlösung sich mit Alkohol und einer Spur Eisenchlorid versetzt nicht mehr roth färbt.

Die jetzt gelbroth gefärbte ätherische Lösung hinterlässt nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat das Phenylpyrazol als dickes, bald krystallinisch erstarrendes Oel.

Dasselbe siedet bei 310—315° (Fad. bis 130° i. D.), erstarrt in der Vorlage sofort zu einem Krystallkuchen und zeigt gepresst oder aus kochendem Wasser umkrystallisirt den Schmp. 78°.

Ausbeute ca. 90 pCt.

### 2. Condensation des Natriumbenzoylaldehyds mit Hydrazinsulfat und Natronlauge.

In die wässrige Lösung von 10 Theilen Natriumbenzoylaldehyd (70 procentig) werden 12 Teile Natronlauge (1:5) und dann 8 Theile feingepulvertes Hydrazinsulfat eingetragen.

Die Lösung färbt sich unter Erwärmung dunkel gelbroth und scheidet das Phenylpyrazol als dickes rothes Oel ab. Nach kurzem Erwärmen der Reactionsmasse wird die Base zweckmässig durch Aufnehmen in Aether gesammelt und wie oben angegeben durch Destillation oder Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die Ausbeute bei diesem Verfahren ist die gleiche wie bei der ersten Methode.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9N_3$ .

Procente: N 19.4

Gef. » » 19.39

### 3. Wiederholung des Versuches<sup>1)</sup> nach den Angaben v. Rothenburg's<sup>2)</sup>.

Der aus 23 Theilen Natriumsalz (85 procentig) gewonnene Benzoylaldehyd wurde in 50 ccm Alkohol gelöst und dazu Hydrazinhydrat gefügt, bis das Ende der Condensation durch das Ausbleiben der Eisenchloridreaction erkennbar war.

Es wurden ca. 5 g Hydrazinhydrat vom Sdp. 119° verbraucht, die Temperatur der Lösung stieg von 20 auf 41°.

Die alkoholische Lösung wurde in 200 ccm Wasser gegossen und die harzige Ausscheidung in ca. 150 ccm Benzol aufgenommen.

Die gelbrothe Benzollösung wurde dann mit 200 ccm 20 procentiger Salzsäure ausgeschüttelt. Es schied sich etwas gelbrothes Harz an den Wänden des Scheidetrichters ab.

Ein Theil der filtrirten Lösung wurde auf das Platinsalz verarbeitet.

v. Rothenburg fand in diesem Salze 27.6 pCt. Platin und schreibt, es zeige »alle von Buchner« für das Salz des hochschmelzenden Phenylpyrazols »angegebenen Eigenschaften«.

<sup>1)</sup> Hrn. Dr. Rabe, welcher mich bei Ausführung dieses Versuches aufs Beste unterstützte, sage ich herzlichen Dank.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 789; Journ. f. prakt. Chem. 51, 153.

Diese Angabe ist unrichtig.

Das von mir gewonnene Präparat (orangefarbene Blättchen) zeigt das charakteristische Verhalten des Chloroplatinats vom Phenylpyrazol Schmp. 78°.

Es zersetzt sich gleichzeitig mit einem Präparate Sjollemas unter heftiger Salzsäureabgabe bei 193°, wird dann ebenso wie das Vergleichspräparat wieder fest, um endlich neuerdings erhitzt, bei 218—221° zu schmelzen.

Das Chloroplatinat der isomeren Base, welches v. Rothenburg erhalten haben will, schmilzt nach Buchner's Angabe erst bei 287° unter Zersetzung.

Aus dem übrigen Teile der salzsauren Lösung wurde erst mit Natronlauge, schliesslich mit Soda die Base fractionirt gefällt.

Alle Fractionen waren vollkommen frei von hochschmelzender Substanz, sie erwiesen sich durch Siedepunkt und Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als das 3-Phenylpyrazol vom Schmp. 78°.

Alle Versuche, durch Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln die von v. Rothenburg geschilderten Krystalle vom Schmp. 228°, deren Menge nach seiner neueren Mittheilung 10 pCt. der Theorie betragen sollen, zu fassen, waren vollkommen erfolglos.

Die Ausbeute an Phenylpyrazol ist nach diesem umständlichen Verfahren natürlich schlechter als nach den oben geschilderten Methoden.

Hr. L. Wenglein hat das bei den wiederholten Versuchen gewonnene Material zu einer genaueren Untersuchung der Base verworther.

Es wurden von ihm folgende Verbindungen dargestellt:

das 3-Phenylpyrazolpikrat Schmp. 170—171°.  
 der Phenylpyrazolharnstoff  $C_9H_7N_3 \cdot (1) CO \cdot NH_2$ . Aus Alkohol feine Spiesse vom Schmp. 137—139°.

das 4-Bromphenylpyrazol  $C_9H_7N_2 Br$  Schmp. 116—117°.

das Mononitrophenylpyrazol Schmp. 192—193°.

das 1-Methylphenylpyrazol Sdp. 280—281°.

das Pikrat dieser Base Schmp. 130—132°.

das Chloroplatinat des 1-Methylphenylpyrazols  $(C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot 2 aq.$  Blättchen vom Zersetzungsp. 190°.

das Jodmethylat des 1-Methylphenylpyrazols  $C_9H_7N_2 \cdot CH_3 \cdot J \cdot CH_3$  Schmp. 156—157°.

das Chloroplatinat des entsprechenden Chlormethylates  $(C_9H_7N_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3 Cl)_2 PtCl_4$ . Orangefarbene Prismen, Zersetzungspunkt 224°.

Bezüglich der analytischen Belege und experimentellen Details sei hier auf die Dissertation von Ludwig Wenglein, Jena 1895, verwiesen.

148. Ludwig Knorr: Ueber eine Bildungsweise des  
4-Phenylpyrazols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 25. März.)

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des 4-Phenylpyrazols diente das Isopropylbenzylketon. Das von mir benutzte, von Hrn. Dr. P. Löffler dargestellte Präparat sott zwischen 236 — 240° und zeigte einen angenehmen fruchtartigen Geruch.

Das Keton giebt die von Claisen <sup>1)</sup> angegebene, für Verbindungen mit der Atomgruppierung  $\cdot\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$  charakteristische Reaction in ausgezeichneter Weise.

Oxymethylenbenzylisopropylketon,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{OH}$   
 $\text{C}_6\text{H}_5$ .

Zu einer Lösung von 6 g Natrium in 150 ccm absoluten Alkohols wurden 40 g Isopropylbenzylketon und 20 g Ameisensäureäthylester auf ein Mal zugegeben.

Nach fünftägigem Stehen des Gemisches an einem kühlen Orte hatte sich nur wenig eines schlammigen Niederschlages abgeschieden.

Die Reaktionsmasse wurde mit 200 ccm Wasser versetzt und die Lösung zur Entfernung des Alkohols wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Die helle wässrige Lösung des Natriumsalzes schied mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert das Oxymethylenbenzylisopropylketon als farbloses Oel ab, welches in Aether aufgenommen und sofort mit Hydrazin condensirt wurde.

<sup>(5)</sup>  
4-Phenyl-3-isopropylpyrazol.

Die ätherische Lösung der Oxymethylenverbindung wurde mit Hydrazinhydrat geschüttelt, bis eine Probe mit Alkohol und einem Tropfen Eisenchlorid versetzt sich nicht mehr dunkelroth färbte. Es wurden circa 20 ccm Hydrazinhydrat verbraucht, um alles Keton in Pyrazol umzuwandeln.

Die über Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung hinterliess beim Verdampfen <sup>(5)</sup> 17.3 g 4-Phenyl-3-isopropylpyrazol als ein dickes Oel, das bald krystallinisch erstarrte.

Die Base geht bei 260 mm Druck bei 280° (uncorr.) als ein zähflüssiger Syrup über, der sehr langsam zu einer harten Krysalmasse erstarrt.

Aus viel heissem Wasser umkrystallisirt zeigt sie den Schmelzpunkt 99—100°.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 281, 308.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{14}N_2$ .

Procente: C 77.42, H 7.53, N 15.05.

Gef. » » 77.24, » 7.96<sup>1)</sup>, » 15.09.

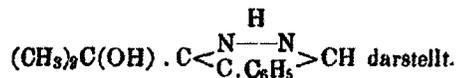
Das Hydrochlorat der Base ist in starker Salzsäure schwer löslich und zersetzt sich bei 214—215°.

<sup>(5)</sup>  
4-Phenylpyrazol-3-carbonsäure.

5 g des Phenylisopropylpyrazols wurden in 750 ccm kochenden Wassers mit etwas weniger als der berechneten Menge (20 g statt 26 g) Kaliumpermanganat unter beständigem Einleiten eines Kohlen säurestromes oxydirt.

Die vom Mangansuperoxyd abfiltrirte Lösung liess, auf 100 ccm eingeengt 0.7 g einer Substanz auskrystallisiren, die aus Wasser umkrystallisirt bei 129—130° schmilzt und nach dem Ergebnisse der Ana-

lyse das Carbinol des 4-Phenyl-3-isopropylpyrazols,



Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{14}N_2O$ .

Procente: C 71.29, H 6.93.

Gef. » » 71.07, » 7.09.

Die Mutterlauge des Carbinols liess angesäuert einen Niederschlag fallen, der aus 250 ccm kochenden Wassers und etwas Salzsäure umkrystallisirt wurde.

Es schied sich die 4-Phenylpyrazol-3-carbonsäure<sup>(5)</sup> (ca. 0.5 g) in glänzenden Blättchen ab, welche kein Krystallwasser enthalten und bei 253—254° unter Kohlensäureabgabe schmelzen.

Analyse der Säure: Ber. für  $C_{10}H_8N_2O_4$ .

Procente: N 14.89

Gef. » » 14.62.

Durch Eindampfen der Mutterlauge konnte eine zweite Krystallisation erhalten werden (0.3 g), welche sich als Gemenge der 4-Phenylpyrazolcarbonsäure mit Benzoësäure erwies.

Die Benzoësäure wurde durch Sublimation und Schmp. des Sublimates erkannt.

Dementsprechend war also bei einem Theil des Isopropylphenylpyrazols der Pyrazolkern verbrannt worden.

4-Phenylpyrazol.

0.2 g der 4-Phenylpyrazol-3-carbonsäure<sup>(5)</sup> wurden im Reagirglase durch Erhitzen auf 270° im Schwefelsäurebade zersetzt. Es trat leb-

<sup>1)</sup> Verbrennung wurde im Bajonettrohr ausgeführt.

hafte Kohlensäureentwicklung ein und die Zersetzung war nach wenigen Augenblicken beendet.

Das zurückbleibende 4-Phenylpyrazol sublimirte in schneeweissen Flocken nach dem kälteren Theile des Rohres.

Es zeigt vollkommene Uebereinstimmung mit dem Phenylpyrazol Schmp. 228° von Buchner.

Hr. E. Buchner war so freundlich, mir ein Pröbchen seines Präparates zum Vergleich zu schicken.

Beide Präparate schmolzen am gleichen Thermometer gleichzeitig bei 228° und erstarrten wieder gleichzeitig und plötzlich bei 212°. Sie krystallisiren beide aus verdünntem oder absolutem Alkohol in gleichen Formen, so dass an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist.

149. Ludwig Knorr: Weitere Bemerkungen zu den Abhandlungen von R. v. Rothenburg<sup>1)</sup> »Isomeriefälle in der Pyrazolreihe«<sup>2)</sup> und von C. Walker: »The condensations-products of aromatic hydrazides of acetoacetic ether«<sup>3)</sup>.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 25. März.)

In dem 2. Abschnitt<sup>4)</sup> seiner Abhandlung erklärt Hr. v. Rothenburg, die von Stolz vertheidigte Auffassung des Phenylpyrazolons vom Schmp. 118° als 1-Phenyl-5-pyrazolon »energisch bekämpfen« zu müssen, da dieselbe »gänzlich unhaltbar« sei.

Claisen und Haase haben inzwischen bereits durch ihre Synthese<sup>5)</sup> des fraglichen Phenylpyrazolons aus Aethoxymethylenmalonsäureester bewiesen, dass die Ansicht von Stolz die richtige ist.

Trotzdem ist es nothwendig, auch die Unrichtigkeit der theoretischen Betrachtungen v. Rothenburg's, durch welche er seine Ansicht zu begründen sucht, darzuthun, weil diese völlig unhaltbaren Behauptungen von dem Verfasser mit solch imponirender Bestimmtheit vorgetragen werden, dass sie zweifellos die grösste Verwirrung in das betreffende bereits völlig klargelegte Gebiet hereintragen würden, falls sie unwidersprochen blieben.

Walker beschrieb vor Kurzem in der oben citirten Abhandlung S. 436 eine Substanz vom Schmp. 68—68.5°, welche die Pyrazol-

<sup>1)</sup> Man vergleiche die drei vorhergehenden Mittheilungen.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 51, 157.

<sup>3)</sup> Americ. Chem. Journ. 16, 430 (1894) und diese Berichte 27, Ref. 794.

<sup>4)</sup> Zur Kenntniss der Antipyrynsynthese loc. cit. S. 159.

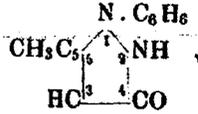
<sup>5)</sup> Diese Berichte 28, 35.

reaction zeigt und die er als das *1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol* ansieht. Er erhielt dieselbe aus dem Hydrazon des Acetessigesters durch Einwirkung von Acetylchlorid.

Durch Verseifung mit alkoholischem Kali konnte er aus dieser Verbindung leicht eine zweite vom Schmp. 196—198° darstellen, die er als *1-Phenyl-3-methyl-5-oxypyrazol* bezeichnet.

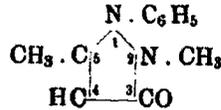
Auf diese experimentellen Angaben, deren Deutung sich von jedem mit der Pyrazolliteratur Vertrauten sofort als irrtümlich erkennen lässt, stützt sich Hr. v. Rothenburg bei seiner Beweisführung.

Da das vermeintliche *1-Phenyl-3-methyl-5-oxypyrazol* Walker's nicht mit dem technischen Pyrazolon <sup>1)</sup> Schmp. 127° übereinstimmt, so glaubt v. Rothenburg es als *1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon*,



(nach seiner Nomenclatur <sup>2)</sup> *2-Phenyl-3-methylisopyrazolon*, nach Lederer's Nomenclatur *1-Phenyl-5-methylisopyrazolon*) ansprechen zu müssen und zieht daraus die weitgehendsten Schlussfolgerungen:

Die aus dem Acetessigesterhydrazon durch Mineralsäuren neben dem technischen Pyrazolon entstehende Verbindung <sup>3)</sup> ist nach ihm *1-Phenyl-5-methyl-3-äthoxy-pyrazol*, das daraus durch Methylierung gewonnene Antipyrin <sup>4)</sup> das giftige »Pseudoantipyrin« (*1-Phenyl-2,5-dimethyl-3-pyrazolon*)



(nach v. Rothenburg's Nomenclatur *2-Phenyl-1,3-dimethylisopyrazolon*, nach Lederer's Nomenclatur »*Isoantipyrin*« oder *1-Phenyl 2,5-dimethylisopyrazolon*).

Die in den verschiedenen Patentschriften der Farbwerke Höchst enthaltenen entgegenstehenden, experimentell festgestellten Thatsachen

<sup>1)</sup> Das *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* werde ich in dieser und den folgenden Mittheilungen der Kürze halber als technisches Pyrazolon bezeichnen.

<sup>2)</sup> Auf die durch die Nomenclaturvorschläge des Hrn. v. Rothenburg angerichtete Verwirrung werde ich demnächst an anderem Orte zu sprechen kommen.

<sup>3)</sup> Freer, Journ. f. prakt. Chem. 45, 414; 47, 246. L. Knorr, Verhandl. d. Gesellsch. deutscher Naturforscher u. Aerzte, Sept. 1893, S. 114. D. R.-P. No. 72824.

<sup>4)</sup> D. R.-P. No. 72824.

werden von ihm als falsche Angaben charakterisirt, welche nur den Zweck haben sollen, eventuelle Umgehungen des ältesten Antipyrinpatentes zu verhindern.

Durch diesen Aufbau hypothetischer Behauptungen glaubt von Rothenburg<sup>1)</sup> den Beweis erbracht zu haben, dass

*»die von Hrn. Stolz und den Farbwerken Höchst ausgeführte Bearbeitung des Pyrazolengebietes also vom wissenschaftlichen Standpunkt durchaus nicht einwandfrei*

sei.

Betrachten wir uns diesen *wissenschaftlichen Standpunkt* von Rothenburg's etwas genauer:

Die Grundlage, auf der sich alle Schlussfolgerungen v. Rothenburg's aufbauen, nämlich die Annahme, dass die Verbindung Walker's vom Schmp. 196—198° das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon sei, ist falsch.

Dieser Irrthum v. Rothenburg's ist schwer zu entschuldigen, wenn man bedenkt, welche weitgehenden Schlüsse und schwere Vorwürfe er von diesem Ausgangspunkt ableitet.

Das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon ist bereits von Lederer<sup>2)</sup> vor längerer Zeit beschrieben worden. Es schmilzt bei 167° (bei 157° in einer labilen Form), ist also verschieden von Walker's Substanz Schmp. 196—198°.

Diese Substanz Schmp. 196—198° ist demnach weder das 3- noch das 5-Pyrazolon.

Ihre Muttersubstanz Schmp. 68° ist auch verschieden von dem 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol Schmp. 36°.

Die leichte Verseifbarkeit der Verbindung<sup>3)</sup> Schmp. 68° zu dem vom Zersetzungspunkt 196—198°, ferner die Entstehungsweise<sup>4)</sup> und

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 51, 163.    <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 45, 83.

<sup>3)</sup> Man vergleiche Walker a. a. O. S. 438:

*»When heated for 2—3 hours with one and-a-half times the calculated amount of alcoholic caustic potash, phenylmethyläthoxy-pyrazol is quantitatively saponified into 1-Phenyl-3-methyl-5-oxypyrazol.«*

Das wahre 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol, Schmp. 36°, verhält sich seiner Natur als Phenoläther entsprechend ganz anders: es bleibt mit überschüssigem alkoholischen Kali sogar 15 Stunden auf 150° erhitzt grösstentheils unverändert.

Als ich eine Probe dieser Substanz mit überschüssigem alkoholischen Kali 6 Stunden auf 180° erhitzte, war circa ein Fünftel noch unverseift, das Uebrige in technisches Pyrazolon verwandelt. Letzteres wurde durch Eisenchlorid in Pyrazolblau, durch Diazobenzolchlorid in das bei 156° schmelzende Hydrazon übergeführt und dadurch identificirt.

<sup>4)</sup> Es sei hierzu bemerkt, dass das Acetonphenylhydrazon mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid unter gewissen Bedingungen in ein öliges Product übergeht, welches die »Pyrazolreaction« zeigt, also vielleicht das 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol enthält.

alle die angegebenen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse, Pyrazolreaction u. s. w.) würden mich keinen Augenblick zweifeln lassen, dass die beiden Verbindungen Walker's identisch sind mit zwei von mir früher beschriebenen<sup>1)</sup> Substanzen, dem 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol-4-carbonsäureester, Schmp. 68—70°, und der zugehörigen Carbonsäure, Zersetzungspunkt 197°, falls dieser Annahme nicht die analytischen Belege Walker's zunächst gegenüber ständen<sup>2)</sup>.

Um diese analytischen Belege zu controlliren und eventuell zu widerlegen ist es nöthig, Walker's Versuch zu wiederholen. Es soll das im kommenden Sommersemester geschehen.

Da somit die Grundlage für v. Rothenburg's Schlussfolgerungen unrichtig ist, so sind diese selbst natürlich werthlos.

Ich möchte trotzdem nicht versäumen, ausdrücklich zu betonen, dass alle v. Rothenburg verdächtigten Angaben über die Umwandlungsproducte des 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazols vollkommen richtig sind, wie ich mich schon vor längerer Zeit durch eigene Versuche überzeugt habe.

Bereits vor Jahren habe ich solche Abkömmlinge der dritten desmotropen Form, der sogen. »Phenolform«<sup>3)</sup> des technischen Pyrazolons, aus diesem durch Alkylierung hergestellt.

Ueber diese Verbindungen, die ich demnächst ausführlich in den Ann. d. Chem. besprechen werde, habe ich in einem Vortrage auf der Naturforscherversammlung zu Nürnberg<sup>3)</sup> berichtet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1101 u. 1102 (1887).

<sup>2)</sup> Er findet für den Körper Schmp. 68°

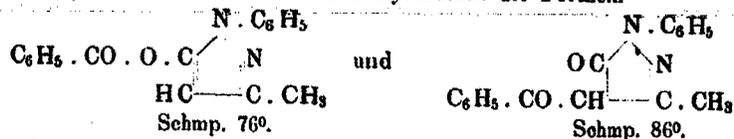
	Procente:	C 70.91	H 6.71	N 14.17
»	»	70.93	» 6.69	» 14.21
Es berechnet sich für 1-Phenyl-3,5 dimethylpyrazol - 4 - carbonsäureester, $C_{14}H_{16}N_2O_2$ . . . . .	»	» 68.80	» 6.60	» 11.50
Es berechnet sich für 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol, $C_{12}H_{14}N_2O$ . . . . .	»	» 71.28	» 6.93	» 13.86
Er findet für die Substanz Zersetzungsproduct 198° . . . . .	»	» 68.59	» 5.66	» 15.96
»	»	» 68.75	» 5.78	
Es berechnet sich für 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol - 4 - carbonsäure, $C_{12}H_{12}N_2O_3$ . . . . .	»	» 66.70	» 5.60	» 13.00
Es berechnet sich für 1-Phenyl-3-methyl-5-oxypyrazol, $C_{10}H_{10}N_2O$ . . . . .	»	» 68.96	» 5.75	» 16.09

<sup>3)</sup> Verhandl. d. Gesellsch. deutsch. Naturforscher u. Aerzte, Sept. 1893 S. 114.

Diese Pyrazolabkömmlinge liefern ebenso wie die aus den Hydrazonen des Acetessigesters erhältlichen Aethoxy-pyrazole bei der Verseifung mit Salzsäure das technische Pyrazolon neben  $\alpha$ -Methyl-indol. Bei geeigneter Behandlung mit Jodmethyl und Natronlauge werden sie glatt in das echte Antipyrin verwandelt. Mit Natrium und Alkohol lassen sie sich ebenfalls glatt zu dem bekannten 1-Phenyl-3-methylpyrazolin vom Schmp. 72—74° und Sdp. 289° reduciren.

Sämmtliche Behauptungen und Vorwürfe v. Rothenburg's, auch seine Theorie der Indol- und Pyrazolbildung<sup>1)</sup> entbehren demnach jeder thatsächlichen Grundlage.

In dem 4ten Abschnitte seiner Abhandlung<sup>2)</sup> spricht v. Rothenburg die Vermuthung aus, dass den von Nef dargestellten isomeren Benzoylderivaten des technischen Pyrazolons die Formeln



zukommen dürften.

Auch diese letzte Vermuthung v. Rothenburg's ist unrichtig.

Die fraglichen Verbindungen sind in meinem Laboratorium von Hrn. Rabe eingehend studirt worden.

Sie stellen zweifellos das 2-Benzoylderivat und 4-Benzoylderivat<sup>3)</sup> des technischen Pyrazolons dar.

Die von Nef aus der Entstehung des 2-Benzoyl-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolons gezogenen Schlussfolgerungen sind aber trotzdem nicht stichhaltig, wie ich in einer ausführlichen Abhandlung in den Ann. d. Chem. alsbald zeigen werde.

Um sie zu widerlegen bedarf man des v. Rothenburg'schen Erklärungsversuches nicht.

Die von v. Rothenburg in den Abschnitten 1, 2 und 4 seiner Abhandlung<sup>4)</sup> aufgestellten zahlreichen Behauptungen erweisen sich somit ausnahmslos als irrthümlich.

Die experimentellen Belege zu obigen Ausführungen finden sich in der folgenden Mittheilung »Ueber Abkömmlinge der Phenolform des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons«.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 51, 161.

<sup>2)</sup> ebenda S. 164.

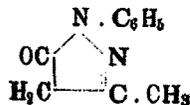
<sup>3)</sup> Diese Verbindung schmilzt übrigens in reinem Zustande nicht wie Nef angiebt bei 86°, sondern bei 116—117°.

<sup>4)</sup> Als nebensächlich sei nebenbei bemerkt, dass die von Walker aufgestellten, zweifellos unrichtigen Formeln von Pyrazolonsulfosäuren, welche

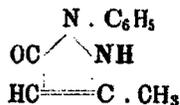
150. Ludwig Knorr: Ueber Abkömmlinge der Phenolform  
des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons <sup>1)</sup>.

(Vorläufige Mittheilung <sup>2)</sup> aus dem chemischen Institut der Universität Jena.)  
(Eingeg. am 25. März.)

Aus meinen früheren Arbeiten über das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon <sup>3)</sup> ergab sich, dass diese Substanz bei den allermeisten Reactionen im Sinne der »Methylenformel« reagirt.



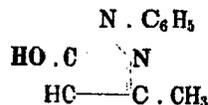
In gewissen Fällen bilden sich Derivate einer desmotropen Form, der »Iminform«.



Die wichtigste Verbindung dieser Klasse ist das Antipyrin.

Es gehört das technische Pyrazolon also in die Gruppe der tautomeren Verbindungen.

In den letzten Jahren hat sich weiter die überraschende Thatsache ergeben, dass diese so überaus reactionsfähige Substanz auch noch in einer dritten desmotropen Form, der »Phenolform«



zu reagiren vermag.

v. Rothenburg in dem 3ten Abschnitte seiner Abhandlung (Journ. f. prakt. Chem. 51, 163) kritisirt, in der Originalarbeit mit Fragezeichen und ausdrücklichem Vorbehalt gegeben sind.

v. Rothenburg scheint die von ihm kritisirte Arbeit nur im Referat gelesen zu haben, da er dieses zu bemerken unterlässt.

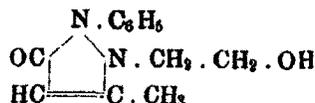
Das von Walker am Schluss seiner Abhandlung (Americ. Chem. Journ. 16, 472) beschriebene *o*-Tolylmethylpyrazolon ist längst bekannt (diese Ber. 17, 549) und schmilzt bei 183° und nicht, wie Walker angiebt, bei 143° bis 144°.

<sup>1)</sup> Im Folgenden der Kürze halber meist als »technisches Pyrazolon« bezeichnet.

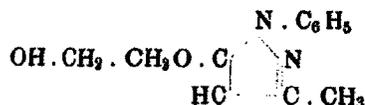
<sup>2)</sup> Auszug aus einer ausführlichen für die Ann. d. Chem. bestimmten Abhandlung. Man vergleiche die Verhandlungen der Gesellsch. deutsch. Naturf. u. Aerzte Sept. 1893, 114.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 238, 137—219.

So z. B. erhielt ich mit Hrn. Aldrich<sup>1)</sup> vor mehreren Jahren bereits durch Einwirkung von Aethylenchlorhydrin und Natriumäthylat auf das Phenylmethylpyrazolon neben dem zur Klasse der Antipyrine gehörigen 1-Phenyl-2-oxäthyl-3-methyl-5-pyrazolon

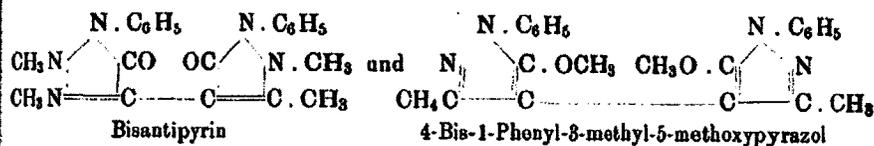


auch das 1-Phenyl-3-methyl-5-oxäthoxy-pyrazol



Wir fanden, dass diese Verbindung durch Methylierung in Antipyrin übergeführt werden kann, noch ehe wir ihre Constitution mit Sicherheit feststellen konnten.

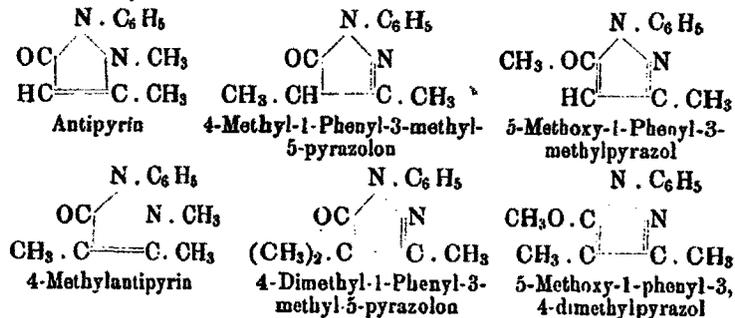
In ähnlicher Weise reagirt das Bis-phenylmethylpyrazolon mit Jodmethyl und Natriummethylat. Es entstehen die Derivate der Imin- und Phenolform



neben einander in etwa gleicher Menge.

Noch complicirter verläuft die Methylierung des technischen Pyrazolons selbst.

Erhitzt man 1 Mol. Phenylmethylpyrazolon mit 1 Mol. Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung am Rückflusskühler, bis die Lösung neutral reagirt, so entstehen durch Substitution der zwei Pyrazolonwasserstoffe neben einander folgende sechs Methyl-derivate:



<sup>1)</sup> Dissertation von Th. B. Aldrich, Jena 1892.

welche ich alle bestimmt nachweisen, je deren Mengenverhältniss ich bis zu einem gewissen Grade der Genauigkeit bestimmen konnte.

Es liegt hier also ein besonders merkwürdiger Fall von Tautomerie vor, den ich als »Doppeltautomerie«<sup>1)</sup> bezeichnen möchte: zu drei in der Constitution ganz verschiedenen Gruppen von Alkylderivaten kennen wir nur eine Muttersubstanz.

Die Abkömmlinge der Phenolform des technischen Pyrazolons sind wahre Pyrazole. Ihre Salze dissociiren in Berührung mit Wasser, die mit Natrium und Alkohol gewonnenen Reductionsproducte zeigen die bekannte Pyrazolireaction.

<sup>1)</sup> Diese »Doppeltautomerie« des technischen Pyrazolons kann nach meiner Ansicht ebenso wie die Tautomerie des Pyrazols (Ann. d. Chem. 279, 188) durch die »Pseudomeriehypothese« nicht erklärt werden.

Es ist meines Erachtens nicht annehmbar, dass ein und dasselbe Reagens (hier Natriumäthylat) die stabile Form (Methylenform) des technischen Pyrazolons gleichzeitig in zwei labile Formen sollte umlagern können.

Dagegen erklärt Laar's Tautomeriehypothese, welche ich in meiner Abhandlung »Ueber die Constitution des Pyrazols« durch die Erörterungen über das Zustandekommen »fliessender Doppelbindungen« zu vertiefen suchte, das Verhalten des techn. Pyrazolons in befriedigender Weise.

Nach dieser Hypothese hätte man anzunehmen, dass die drei desmotropen Formen (Imin-Methylen- und Phenolform) Phasen der intramolecularen Atombewegung des Pyrazolons darstellen und zwar würde der Uebergang des Imin in die Phenolform und umgekehrt stets durch die Methylenform als Zwischenphase hindurch stattfinden müssen, so dass die letztere den mittleren Schwingungszustand, die beiden ersteren die Grenzphasen darstellen müssten.

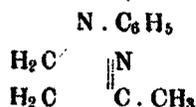
Da die Geschwindigkeit der Atombewegung ausserordentlich gross anzunehmen ist im Vergleich zu den Reaktionsgeschwindigkeiten, so müsste das Pyrazolon bei seinen Reactionen sich so verhalten, als ob alle drei Formen neben einander zugegen wären, was mit den Versuchsergebnissen in bester Uebereinstimmung steht.

Auch das genaue Studium anderer tautomerer Verbindungen, z. B. der Diacylbernsteinsäureester, deren Untersuchung ich mit Hrn. Schmidt fortgesetzt habe (Dissertation von J. Schmidt, Jena 1894) hat zu dem sicheren Ergebniss geführt, dass diese Substanzen gleichzeitig nach allen den Structurformeln, welche sich für sie aufstellen lassen, reagiren.

Ich bin dadurch zu der festen Ueberzeugung gekommen, dass diesen Verbindungen in Lösung keine bestimmten Structurformeln zukommen können.

In neuerer Zeit haben die Arbeiten von Walden (diese Berichte 24, 2025) und Mulliken (Americ. Chem. Journal 15, 523) ergeben, dass einige von

Es hat sich ergeben, dass bei dieser Reduction der Sauerstoff eliminiert wird, indem sich das 1-Phenyl-3-methylpyrazolin



bildet.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150–170° wird das technische Pyrazolon regeneriert, daneben entsteht Methylketol.

Beim Erhitzen mit Jodmethyl entstehen Producte, die durch Einwirkung von Alkalien in Antipyrin übergehen.

In den physiologischen Wirkungen zeigen diese Phenoläther ihrer Constitution entsprechend Aehnlichkeit mit dem Pyrazol. Antipyre-

ihnen untersuchte tautomere Verbindungen als solche oder in Form von Salzen Elektrolyte darstellen.

Diese Entdeckung scheint mir für das Verständniss der Tautomerie von grösster Bedeutung zu sein. Sie beweist, dass diese Verbindungen in Lösung einen theilweisen Zerfall in Ionen erleiden.

Bei der Alkylierung dieser Stoffe wird das Alkyl also in gewissem Sinne nicht substituierend für Wasserstoff eintreten, sondern direct an die freie Valenz des Anions fixirt worden.

Es kann dementsprechend auch aus den Alkylderivaten kein sicherer Rückschluss auf die Stellung des Wasserstoffatoms in der Muttersubstanz gezogen werden, ein Satz, der heute wohl von den meisten Chemikern, welche mit tautomeren Verbindungen gearbeitet haben, schon auf Grund der experimentellen Erfahrung anerkannt wird.

Dass die Alkylreste mit den Anionen in verschiedenen Weisen zusammentreten können, z. B. beim technischen Pyrazolon gleichzeitig an Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff fixirt werden, erklärt sich leicht durch den Zustand der »fliessenden Doppelbindungen« in den negativen Resten, welcher durch die früher (Ann. d. Chem. 279, 207 u. 208) näher erörterten Schwankungen der Atome bedingt ist.

Eine Reihe vorläufig von mir angestellter Versuche scheint mir sehr zu Gunsten der soeben dargelegten theoretischen Anschauungen zu sprechen. Ich konnte feststellen, dass das Pyrazol, das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und das 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazolon sowohl im geschmolzenen Zustande als auch in Lösungen relativ gute Leiter sind (sie leiten unter gleichen Versuchsbedingungen etwa wie 1<sup>0/00</sup> Kochsalzlösung und beträchtlich besser als der Acetessigester und das Acetylaceton, welche von Walden und Mulliken als Elektrolyte erkannt wurden).

Bei den folgenden Substanzen: 1-Phenylpyrazol, Antipyrin, 1-Phenyl-3-methyl-4-dimethylpyrazolon, 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol, bei welchen der labile Wasserstoff der tautomeren Muttersubstanzen durch Reste substituiert ist, konnte ich unter gleichen Versuchsbedingungen keine Leitfähigkeit constatiren.

Ich werde auf diese Versuche und ihre theoretische Bedeutung an anderem Orte ausführlich zurückkommen.

tisch wirken sie nicht, während ganz allgemein den Alkylderivaten der Imin- und Methylenform antipyretische Eigenschaften zukommen.

Hrn. Dr. Heinz, der auf meinen Wunsch diese vergleichenden Untersuchungen in meinem Laboratorium ausgeführt hat, spreche ich auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

Solche Phenoläther des Pyrazols sind nun bekanntlich auch direct auf synthetischem Wege durch Condensation von Acetessigester mit Phenylhydrazin in saurer Lösung zugänglich.

P. Freer<sup>1)</sup> hat die Bildung des 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazols bei der Einwirkung von Acetessigester auf salzsaures Phenylhydrazin beobachtet, aber zunächst falsch interpretirt<sup>2)</sup>.

Gleichzeitig und unabhängig von Freer stellte Stolz<sup>3)</sup> in dem Laboratorium der Farbwerke Höchst durch Condensation von *p*-Aethoxyphenylhydrazin mit Acetessigester in saurer Lösung das 1-*p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-äthoxypyrazol dar. Auch gelang es Hrn. Schmidt<sup>4)</sup> den Freer'schen Körper in Antipyrin<sup>4)</sup> zu verwandeln.

Den Versuch Freer's und die im D. R.-P. No. 72824 enthaltenen Angaben habe ich vor längerer Zeit nachgeprüft, da mir die Bildung des 5-Aethoxy-1-phenyl-3-methylpyrazols aus dem Acetessigesterhydrazon ein gewichtiges Argument gegen Nef's Auffassung letzterer Verbindung und des technischen Pyrazolons zu bilden schien.

Von meinem experimentellen Material beabsichtige ich hier nur soviel mitzutheilen, als zur Widerlegung der irrthümlichen Behauptungen v. Rothenburg's (man vergleiche die vorhergehende Mittheilung) nöthig ist.

#### 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxypyrazol

entsteht stets neben dem technischen Pyrazolon, wenn Acetessigester und Phenylhydrazin in saurer Lösung auf einander einwirken. Die Reaction ist nicht an bestimmte Versuchsbedingungen gebunden. Es ist gleichgültig, ob man den Acetessigester in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin (Nef) oder mit einer Lösung des Phenylhydrazins in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (D. R.-P. No. 27824) oder mit einer Lösung dieses Hydrazins in starker Salzsäure reagiren lässt.

Nach einigen vergleichenden Versuchen, die ich angestellt habe, um die beste Darstellungsmethode zu ermitteln, scheint die Ausbeute an 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxypyrazol dann am Besten zu sein, wenn man das ölige Hydrazon des Acetessigesters, wie es beim Vermischen

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 45, 414; 47, 246.

<sup>2)</sup> Man vergleiche Walker, Americ. Chem. Journ. 15, 576—586; 16, 436 und diese Ber. 26, Ref. 549; 27, Ref. 794.

<sup>3)</sup> Gütige Privatmittheilung des Hrn. Dr. Vongerichten vom 14. Juli 1893.

<sup>4)</sup> D. R.-P. No. 72824.

äquivalenter Mengen der Componenten resultirt, mit überschüssigen Säuren digerirt.

Doch auch nach diesem Verfahren stieg die Ausbeute nie über 20—25 pCt. der Theorie. Als Hauptproduct entsteht immer das technische Pyrazolon.

Die Isolirung des Phenylmethyläthoxy-pyrazols ist ungemein einfach.

Man versetzt die Reactionsmasse mit soviel überschüssiger Natronlauge, dass alles Phenylmethylpyrazolon in Lösung geht. Das Phenylmethyläthoxy-pyrazol bleibt ungelöst und wird mit Aether gesammelt. Die mit Natronlauge und mit sehr verdünnter Schwefelsäure gewaschene ätherische Lösung hinterlässt nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat die Verbindung als Oel, welches durch Destillation im Vacuum oder mit Dampf leicht gereinigt werden kann.

Sdp. 293—295° (corr. 300—302°) bei 752 mm Druck, 258° bei 43 mm Druck. Schmp. unscharf gegen 40°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{14}N_2O$ .

Procente: C 71.29, H 6.93, N 13.86

Gef. » » 70.9, » 6.8, » 14.1

Die Verbindung erweist sich nach ihren Eigenschaften als echtes Pyrazol.

Sie zeigt die Pyrazolinreaction in schönster Weise, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in starken, wenig löslich in sehr verdünnten Säuren.

Der basische Charakter ist schwach ausgeprägt, die Salze dissoziiren mit Wasser.

Das Chloroplatinat krystallisirt in Spiessen, die sich in charakteristischer Weise aneinander lagern. Schmp. bei langsamem Erhitzen 180°, bei raschem Erhitzen 195°.

Analyse: Ber. für  $(C_{12}H_{14}N_2O \cdot HCl)_2 PtCl_4$ .

Procente: Pt 23.86.

» » 23.89.

#### Verseifung des 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazols mit Salzsäure<sup>1)</sup>.

5 g des Pyrazols wurden mit 20 g rauchender Salzsäure 8 Stunden auf 160—170° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entströmte demselben viel Chloräthyl. Der Rohrinhalt roch stark nach Indolen und zeigte die Fichtenspahnreaction sehr stark.

Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Aether extrahirt. Der Aether hinterliess 0.5 g erstarrendes, fast reines Methylketol, welches nach dem Abblasen mit Wasserdampf durch seinen Schmelz-

<sup>1)</sup> Die gleiche Spaltung kann durch alkoholisches Kali bei hoher Temperatur bewirkt werden. Man vergleiche die vorhergehende Mittheilung.

punkt und den Schmelzpunkt seines Pikrates leicht identificirt werden konnte.

Die saure Lösung wurde zunächst alkalisch gemacht und nochmals mit Aether extrahirt, der wieder geringe Mengen des Methylketols hinterliess.

Der genau neutralisirten Lösung endlich wurden durch Aether 1.1 g einer Substanz entzogen, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser alle Eigenschaften des reinen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons zeigte.

Sie schmilzt bei 127°, liefert mit Eisenchlorid erwärmt Pyrazolonblau, erzeugt mit Salpetersäure erwärmt und dann mit Alkali versetzt die charakteristische blutrothe Färbung und reagirt mit salpetriger Säure und Diazobenzolchlorid in der bekannten Weise.

#### Umwandlung des 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazols in Antipyrin.

5 g 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol werden mit 10 g Methylalkohol und 6 g Jodmethyl 16 Stunden auf 115° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit schwefliger Säure versetzt, durch Kochen vom Methylalkohol befreit, mit Natronlauge übersättigt und gekocht<sup>1)</sup> und dann mit Aether mehrmals extrahirt.

Es wurden 4.7 g reines Antipyrin erhalten. Das aus Toluol umkrystallisirte Präparat besitzt den Schmp. 112°. Sein Nitrosoderivat verpufft wie Nitrosoantipyrin bei ca. 200°; sein Pikrat schmilzt ebenso wie Antipyrinpikrat bei 188°.

Analyse des Antipyrins: Ber. für  $C_{11}H_{13}N_2O$ .

Procente: N 14.89.

Gef. " " 14.88.

#### Reduction des 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazols mit Natrium und Alkohol.

6 g der Pyrazolbase wurden in der bekannten Weise mit 220 g Alkohol und 24 g Natrium reducirt. Es resultirte ein Oel, das

<sup>1)</sup> Wird die Lösung in der Kälte mit Natronlauge versetzt, so geht nicht alles ausgeschiedene Oel in den Aether. Ein Theil bleibt ungelöst und kann direct abgezogen oder mit Chloroform gesammelt werden.

Diese in Aether ganz unlösliche, in Wasser lösliche Verbindung zeigt die Reactionen eines Ammoniumjodids: Salpetrige Säure macht Jod frei, Silberoxyd bildet Jodsilber, wobei die Lösung stark alkalische Reaction annimmt.

Beim Kochen mit Natronlauge geht diese Substanz, welche vielleicht das Jodmethylat des Phenylmethyläthoxy-pyrazols darstellt, in Antipyrin über, sie entsteht also offenbar als Zwischenproduct bei der Umwandlung des Phenylmethyläthoxy-pyrazols in Antipyrin.

Man vergleiche D. R.-P. No. 27824.

durch Wasserdampf isolirt und durch Sdp. 289° und Schmp. 72—74° mit dem 1-Phenyl-3-methylpyrazolin<sup>1)</sup> identificirt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}N_2$ .

Procente: C 75.0, H 7.5, N 17.5.

Gef. » » 74.5, » 7.7, » 17.6.

#### 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxy-pyrazol

wurde in analoger Weise aus dem Acetessigsäuremethylester mit Phenylhydrazin in saurer Lösung dargestellt.

Es siedet bei 225 mm Druck bei 247—248° (F. bis 180° i. D.) und zeigt alle Reactionen genau wie das 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol: durch Salzsäure wird es in technisches Pyrazolon, durch Methylierung in das Antipyrin verwandelt.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}N_2O$ .

Procente: C 70.21, H 6.38, N 14.89.

Gef. » » 70.37, » 6.59, » 14.68.

Das Chloroplatinat krystallisirt aus Salzsäure in linealartig geformten Lamellen vom Zersetzungsp. 180—182°.

Analyse: Ber. für  $(C_{11}H_{13}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot 2 aq$ .

Procente:  $H_2O$  4.38, Pt 63.62.

Gef. » » 4.49, » 63.69.

Die Bildung dieses und des folgenden Pyrazolonderivates bei der Methylierung des technischen Pyrazolons wird an anderem Ort näher beschrieben worden.

#### 1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-methoxy-pyrazol

entsteht in analoger Weise, wenn Methylacetessigmethylester (Sdp. 174°) und Phenylhydrazin in saurer Lösung condensirt werden.

Die Verbindung stellt ein Oel dar, das bei 225 mm Druck bei 244—245° siedet.

Durch Erhitzen mit Salzsäure konnte aus dieser Verbindung das 1-Phenyl-3, 4-dimethylpyrazolon vom Schmp. 115—120°, durch Methylierung das 4-Methylantipyrin Schmp. 82° gewonnen werden.

#### 1-Phenyl-3-methyl-5-oxäthoxy-pyrazol<sup>2)</sup>

bildet sich neben dem entsprechenden Antipyrin bei der Einwirkung von Aethylenchlorhydrin und Natriumäthylat auf das technische Pyrazolon.

Darstellung, Eigenschaften und Derivate sollen an anderem Orte genauer beschrieben werden. Hier sei nur erwähnt, dass dieses Pyrazolderivat aus sehr verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln der Formel  $C_{13}H_{14}N_2O_2 + aq$  krystallisirt und wasserhaltig bei 61—62°, wasserfrei bei 53—54° schmilzt, ferner dass durch Spaltung mit Salzsäure das technische Pyrazolon regenerirt, durch Methylierung das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 107 u. 108.

<sup>2)</sup> Dissertation von Th. B. Aldrich, Jena 1892.

Antipyrin, durch Reduction mit Natrium und Alkohol das 1-Phenyl-3-methylpyrazolin gewonnen wurden.

Diese Umwandlungsproducte wurden mit grosser Sorgfalt identificirt.

4-Bis-1-phenyl-2-methyl-5-methoxy-pyrazol entsteht in analoger Weise aus dem Bisphenylmethylpyrazolon durch Einwirkung von Natriummethylat und Jodmethyl neben dem Bisantipyrin.

Die Verbindung schmilzt aus Alkohol umkrystallisirt bei 186 bis 187°.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{22}N_4O_2$ .

Procente: N 14.97.

Gef. » » 14.76.

Sie lässt sich in gleicher Weise wie die oben beschriebenen Verbindungen umwandeln. Z. B. entsteht bei der Reduction mit Natrium und Alkohol ein Pyrazolin (wohl das 4-Bis-1-phenyl-3-methylpyrazolin), welches bei 100 mm Druck bei circa 300° destillirt.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{20}N_4$ .

Procente: N 14.46.

Gef. » » 14.39.

Schliesslich sei bemerkt, dass auch eine schon vor sehr langer Zeit<sup>1)</sup> dargestellte Substanz (Schmp. 145°), nämlich das Condensationsproduct des Acetessigesters, mit dem technischen Pyrazolon nach einer inzwischen ausgeführten eingehenden Untersuchung diesen Abkömmlingen der Phenolform<sup>2)</sup> des genannten Pyrazolons zuzugehören scheint. Ich werde darauf an anderem Orte zurückkommen.

Bei diesen Untersuchungen erfreute ich mich der werthvollen Hilfe der Herren Dr. B. Reuter und Dr. P. Rabe. Ich spreche beiden Herren meinen besten Dank aus.

#### 151. Ludwig Knorr: Ueber den aromatischen Charakter der Pyrazole.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 25. März.)

Buchner's<sup>2)</sup> und meine<sup>3)</sup> Arbeiten über das Pyrazol und seine Homologen zeigen die grosse Analogie im chemischen Verhalten des Pyrazols und Benzols. Ich habe in meiner ausführlichen Abhandlung (Ann. 279, 188) versucht, diese Erscheinung durch die gleichartige intramoleculare Atombewegung in beiden Ringsystemen zu erklären.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 238, 182.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 273, 256.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 279, 188.

Seither habe ich meine theoretischen Anschauungen durch Feststellung einer Reihe weiterer Thatsachen, welche den »aromatischen Charakter« des Pyrazols deutlich hervortreten lassen, stützen können.

1. Rauchende Schwefelsäure verwandelt das Pyrazol in eine Sulfosäure vom Schmp. 330—335°, die in ihren Umwandlungen mit den aromatischen Sulfosäuren gewisse Analogien zeigt.

2. Die Monohalogen-derivate des Pyrazols, welche ich als 4-Derivate<sup>1)</sup> nachweisen konnte, halten das Halogen ähnlich den Halogen-allylen<sup>2)</sup> äusserst fest gebunden.

3. Die 4-Nitropyrazole endlich lassen sich ähnlich den aromatischen Nitroverbindungen leicht zu Basen reduciren, welche Chlorkalkreactionen ähnlich dem Anilin zeigen und in saurer Lösung mit Natriumnitrit sehr beständige Diazoverbindungen liefern, die mit Phenolen zu Azofarbstoffen koppeln, beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen sich nicht zersetzen<sup>3)</sup>, aber unter gewissen Bedingungen die verschiedenen als »Diazoreactionen« bekannten Umwandlungen erleiden.

Das Pyrazol zeigt somit die meisten jener charakteristischen Reactionen, welche den »aromatischen Charakter« des Benzols ausmachen und steht letzterem ohne Zweifel in seinem chemischen Verhalten noch näher als das Thiophen.

Es ist dies um so merkwürdiger, als das Pyrazol nebenher bekanntlich den Charakter einer schwachen secundären Base zeigt.

Dies erhellt aus der Existenz folgender 1-Derivate des Pyrazols:

1. 1-Methylpyrazol von Buchner durch Erhitzen gleicher Molecüle Pyrazolsilber und Jodmethyl erhalten und in Form des

<sup>1)</sup> Die Pyrazol-3,5-dicarbonensäure lässt sich leicht durch Einleiten von Chlorgas in ihre wässrige Lösung in die 4-Chlorpyrazol-3,5-dicarbonensäure überführen, welche aus kochendem Wasser mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirt und bei 285—286° unter Kohlensäureabgabe das 4-Chlorpyrazol vom Schmp. 69—71°, vom Siedep. 220° (F. g. i. D.) liefert.

Identisch damit ist das Monochlorpyrazol, welches durch Einwirkung von Chlorwasser auf Pyrazol leicht erhalten werden kann.

In gleicher Weise liefert die 4-Brompyrazol-3,5-dicarbonensäure, welche lufttrocken 3 Mol. Krystallwasser enthält, bei der Destillation ein bei 95—97° schmelzendes, zwischen 250—260° fast ohne Zersetzung siedendes Monobrompyrazol, welches mit Buchner's Brompyrazol (Schmp. 97°) identisch ist.

Da in diesen Halogenpyrazolen die 1-Stelle unbesetzt ist (sie geben mit ammoniakalischer Silberlösung Silbersalze), so müssen die Halogenatome die Stellung 4 einnehmen.

Die analytischen Belege und detaillirten Angaben über die soeben erwähnten Halogenderivate werde ich bei anderer Gelegenheit publiciren.

<sup>2)</sup> Nach Bamberger's Vorschlag, diese Berichte 27, 2583 Anmerk.

<sup>3)</sup> Aehnlich verhält sich auch das Diazoantipyrin, über welches Hr. Dr. Stolz und ich demnächst in den Ann. d. Chem. ausführlich berichten werden.

Platindoppelsalzes analysirt. Siedepunkt der reinen <sup>1)</sup> Base 126 bis 127°.

2. Pyrazolsilber  $C_3H_3N_2Ag$  und

3. Quecksilberverbindung des Pyrazols  $C_3H_3N_2HgCl^{2)}$ , beide von Buchner bereits beschrieben.

4. 1-Benzoylpyrazol von Buchner nicht in reinem Zustande erhalten; kann durch Einwirkung von 1 Mol. Benzoylchlorid auf die absolut-ätherische Lösung von 2 Mol. Pyrazol leicht rein erhalten werden. Siedep. 281° (F. g. i. D.) bei 747 mm Druck.

5. 1-Acethylpyrazol nach derselben Methode gewonnen. Siedep. 155—156° (F. g. i. D.) bei 744 mm Druck.

6. 1-Urethan des Pyrazols  $C_3H_3N_2 \cdot CO_2C_2H_5$  nach derselben Methode gewonnen. Siedep. 213° (F. g. i. D.) bei 741 mm Druck.

7. 1-Harnstoff des Pyrazols  $C_3H_3N_2 \cdot CONH_2$  durch Umsetzung von salzsaurem Pyrazol mit cyansaurem Kali erhalten. Schmp. der aus Alkohol umkrystallisirten Verbindung 136,5°.

Alle diese Verbindungen werde ich an anderem Orte ausführlicher beschreiben.

Auch von den verschiedenen Amido- und Diazoverbindungen der Pyrazolreihe, deren Untersuchung noch keineswegs abgeschlossen ist und deren Studium eine wesentliche Bereicherung unserer Kenntnisse in der Pyrazolreihe verspricht, möchte ich hier nur als Beispiel das 4-Amido-1,3,5-trimethylpyrazol und das 4-Diazo-1,3,5-trimethylpyrazol beschreiben, um meinen Schülern und mir dadurch die angestörte Bearbeitung dieses umfangreichen Gebietes zu sichern.

Das 1,3,5-Trimethylpyrazol wurde früher <sup>3)</sup> bereits beschrieben.

Den früheren Angaben ist Folgendes hinzuzufügen:

Man bereitet die Base am besten aus ihrem Jodmethylate, welches durch Erhitzen des 3,5-Dimethylpyrazols mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 120° in quantitativer Ausbeute dargestellt werden kann. Dieses Jodmethylat krystallisirt, wie früher angegeben, aus seiner Chloroformlösung mit einem Mol. Krystallchloroform.

<sup>1)</sup> Diese Base lässt sich in reinem Zustande leicht aus ihrem Jodmethylate durch Destillation gewinnen, wenn man das übergehende Gemenge von Methylpyrazol und Jodmethyl in Salzsäure auffängt, wodurch die Rückbildung von Jodmethylat vermieden wird.

Diese Destillation der Jodmethylate stellt ganz allgemein die beste Methode dar, um *n*-substituirte Pyrazole in reinem Zustande zu gewinnen.

<sup>2)</sup> Unter anderen Bedingungen erhält man ein Salz, welches unscharf bei 175° schmilzt und die Zusammensetzung 2 Mol. Base + 3 Mol.  $HgCl_2$  zu besitzen scheint.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 279, 232.

Unterwirft man es der trockenen Destillation, so entweicht zuerst Chloroform, dann destillirt Jodmethyl und das 1,3,5-Trimethylpyrazol über. Das Destillat wird in Salzsäure aufgefangen und die Base aus der sauren Lösung durch Natronlauge in Freiheit gesetzt.

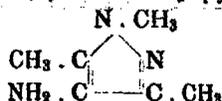
Erhitzt man das chloroformfreie Jodmethylat im geschlossenen Rohre längere Zeit auf 260°, so tritt Methyl in die Stellung 4 ein. Durch Natronlauge wird aus der Reaktionsmasse das 1,3,4,5-Tetramethylpyrazol (Siedep. 190—193°) in Freiheit gesetzt.

#### 4-Nitro-1,3,5-trimethylpyrazol.

Die Darstellung ist früher<sup>1)</sup> bereits beschrieben worden.

Die Nitroverbindung siedet bei 202 mm Druck bei 245—247° (F. g. i. D.). Schmp. 56—57°.

#### 4-Amido-1,3,5-trimethylpyrazol<sup>2)</sup>.



Die Reduction des Nitrotrimethylpyrazols lässt sich nach den gebräuchlichen Methoden zur Reduction aromatischer Nitroverbindungen bewerkstelligen.

Es werden z. B. 3 Th. des Nitrokörpers in 4 Th. Wassers und 12 Th. rauchender Salzsäure gelöst und unter Kühlung 4.5 Th. Zinn zugefügt. Nachdem die erst heftige Reaction sich gemässigt hat, erhitzt man noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbade. Das Ende des Reductionsprocesses wird daran erkannt, dass durch Wasserzusatz keine Fällung mehr erzeugt wird.

Das Amidotrimethylpyrazol kann aus der salzsauren Lösung durch Uebersättigen mit Natronlauge und mehrmals wiederholte Extraction mit Aether direct isolirt werden.

Oder man entfernt das Zinn in bekannter Weise durch Ausfällung mit Schwefelwasserstoff und isolirt durch Eindampfen der zinnfreien Lösung zunächst das Hydrochlorat der Base.

Die Base besitzt, aus Ligroin und Toluol umkrystallisirt, den Schmp. 102—104°. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether und Ligroin. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich nur aus stark alkalischer Lösung. Ihre wässrige Lösung erzeugt in Chlorkalklösung eine rothbraune, sehr unbeständige Färbung. Ammoniakalische Silberlösung wird durch die Base in der Wärme reducirt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 234.

<sup>2)</sup> Ein 3,5-Diamidopyrazol will v. Rothenburg (diese Berichte 27, 690) aus Hydrazinhydrat und Malonitril erhalten haben. Durch das beigebrachte dürftige experimentelle Material wird die Existenz dieser Verbindung indessen nicht erwiesen, ja nicht einmal wahrscheinlich gemacht.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{11}N_3$ .

Procente: C 57.6, H 8.8, N 33.6.

Gef. » » 57.37, » 9.16, » 33.58.

Das Hydrochlorat des 4-Amido-1,3,5-trimethylpyrazols besitzt die Zusammensetzung  $C_6H_{11}N_3 \cdot 2HCl$ .

Analyse: Ber. für  $C_6H_{11}N_3 \cdot 2HCl$ .

Procente: HCl 36.8.

Gef. » » 36.6.

#### Diazotirung des 4-Amido-1,3,5-trimethylpyrazols.

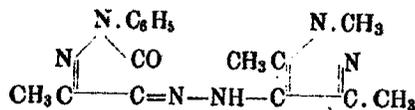
8 Th. des salzsauren Salzes werden in 50 ccm halbnormaler Salzsäure gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 3.5 Th. Natriumnitrit ohne besondere Vorsichtsmaassregel versetzt. Das Ende der Diazotirung wird leicht mit Jodkaliumstärkepapier erkannt.

Das in der Lösung befindliche salzsaure Diazotrimethylpyrazol kuppelt mit Phenolen ganz wie eine aromatische Diazoverbindung.

Mit dem G-Salz entsteht ein orangefarbener Azofarbstoff, mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol sowie mit dem R-Salz entstehen rothe Farbstoffe.

Durch starke Natronlauge scheint das Diazotrimethylpyrazol zu einem Isodiazokörper isomerisirt zu werden, denn die alkalische Lösung kuppelt namentlich bei Gegenwart von Alkohol sehr langsam, nach dem Ausäuern dagegen sofort wieder in der alten Weise.

Gleich dem Diazobenzol reagirt das Diazotrimethylpyrazol mit dem technischen Pyrazolon in essigsaurer Lösung unter Bildung eines Hydrazones vom 1-Phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon:



Diese Verbindung stellt, aus Alkohol umkrystallisirt, orangefarbene, glänzende Nadeln vom Schmp. 156° dar.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{18}N_6O$ .

Procente: N 27.1.

Gef. » » 27.2.

Von den meisten aromatischen Diazoverbindungen unterscheiden sich das Diazotrimethylpyrazol und auch die übrigen bis jetzt von mir dargestellten Diazopyrazole durch die grosse Beständigkeit ihrer Salze in wässriger Lösung.

Beim Kochen dieser Lösungen ist eine Stickstoffentwicklung nicht bemerkbar. Sie tritt erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf ca. 120° allmählich ein.

Eine Lösung des salzsauren Diazotrimethylpyrazols wurde 4 Stunden auf 120° erhitzt. Das Rohr öffnete sich mit mässigem Drucke und die Lösung enthielt noch viel unveränderte Diazoverbindung, was durch Farbstoffbildung leicht festzustellen war.

Umwandlung des Diazotrimethylpyrazols in  
4-Jod-1, 3, 5-trimethylpyrazol.

Trägt man die Lösung des salzsauren Diazotrimethylpyrazols, welche man vorher durch Auskochen völlig von salpetriger Säure befreit hat, in kochende Jodkaliumlösung ein, so entwickelt sich lebhaft Stickstoff, und es scheidet sich das Trimethyljodpyrazol als ein äusserst leicht flüchtiges Oel ab, das zweckmässig nach Zusatz von Natronlauge durch Wasserdampfdestillation isolirt wird.

Das abdestillirte Oel erstarrt sofort zu weissen Krystallen, welche den Schmp. 75° besitzen. Der Geruch des Jodkörpers ist süsslich und sehr charakteristisch.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9N_3J$ .

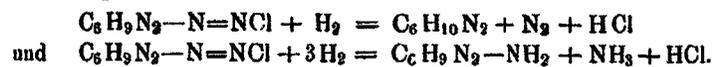
Procente: N 11.86, J 53.8.

Gef. » » 11.7, » 53.1.

Ebenso wurde das Diazotrimethylpyrazol unter Stickstoffentwicklung verändert, als ich es nach Sandmeyer mit Kupfercyanürcyanalkaliumlösung erwärmte.

Es scheint bei diesem Versuche das 1, 3, 5-Trimethyl-4-cyanpyrazol entstanden zu sein, ich konnte dasselbe einstweilen aber noch nicht in reinem Zustande fassen.

Als ich das Amidotrimethylpyrazol in stark salzsaurer Lösung diazotirte und die Diazolösung in Zinnchlorürlösung einfiessen liess, war sofort lebhaft Stickstoffentwicklung zu bemerken. Die Reaction scheint in doppeltem Sinne verlaufen zu sein, entsprechend den Gleichungen:



Es konnten in der Lösung 1, 3, 5-Trimethylpyrazol, Ammoniak und 4-Amidotrimethylpyrazol nachgewiesen werden.

Bei Ausführung dieser Untersuchungen erfreute ich mich der werthvollen Hilfe der HHrn. Dr. Herbert Meister und Dr. Robert Pachorr. Ich sage denselben meinen herzlichsten Dank.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100

101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155  
156  
157  
158  
159  
160  
161  
162  
163  
164  
165  
166  
167  
168  
169  
170  
171  
172  
173  
174  
175  
176  
177  
178  
179  
180  
181  
182  
183  
184  
185  
186  
187  
188  
189  
190  
191  
192  
193  
194  
195  
196  
197  
198  
199  
200

201  
202  
203  
204  
205  
206  
207  
208  
209  
210  
211  
212  
213  
214  
215  
216  
217  
218  
219  
220  
221  
222  
223  
224  
225  
226  
227  
228  
229  
230  
231  
232  
233  
234  
235  
236  
237  
238  
239  
240  
241  
242  
243  
244  
245  
246  
247  
248  
249  
250  
251  
252  
253  
254  
255  
256  
257  
258  
259  
260  
261  
262  
263  
264  
265  
266  
267  
268  
269  
270  
271  
272  
273  
274  
275  
276  
277  
278  
279  
280  
281  
282  
283  
284  
285  
286  
287  
288  
289  
290  
291  
292  
293  
294  
295  
296  
297  
298  
299  
300

## Sitzung vom 8. April 1895.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass ihm soeben die Trauernachricht von dem Ableben eines langjährigen Mitgliedes der Gesellschaft, des

### PROFESSOR DR. EUGEN BORGMANN,

zugegangen sei. Derselbe ist, noch in der Blüthe des Mannesalters, am 5. April zu Wiesbaden plötzlich in Folge eines Herzschlages verschieden.

Eugen Borgmann, aus Dietz a. L. gebürtig, studirte 1867 bis 1870 in Berlin und arbeitete in Baeyer's Laboratorium an der damaligen Gewerbe-Akademie unter specieller Leitung Graebe's, welcher auch die Dissertation über Toluchinon veranlasste, mit der Borgmann 1868 in Leipzig promovirte. Mit Graebe zusammen hat Borgmann auch noch Versuche über die Oxydation der Eugenoläther veröffentlicht.

1877 wurde Borgmann Assistent an der Versuchsstation, 1879 Docent an dem chemischen Laboratorium des Prof. R. Fresenius in Wiesbaden. Diese Stellung, in der er zuletzt an der Leitung der Abtheilung zur Untersuchung von Wein und Nahrungsmitteln Theil nahm, und an welche sich von ihm in dem genannten Institut zu haltende Vorlesungen über die Chemie der Nahrungs- und Genussmittel, über ausgewählte Kapitel der chemischen Technologie und mikroskopische Uebungen knüpften, hat er bis zu seinem Tode mit pflichttreuester Hingabe und liebevollem Eifer ausgefüllt. Aus ihr heraus entwickelten sich auch verschiedene von Borgmann zum Theil allein, zum Theil in Gemeinschaft mit R. Fresenius und Neubauer veröffentlichte Untersuchungen, die namentlich das Verhältniss von Glycerin zum Alkohol in Weinen und Bieren zum Gegenstande hatten, sowie seine »Anleitung zur chemischen Analyse des Weines« und die »Beispiele zur Einführung in die Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln«, welche letztere er gemeinsam mit H. und W. Fresenius und E. Hintz herausgab.

Seinen Freunden und Bekannten war Borgmann durch seine Anspruchslosigkeit, seine gleichmässige, liebenswürdige Heiterkeit und seine treue Anhänglichkeit besonders sympathisch und wird so in ihrer Erinnerung fortleben.

Die Versammlung erhebt sich hierauf zum Andenken an den Verstorbenen von den Sitzen.

Der Vorsitzende giebt der Versammlung Kenntniss von zwei Schreiben des Herrn W. Ramsay vom 24. und 31. März, welche an den abwesenden Präsidenten der Gesellschaft gerichtet waren und in welchen die Auffindung des Argons und Heliums im Cleveit mitgetheilt wird. Herr Ramsay besitze schon 2 Ltr. des Gasgemenges und sei sehr eifrig mit der Trennung desselben beschäftigt.

Den weiteren Ergebnissen dieser ebenso wichtigen wie überraschenden Versuche werde die chemische Welt mit um so grösserem Interesse entgegensehen, als es sich hier um eine Klasse von Elementen handle, welche sich von der bekannten Materie in auffallender Weise unterscheiden.

Das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied, Hr. Dr. G. Pulvermacher aus Rositz, wird vom Vorsitzenden begrüsst.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Henke, Dr. Fritz, Halle;

Heidenreich, Dr. Carl, Elberfeld;

Grünsaft, Dr. F., Karlsruhe;

Kottenhahn, Dr. W., Mannheim;

Perdikis, Theodor, Zürich;

Gross, Rudolf, Braunschweig;

Göbel, K.,

Lüttringhaus, A., } Jena;

Jochheim, E.,

Bamann, Dr. Hans, Elberfeld;

Meyer, Dr. Gustav, Bramsche bei Osnabrück.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Tikhoinsky, Dr. Michael, chem. Institut Genf (durch C. Graebe und F. Kehrman);

Polack, Alfred, Schröderstift-  
strasse 17

Colman, James, Heumarkt 1a, } (durch C. Friedheim  
Königsberg i. Pr. } und A. Rosenheim);

Pope, F. G., Peopie's Patate Technical School, London E.  
(durch J. T. Hewitt und S. Gabriel);

Henrich, Dr. F., Hellmundstrasse 36, Wiesbaden (durch A. v. Baeyer und O. Piloty);

Rogow, M., Schellingstr. 96, München (durch K. Hofmann und R. Willstätter);

Schoene, Georg, Spreestr. 21, Charlottenburg (durch F. Mylius und R. Funk).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

396. Ladenburg, A., Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 68 (Zinnverbindungen — Zinn). Breslau.  
 703. Beilstein, F., Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lfrg. 45. Hamburg und Leipzig 1895.

Der Vorsitzende:  
 I. V.  
 C. Liebermann.

Der Schriftführer:  
 A. Pinner.

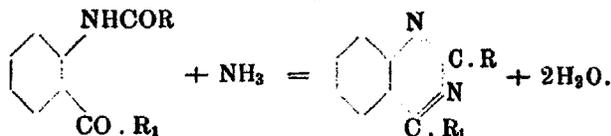
## Mittheilungen.

### 152. Aug. Bischler und H. P. Muntendam: Zur Kenntniss der Pheniazinderivate.

[VI. Mittheilung <sup>1)</sup>: *p*-Tolu- $\beta$ -alkylmiazincarbonensäuren.]

(Eingegangen am 21. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Die von dem einen von uns entdeckte Synthese der Pheniazinderivate besteht in der Condensation der acidylirten *o*-Amidocarbonylverbindungen mit alkoholischem Ammoniak; die Reaction vollzieht sich nach folgender Gleichung:



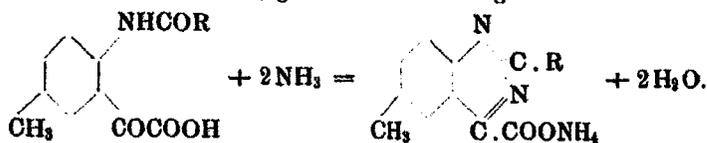
Das Radical  $\text{R}$  kann, je nach dem Säureanhydrid, welches für die Darstellung der acidylirten Amidokörper in Anwendung kam, gleich Methyl, Aethyl, Phenyl, Benzyl u. s. w. sein. Das Radical  $\text{R}_1$  kann gleich sein einem Wasserstoffatom, einer Alkyl-, Phenyl- oder Hydroxylgruppe und endlich gleich einer Carboxylgruppe.

Ein besonderes Interesse beanspruchen die Pheniazinderivate, bei denen  $\text{R}_1$  gleich einer Carboxylgruppe ist, d. h. die Pheniazincarbonensäuren. Dieselben entstehen aus den Acidyl-*o*-amidobenzoylameisensäuren beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 279.

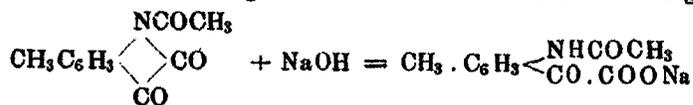
Ueber die Phenylzinc-carbonsäuren wird später gemeinschaftlich mit Hrn. Serebrjakianz berichtet, in dieser Abhandlung sollen dagegen die *p*-Tolylzinc-carbonsäuren beschrieben werden.

Als Ausgangsmaterial diente das von P. J. Meyer<sup>1)</sup> dargestellte *p*-Methylisatin, welches durch Erwärmen mit Säureanhydriden in die Acylderivate übergeführt wurde; letztere geben beim Behandeln mit Alkalien die acylylirten *p*-Methylisatinsäuren, aus denen beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Ammoniumsalze der Tolylzinc-carbonsäuren entstehen, gemäss der Gleichung:



Von den Acylderivaten des *p*-Methylisatins wurde die Acetylverbindung schon von C. Duisberg beschrieben; man erhält sie durch zweistündiges, schwaches Kochen von *p*-Methylisatin mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid. Beim Erkalten erstarrt die dunkelrothe Lösung zu einem aus Nadelchen bestehenden Krystallkuchen, welche nach dem Absaugen der Mutterlauge eine dunkelgelbe Farbe besitzen; aus heissem Benzol krystallisiren sie in citronengelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 172°.

Das Acetyl-*p*-methylisatin giebt beim Verreiben mit Natronlauge eine dunkelgelbe Lösung; dieselbe enthält das nach der Gleichung:



resultirende Natriumsalz der

#### Acetyl-*p*-methylisatinsäure.

Zu der Lösung des Natriumsalzes wurde unter Kühlung verdünnte Schwefelsäure bis zur Neutralisation zugefügt, das abgeschiedene weisse oder schwach gelbgefärbte Pulver, die freie Isatinsäure, abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Schmp. 166°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ .

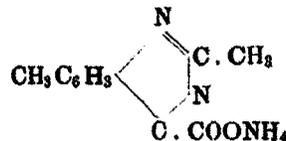
Procente: C 59.72, H 4.97, N 6.33.

Gef. » » 59.65, » 5.05, » 6.32.

Die Acetyl-*p*-methylisatinsäure ist leicht löslich in heissem Wasser, schwer dagegen in kaltem; ferner ist sie leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Aether und Ligroin.

Die Acetyl-*p*-methylisatinsäure wird beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak condensirt zu dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 924, 2216.

Ammoniumsalz der *p*-Tolu- $\beta$ -methylmiazin- $\alpha$ -carbonsäure,

Man muss dabei Sorge tragen, nicht über ca. 120° zu erhitzen, da bei höherer Temperatur das Product sich zu zersetzen beginnt. Es wurden jedesmal 5–8 g der Acetylverbindung mit 10–15 cem gesättigtem alkoholischen Ammoniak unter Verschluss 2 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten bildete der Röhreninhalt eine weisse, dichte Krystallmasse, welche am unteren Ende der Röhre etwas roth gefärbt war. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Umlösen daraus wurden dünne, meistens etwas röthlich gefärbte Nadelchen erhalten.

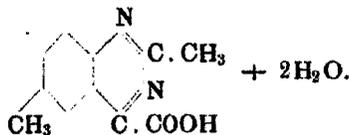
Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}N_3O_2$ .

Procente: N 19.17.

Gef. » » 19.36.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser und in heissem Alkohol. Mit der wässrigen Lösung desselben erzeugen Niederschläge: Baryumchlorid — einen weissen, flockigen, Kupfersulfat — einen blaugrünen, flockigen, Mercuronitrat — einen weissen, gallertartigen.

Aus dem Ammoniumsalz ist leicht zu gewinnen die

*p*-Tolu- $\beta$ -methylmiazin- $\alpha$ -carbonsäure,

Wenn man zu der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes verdünnte Salzsäure zusetzt, so scheidet sich die freie Miazincarbonsäure ab; ein Ueberschuss von noch so geringer Menge Salzsäure ist zu vermeiden, da die Säure sich leicht darin löst.

Es wurde deshalb so lange Salzsäure zugesetzt, bis die Lösung Congopapier schwach bläute. Die abfiltrirten weissen Kryställchen schmolzen nach dem Trocknen unter Kohlendioxydentwicklung bei 160–161°.

Ein Theil der lufttrocknen Säure wurde direct analysirt, ein anderer Theil wurde in wenig lauwarmem Wasser gelöst und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach einigen Tagen krystallisirten daraus schwach gelbgefärbte Blättchen, welche nach dem Trocknen an der Luft zur zweiten Analyse verwendet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O$ .

Procente: C 55.64, H 5.88, N 11.76.

Gef. » » 55.86, 55.28, » 6.36, 5.96, » 11.58, 11.60.

Die Analysenergebnisse zeigen, dass die Tolumethylmiazincarbon- säure aus dem reinen Ammoniumsalz sofort rein zu erhalten ist und dass sie mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt.

Hr. Serebrjakianz hatte im hiesigen Laboratorium bereits ge- funden, dass die Miazincarbonensäuren beim Erhitzen auf  $110^\circ$  sich langsam unter Kohlendioxydabgabe zersetzen. Aus diesem Grunde wurde das Trocknen der Tolumethylmiazincarbonensäure, behufs Krystall- wasserbestimmung, in einer Kohlendioxydatmosphäre vorgenommen. Durch das mit der Substanz beschickte, gewogene Röhrchen wurde Kohlendioxyd geleitet; das Röhrchen befand sich in einem weiteren Gefäss, welches in einem Oelbad auf  $110-115^\circ$  geheizt wurde.

Nach dem Erkalten im Kohlendioxydstrom wurde das Röhrchen gewogen und von Neuem auf die angegebene Weise bis zum constant bleibenden Gewichte erhitzt.

Krystallwasserbestimmung: Ber. für  $C_{11}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  15.12.

Gef. » » 15.29.

Während des Trocknens zersetzte sich die Säure also nicht, ob- wohl man einen ganz schwachen Miazingeruch wahrnehmen konnte.

Die wasserfreie Säure gab bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}N_2O_2$ .

Procente: C 65.34, H 4.95.

Gef. » » 65.63, » 5.32.

Die *p*-Tolu-*β*-methylmiazincarbonensäure ist reichlich löslich in heissem Wasser, krystallisirt aber erst nach längerem Stehen wieder aus. Sie ist schwer löslich in heissem Alkohol und so zu sagen unlöslich in Benzol, Aether, Chloroform oder Ligroin; leicht dagegen in Eisessig, sowie in Mineralsäuren, Alkalien und warmer Soda- lösung.

Diese Miazincarbonensäure wurde durch folgende Salze und Deri- vate weiter charakterisirt.

Silbersalz,  $C_{10}H_9N_2COOAg + 4H_2O$ .

Einige Gramme des Ammoniumsalzes wurden in wenig Wasser gelöst und mit Silbernitratlösung versetzt; sofort fiel ein dicker, käsiger, gelblich weisser Niederschlag aus, der mit heissem Wasser ausgewaschen wurde. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, welchem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind; beim Stehen dieser Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure scheiden sich grosse, gelbe, durchsichtige Prismen ab.

Die Krystallwasserbestimmung der umkrystallisirten Substanz gab nach dem Erhitzen bis zum constanten Gewichte auf 110—115° folgende Resultate:

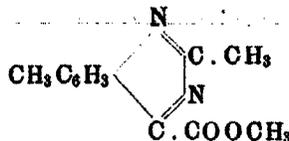
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9N_2COOAg + 4H_2O$ .  
 Procente:  $H_2O$  18.64.  
 Gef. » » 18.61.

Das durch Erhitzen von Wasser befreite Salz gab:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9N_2COOAg$ .  
 Procente: Ag 34.94.  
 Gef. » » 34.50.

Aus dem nicht umkrystallisirten, getrockneten Silbersalze wurden folgende zwei Ester der Miazincarbonensäure dargestellt.

*p*-Tolu- $\beta$ -methylmiazin- $\alpha$ -carbonsäuremethylester,



Ein Theil des Silbersalzes wurde mit dem doppelten Gewicht Jodmethyl am Rückflusskühler 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Nach dieser Zeit wurde das Reactionsproduct mit Aether extrahirt und vom Jodsilber abfiltrirt. Nach dem Verdunsten des Aethers und des überschüssigen Jodmethyls blieb ein schwach rothgefärbter Krystallkuchen zurück, der, zum Zwecke der Entfernung des freien Jods, mit Natriumhyposulfitlösung geschüttelt wurde. Aus Alkohol krystallisirt er in Blättchen, die bei 96° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{12}N_2O_3$ .  
 Procente: C 66.66, H 5.51.  
 Gef. » » 66.56, » 5.57.

Der Methylester ist sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

*p*-Tolu- $\beta$ -methylmiazin- $\alpha$ -carbonsäureäthylester,



Dieser Ester wurde analog wie der Methylester erhalten. Aetherrückstand — ein gelbroth gefärbtes Oel, das beim Stehen allmählich zu strahlförmig gruppirten Prismen erstarrte. Aus Alkohol krystallisirt er in grossen, gelbgefärbten flachen Prismen, die bei 71° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{14}N_2O_3$ .  
 Procente: C 67.82, H 6.08.  
 Gef. » » 67.50, » 6.37.

Der Aethylester ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Die Miazincarbonensäuren lösen sich zwar leicht in Mineralsäuren, besitzen also, wie die Amidosäuren, basischen und sauren Charakter, Salze mit Säuren konnten aber nicht isolirt werden, wegen der grossen Löslichkeit derselben. Die ätherischen Lösungen der Ester geben dagegen mit Chlorwasserstoff Niederschläge.

Das salzsaure Salz des Tolumethylmiazincarbonensäure-äthylesters,  $C_{10}H_9N_2COOC_2H_5 \cdot HCl$ , scheidet sich beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Aethylesters als ein voluminöser, weisser Niederschlag aus. Nach dem Trocknen über Aetzkali wurde bei der Chlorbestimmung 1 pCt. zu wenig gefunden.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{15}N_2O_2Cl$ .

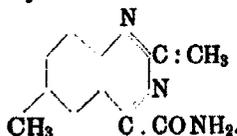
Procente: Cl 13.32.

Gef. » » 12.16.

Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid einen rothgelben, mit Pikrinsäure einen gelben, pulverigen Niederschlag.

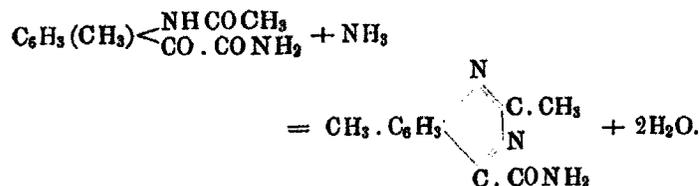
Beim Erhitzen der Ester der Miazincarbonensäure mit alkoholischem Ammoniak bekommt man das Säureamid:

*p*-Tolu- $\beta$ -methylmiazin- $\alpha$ -carbonensäureamid,



Grössere Mengen dieses Säureamids wurden indessen direct synthetisch gewonnen.

Wie nämlich Panaotovic<sup>1)</sup> gefunden hat, vereinigt sich Acetyl-*p*-methylisatin mit alkoholischem Ammoniak unter Bildung von Acetyl-*p*-methylisatinamid. Letzteres reagirt mit alkoholischem Ammoniak beim Erhitzen analog der Acetylmethylisatinsäure nach der Gleichung:



Das Säureamid von Panaotovic erhält man am zweckmässigsten aus einer Benzollösung des Acetyl-*p*-methylisatins auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak; schon nach einigen Minuten scheidet sich das Amid in kleinen, farblosen Nadelchen aus. Aus Alkohol krystalisirt es in seidglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $141^\circ$ .

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 33, 72.

5 g dieses Amids wurden mit 20 ccm alkoholischem Ammoniak 2 Stunden unter Verschluss auf 120—130° erhitzt. Nach dem Erkalten befanden sich in der rothgefärbten Lösung lange, farblose Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ganz rein erhalten wurden. Schmelzpunkt 212°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{11}N_3O$ .

Procente: C 65.67, H 5.47.

Gef. » » 65.43, » 5.42.

Dasselbe Miazincarbonsäureamid wurde nach zweistündigem Erhitzen des Miazincarbonsäureäthylesters mit alkoholischem Ammoniak auf 140° gewonnen. Nach dem Umkrystallisiren des Reactionproductes aus Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt 210—211°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{11}N_3O$ .

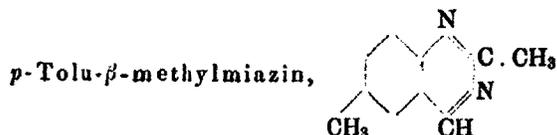
Procente: N 20.89.

Gef. » » 20.36, 20.67.

Das *p*-Tolu- $\beta$ -methylmiazin- $\alpha$ -carbonsäureamid löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol; in Wasser und Aether spärlich löslich und schwer löslich in heissem Benzol. Von Chloroform und Aceton wird es leicht aufgenommen.

Ein Versuch, aus dem Miazincarbonsäureamid durch Erhitzen mit Phosphorpenoxyd das entsprechende Nitril darzustellen, führte nicht zu dem gewünschten Ziele.

Aus der Miazincarbonsäure entsteht beim Erhitzen das



Die *p*-Tolu- $\beta$ -methylmiazin- $\alpha$ -carbonsäure zersetzt sich beim Erhitzen bis zum Schmelzen, wie schon erwähnt, unter Abgabe von Kohlendioxyd und Bildung von Miazin. Auch das Ammoniumsalz dieser Säure liefert bei der trocknen Destillation mit Calciumoxyd dasselbe Miazin.

Die beste Ausbeute erhält man aus der Säure selbst; sie wurde in einem Fractionskölbchen ganz gelinde erwärmt, wobei sie unter Entwicklung von viel Kohlendioxyd zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit zusammenschmolz. Beim stärkeren Erhitzen destillirte bei 255° (726 mm Barometerstand) ein hellgelbes, miazinartig riechendes Oel über, das in der Vorlage sofort zu einem citronengelben Kuchen erstarrte. Der Destillationsrückstand war sehr gering.

Aus Ligroin krystallisirte das Miazin in hellgelben, grossen Blättchen vom Schmelzpunkt 79°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}N_2$ .

Procente: C 75.95, H 6.33, N 17.72.

Gef. » » 75.83, » 6.23, » 17.56.

Das *p*-Tolu- $\beta$ -methylmiazin ist nur wenig löslich in Wasser, sehr leicht dagegen in anderen Lösungsmitteln.

Es wurde noch durch folgende Salze charakterisirt.

Salzsaures Salz,  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl$ .

Das Miazin wurde in wenig concentrirter Salzsäure gelöst und mehrere Tage im Exsiccator über Aetznatron stehen gelassen. Es setzte sich allmählich ein gelbweisser, pulveriger Niederschlag ab, der getrocknet und ohne weitere Reinigung analysirt wurde.

Analyse: Ber. für obige Formel.

Procente: Cl 18.25.

Gef. » » 18.00.

Das Salz zersetzt sich bei ungefähr  $180^\circ$ . Es ist leicht löslich schon in kaltem Wasser, schwer in kaltem, ausgiebig in heissem Alkohol; unlöslich in Aether oder Benzol.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes fällt das Platindoppelsalz sofort in mikroskopisch kleinen, gelben Kryställchen aus, die aus Alkohol in orangegelben, concentrisch gruppirten Nadelchen krystallisiren.

Pikrinsäureverbindung,  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3 OH$ .

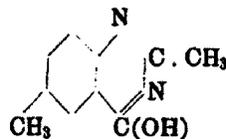
Aus vermischten alkoholischen Lösungen des Miazins und Pikrinsäure krystallisiren nach längerem Stehen goldgelbe, concentrisch gruppirte Nadeln. Schmelzpunkt  $145^\circ$ .

Analyse: Ber. für obige Formel.

Procente: N 18.08.

Gef. » » 18.61.

*p*-Tolu- $\beta$ -methyl- $\alpha$ -oxymiazin,



Den von v. Niementowski<sup>1)</sup> aus *o*-Amido-*p*-tolylamid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnenen Körper kann man auch aus dem *p*-Tolu- $\beta$ -methylmiazin durch Oxydation mit Chromsäure erhalten.

0.5 g Miazin wurde in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 0.6 g Chromsäureanhydrid (auf 1 Mol. des Miazins  $1\frac{2}{3}$  Mol. Chromsäure) zugesetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Flüssigkeit sehr bald dunkelgrün; nach dem Erkalten setzte sich ein hellgelbes Pulver ab, wahrscheinlich das Chromat des Oxymiazins. Aus dem Filtrat dieses Productes schied sich auf Zusatz von Natronlauge das Oxymiazin als weisser, voluminöser, aus seideglänzenden Nadel-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 40, 13.

chen bestehender Niederschlag ab. Das gelbe Pulver in warmem Wasser gelöst, gab beim Versetzen der Lösung mit Natronlauge dieselben Nadeln, vom gleichen Schmelzpunkt.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Oxymiazin in seidenglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln.

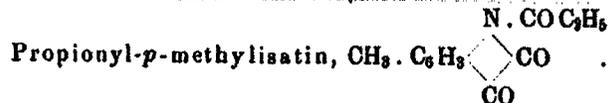
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}N_2O$ .

Procente: N 16.09.

Gef. » » 16.41.

Ausser der *p*-Tolu- $\beta$ -methylmiazincarbonensäure und den sich ableitenden Verbindungen wurden in analoger Weise die correspondirende *p*-Tolu- $\beta$ -äthylmiazincarbonensäure und die *p*-Tolu- $\beta$ -phenylmiazincarbonensäure nebst Derivaten untersucht.

Zunächst über das



Wird *p*-Methylisatin mit dem doppelten Gewicht Propionsäureanhydrid bis zum schwachen Kochen der sich dunkelroth färbenden Lösung im Oelbade erhitzt, so ist nach etwa einer Stunde die Acidylirung vollendet. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher nach dem Absaugen von Benzol umgelöst wurde. Goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 143°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}NO_3$ .

Procente: C 66.35, H 5.07.

Gef. » » 66.08, » 5.26.

Das Propionyl-*p*-methylisatin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol.

Die entsprechende Isatinsäure ist daraus unschwer zu gewinnen.



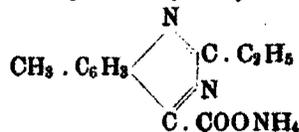
Löst man das Propionylmethylisatin in verdünnter Natronlauge und setzt dann zu der gelben Lösung unter Eiskühlung verdünnte Schwefelsäure, so fällt die Isatinsäure als weissgelbes Pulver aus. Umkrystallisirt aus Alkohol bildet sie kleine farblose Prismen vom Schmp. 161—162°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{13}NO_4$ .

Procente: C 61.27, H 5.33.

Gef. » » 60.81, » 5.35.

Die Säure ist spärlich löslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol oder Benzol löslich.

Ammoniumsalz der *p*-Tolu- $\beta$ -äthylmiazincarbonsäure.

Analog wie das Ammoniumsalz der Tolamethylmiazincarbonsäure wurde auch das Salz der Aethylmiazincarbonsäure gewonnen. Die Propionylmethylisatinsäure wurde zwei Stunden lang mit alkoholischem Ammoniak auf  $180^\circ$  erhitzt. Nach dem Erkalten resultirte eine röthliche Flüssigkeit, in welcher sich nach und nach farblose, lange, concentrisch gruppirte Nadeln ausschieden. Schmp.  $146^\circ$ .

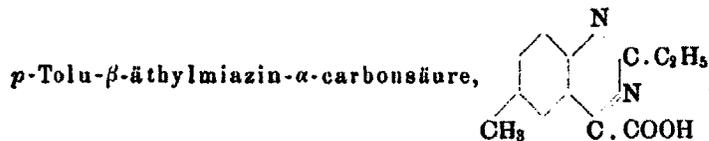
Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz gab stets zu wenig Stickstoff; dagegen war das Analyseergebniss der nicht umgelösten Krystalle das folgende:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ .

Procente: N 18.02.

Gef. » » 18.05.

Das Ammoniumsalz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Mit Metallsalzen giebt es verschiedenartig gefärbte Niederschläge.



Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes scheidet auf Zusatz von so viel verdünnter Salzsäure, bis Congopapier sich schwach bläut, sofort ein weisses Pulver aus, das mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet bei  $154^\circ$  unter Kohlendioxydabgabe schmilzt.

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

Proc.: C 66.66, H 5.55.

Gef. » » 66.95, » 5.62.

Diese Miazincarbonsäure enthält kein Krystallwasser. Sie löst sich spärlich in kaltem, leichter in heissem Wasser; schwer in kaltem, leicht in warmem Alkohol und ist nur wenig löslich in Aether oder Benzol, leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalien.

Von den Salzen dieser Säure wurde näher untersucht das

Silbersalz,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{COOAg}$ .

Auf Zusatz von Silbernitratlösung zu der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes der Aethylmiazincarbonsäure fällt sofort ein dicker, gelber, gallertartiger Niederschlag aus, der ausgewaschen und getrocknet ein fast weisses Pulver bildet. Dasselbe wurde in Wasser, welches mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt war, gelöst und im Exsiccator über Schwefelsäure einige Tage stehen gelassen.

Es schied sich aber nur eine unansehnliche Kruste auf der Oberfläche ab. Es wurde deshalb wieder in Lösung gebracht und das Ammoniak auf dem Wasserbade vertrieben, wobei grauweiße Blättchen ausfielen.

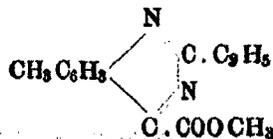
Analyse: Ber. für obige Formel.

Procente: Ag 33.43.

Gef. » » 33.22.

Mit Jodalkylen behandelt giebt es die Ester der Säure.

*p*-Tolu- $\beta$ -äthylmiazin- $\alpha$ -carbonsäuremethylester,



Das Silbersalz wurde mit überschüssigem Jodmethyl 2 Stunden am Rückflusskühler erwärmt und dann mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein dickes, hellbraunes Oel, welches in einer Kältemischung langsam zu einer schwach gelb gefärbten, käsigen Masse erstarrte. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er nach längerem Stehen in einer Kältemischung in zu Kugeln vereinigten Nadelchen. Schmp. 30°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Procente: C 67.82, H 6.08.

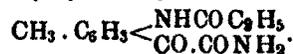
Gef. » » 68.11, » 5.60.

Der Methylester ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in anderen Lösungsmitteln.

Auf die gleiche Weise wie der Methylester wurde auch der Aethylester dargestellt. Hellgelbes Oel, das im Vacuum unzersetzt siedet. Wegen Mangel an Substanz konnte die Verbindung nicht genügend gereinigt werden.

Von weiteren Derivaten der *p*-Tolu- $\beta$ -äthylmiazincarbonsäure wurde auch das Amid gewonnen und zwar nicht aus dem Ester mit Ammoniak, sondern aus dem entsprechenden Isatinsäureamid.

Propionyl-*p*-methylisatinsäureamid,



Diese Verbindung wurde analog wie das Acetylmethylisatinsäureamid dargestellt. Propionylmethylisatin wurde in Benzol gelöst und mit alkoholischem Ammoniak zusammengebracht. Nach einigen Minuten schieden sich voluminöse, weiße Nadelchen ab, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 186° schmolzen.

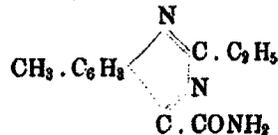
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: N 11.96.

Gef. » » 11.86.

Beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak giebt das Isatin-säureamid das

*p*-Tolu- $\beta$ -äthylmiazincarbonensäureamid,



Nach 2stündigem Erhitzen auf  $120^{\circ}$  krystallisirten aus der hellrothen Lösung lange, farblose Nadeln aus. Nach einmaligem Umlösen aus Alkohol schmolzen sie glatt bei  $168^{\circ}$ .

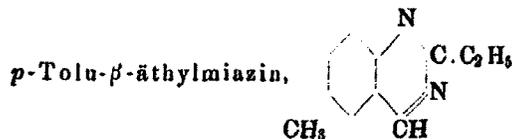
Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{13}N_3O$ .

Procente: C 66.97, H 6.04.

Gef. » » 67.31, » 6.06.

Dieses Säureamid ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser; es ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aether oder Benzol.

Wie schon bei der Angabe des Schmelzpunktes der Toluäthylmiazincarbonensäure bemerkt wurde, zersetzt sich diese Säure beim Schmelzen unter Kohlendioxydentwicklung. Das resultirende Product ist das



Dieses Miazin bildet sich gleichfalls bei der trockenen Destillation des Ammoniumsalzes der Äthylmiazincarbonensäure; nur ist die Ausbeute an Miazin aus der Säure eine bessere. Es siedet constant bei  $265-266^{\circ}$  (730 mm Barometerstand) und krystallisirt in der Vorlage in gelben, büschelig gruppirten Nadeln. Aus Ligroin umgelöst, schmilzt es bei  $38^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}N_2$ .

Procente: C 76.74, H 6.97, N 16.27.

Gef. » » 77.12, » 6.72, » 16.26.

Das Miazin ist reichlich löslich in Wasser, leicht in den übrigen Lösungsmitteln.

Platindoppelsalz,  $C_{11}H_{13}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ .

Erhalten durch Zufügen von Platinchloridlösung zu der salzsauren Lösung des Miazins. Es fällt sofort als dicker Niederschlag aus, der sich aus Alkohol als graugelbes Pulver absetzt.

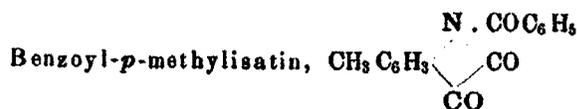
Analyse: Ber. für die obige Formel.

Procente: Pt 25.86.

Gef. » » 26.16.

Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kochendem Wasser.

Benzoësäureanhydrid reagirt mit *p*-Methylisatin analog wie Essigsäure- oder Propionsäureanhydrid unter Entstehung des



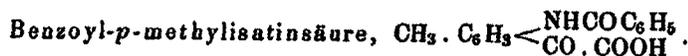
*p*-Methylisatin wurde mit dem dreifachen Gewicht Benzoësäureanhydrid 3—4 Stunden im Oelbade bis auf 160° erhitzt. Das Gemisch schmolz zu einer dunkelbraunen Masse zusammen, an welcher man keine weitere Veränderung wahrnehmen konnte. Nach dem Erkalten resultirte ein brauner Krystallkuchen, der wiederholt mit Benzol ausgekocht wurde. Es löste sich zunächst das im Ueberschuss vorhanden gewesene Säureanhydrid und die entstandene Benzoësäure, dann das noch zum Theil unverändert gebliebene Methylisatin; die am schwersten lösliche Benzoylverbindung konnte nur aus den letzten Benzolanszügen rein erhalten werden. Sie krystallisirt daraus in gelbgrünen, seideglänzenden Nadeln. Aus den ersten Benzolanszügen krystallisirten orangegefärbte Blättchen, die abermals mit Benzoësäureanhydrid erhitzt wurden. Das Reactionsproduct gab bei der fractionirten Krystallisation aus Benzol eine weitere Partie der reinen Benzoylverbindung. Gelbgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 193°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ .

Procente: C 72.45, H 4.15.

Gef. » » 72.06, » 4.62.

Die Benzoylverbindung ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, ausgiebig in heissem Aether oder Benzol löslich.



Das Benzoylmethylisatin wurde behufs Ueberführung in das Isatinsäurederivat in Natronlauge gelöst; Lösung fand aber im Gegensatze zu den Acetyl- und Propionylverbindungen erst beim Erwärmen statt. Die klare, gelbe Flüssigkeit gab auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure einen voluminösen Niederschlag, der getrocknet den Schmelzpunkt 183° zeigte.

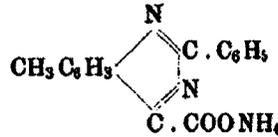
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ .

Procente: C 67.84, H 4.59.

Gef. » » 67.61, » 5.00.

Die Benzoylisatinsäure ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem und ausgiebig in heissem Alkohol löslich.

Mit alkoholischem Ammoniak giebt sie das

Ammoniumsalz der *p*-Tolu- $\beta$ -phenylmiazincarbonsäure,

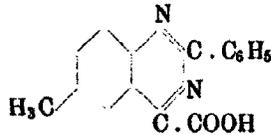
Erhalten durch dreistündiges Erhitzen der Benzoylmethylisatin-säure mit alkoholischem Ammoniak auf 100–110°. Die gelbe Lösung scheidet beim Erkalten weisse, seidenglänzende, concentrisch gruppirte Nadeln aus, die nach nochmaligem Umlösen aus Alkohol bei 161° schmolzen. Das Ammoniumsalz scheint beim Trocknen Ammoniak abzuspalten, denn es löst sich nie ganz in kochendem Wasser auf, wohl aber auf Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak und wiederholte Stickstoffbestimmungen gaben wenig befriedigende Resultate.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{15}N_2O_2$ .

Procente: N 14.94,

Gef. » » 13.60, 13.83.

Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit verschiedenen Metallsalzen schwer lösliche Niederschläge.

*p*-Tolu- $\beta$ -phenylmiazincarbonsäure,

Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu einer wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes fällt ein weisses Pulver aus, das nach dem Trocknen bei 155° schmilzt. Das Gewicht der Säure bleibt beim Erhitzen bis auf 120° constant.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{15}N_2O_2$ .

Procente: C 72.72, H 4.54.

Gef. » » 72.36, » 4.59.

Die Phenylmiazincarbonsäure ist so zu sagen unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, Aether oder Benzol. Ferner ist sie schwer löslich in verdünnten Mineralsäuren, wird dagegen von Alkalien leicht aufgenommen.

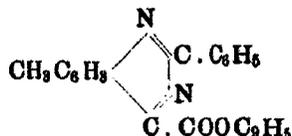
Silbersalz,  $C_{15}H_{11}N_2COOAg$ .

Eine wässrige Lösung des Ammoniumsalzes scheidet auf Zusatz von Silbernitratlösung einen dicken, gelben Niederschlag aus. Derselbe wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und das Ammoniak auf dem Wasserbade vertrieben, wobei das Salz pulvrig ausfiel.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{11}N_2O_2Ag$ .

Procente: Ag 29.57.

Gef. » » 29.11.

*p*-Tolu- $\beta$ -phenylmiazincarbonsäureäthylester,

Erhalten durch einstündiges Kochen des Silbersalzes mit Jodäthyl am Rückflusskühler. Nach dem Extrahiren mit Aether und Verdunsten desselben hinterblieben quer durcheinander verwachsene Prismen, welche aus Alkohol umgelöst wurden. Schmelzpunkt 121°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Procente: C 73.97, H 5.47.

Gef. » » 73.62, » 5.42.

Der Aethylester ist unlöslich in Wasser; schwer in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol und in Aether.

Benzoyl-*p*-methylisatinsäureamid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   $\begin{array}{l} \text{NHCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CONH}_2 \end{array}$ 

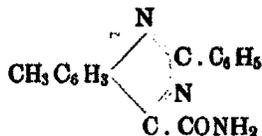
Aus einer Benzollösung des Benzoyl-*p*-methylisatins scheiden sich auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak schwach grün gefärbte Nadeln aus; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolzen sie bei 219°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: N 9.92.

Gef. » » 9.75.

Das Amid ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, reichlich in heissem Alkohol oder Benzol löslich.

*p*-Tolu- $\beta$ -phenylmiazincarbonsäureamid,

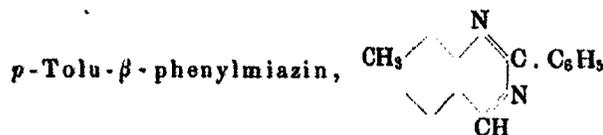
Obiges Isatinsäureamid wurde mit alkoholischem Ammoniak drei Stunden lang auf 150° unter Verschluss erhitzt; die hellrothe Lösung schied beim Erkalten centrisch gruppirte Nadelchen aus, die aus Alkohol umgelöst wurden. Schmp. 256°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 73.00, H 4.94.

Gef. » » 73.16, » 5.25.

Unlöslich in Wasser, sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Alkohol löslich.



Die Toluphenylmiazincarbonsäure zersetzt sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter lebhafter Kohlendioxidentwicklung; nach vollendeter Zersetzung siedet oberhalb 360° das sofort wieder erstarrende, gelbgefärbte Miazin, das aus Alkohol in kleinen, strohgelben Blättchen krystallisirt. Schmp. 133°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{17}N_2$ .

Procente: C 81.81, H 5.45, N 12.72.

Gef. » » 81.83, » 5.30, » 12.76.

Das Toluphenylmiazin ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin, ausgiebig in heissem Alkohol; leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Bei der Oxydation des Phenylmiazins mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung erhält man das Oxymiazin als gelbes Pulver, das sich sehr schwer in Alkohol und Benzol löst.

Das Toluphenylmiazin ist vollständig geruchlos.

I. Universitätslaboratorium, Zürich.

### 153. Franz Feist: Ueber Diketoexamethylen aus Bernsteinsäure.

[Vorgetragen in der Chemischen Gesellschaft in Zürich am 25. Februar 1895.]  
(Eingegangen am 11. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Die Ueberführung vieler zweibasischer Säuren durch trockne Destillation ihrer Kalksalze in ringförmige Ketone — z. B. der Adipinsäure in Ketopentamethylen <sup>1)</sup>, der Pimelinsäure in Keto-R-hexen <sup>2)</sup>, der Korksäure in Suberon <sup>3)</sup> u. a. m. <sup>4)</sup> — lassen diesen Process als eine allgemeine Reaction erscheinen. Es lag deshalb nahe, zu unter-

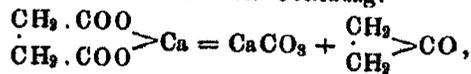
<sup>1)</sup> W. Wislicenus, Tagebl. der Naturf.-Versamml. 1889, 227.

<sup>2)</sup> Baeyer, diese Berichte 26, 231.

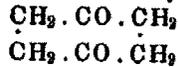
<sup>3)</sup> Boussingault, Ann. d. Chem. 19, 308; Tilley, Ann. d. Chem. 39, 166; Dale und Schorlemmer, diese Berichte 7, 806.

<sup>4)</sup> Semmler, diese Berichte 25, 3517; Zelinsky, diese Berichte 24, 4001; Auwers, diese Berichte 26, 367; Schad, diese Berichte 26, 224; Looft, diese Berichte 27, 1541; Ann. d. Chem. 275, 373; Kipping, diese Berichte 27, Ref. 594; Semmler, diese Berichte 25, 3350.

suchen, ob sich auch die Bernsteinsäure, als Kalksalz destillirt, in gleicher Weise zersetzt im Sinne der Gleichung:



beziehungsweise, ob sich zwei dieser primär gebildeten Komplexe  $\cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot$  zum Diketo-hexamethylen (1.4-Cyclohexandion)



vereinigen würden, welches bis jetzt nur aus Succinylobernsteinsäure-ester durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure<sup>1)</sup> oder durch directe Destillation<sup>2)</sup> erhalten werden konnte?

Die Producte der Destillation des bernsteinsäuren Kalks sind schon früher mehrfach untersucht worden, zuerst von d'Arcet<sup>3)</sup>, dann etwas eingehender von Funaro<sup>4)</sup>. Er begnügte sich indessen, das ölige Rohdestillat in eine grössere Zahl von Fractionen zu zerlegen und aus deren Analysen u. A. auf Heptyliden  $\text{C}_7\text{H}_{12}$ , Kresol, ein Phenol  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ , und Isobutylphenylketon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ , zu schliessen, ohne diese Producte irgendwie sonst chemisch zu charakterisiren. Ringketone, auf die er speciell fahndete, fand er nicht. Thatsächlich entsteht aber Diketo-hexamethylen, wenn auch in sehr geringer Menge, und die Ausbeute in Substanz wird durch die schwierige Isolirung noch bedeutend herabgedrückt.

1 kg Bernsteinsäure wurde in neutrales, bei  $150^\circ$  getrocknetes Kalksalz übergeführt und dies in Portionen aus einer ter Meer'schen Retorte destillirt. Das schwere ölige, dunkelbraune, indenartig riechende Destillat wurde zunächst tüchtig mit heissem Wasser behandelt, indem Dampf durchgeleitet wurde. Mit diesem geht ausserordentlich leicht schon in den ersten Antheilen ein hellgelbes, aromatisch riechendes, neutrales Oel über (Kohlenwasserstoffe und Ketone), ferner geringe Mengen Phenole und höchstens geringe Spuren Diketo-hexamethylen.

Im Destillationsgefäss bleibt ein Quantum Wasser, worin sich das leichtlösliche Diketo-hexamethylen befindet, und eine dicke braune Schmiere, die den grössten Theil der Phenole und noch geringe Mengen neutraler Producte neben Harz enthält. Man giesst die wässrige Lösung — welche die Eigenschaft (des Diketo-hexamethylens) besitzt, ammoniakalische Silberlösung sowie Fehling'sche Lösung in der Kälte zu reduciren, Soda-Permanganat sofort zu entfärben und mit Phenylhydrazin eine dicke milchige Trübung giebt — ab, arbeitet die Oele noch öfters mit heissem Wasser durch und schüttelt die ver-

<sup>1)</sup> Baeyer und Noyes, diese Berichte 22, 2170; Ann. d. Chem. 278, 91.

<sup>2)</sup> Herrmann, Ann. d. Chem. 211, 321. <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 16, 214.

<sup>4)</sup> Gazz. chim. 11, 274.

einigten wässrigen Antheile zunächst mit Natriumbisulfit, mit welchem sich das Diketon vereinigt. Zur Beseitigung von Verunreinigungen wird ein- bis zweimal mit Aether extrahirt, dann die Bisulfitlösung durch längeres Kochen mit Schwefelsäure am Rückflusskühler zersetzt. Man neutralisirt dann genau mit Soda, da die Lösung sich bei Sodaüberschuss sofort hellbraun färbt und zersetzt, wie dies Baeyer bereits angegeben hat. Durch Ausfrieren und Abfiltriren wird der grösste Theil des Natriumsulfates entfernt; man wäscht gut nach, bis das Filtrat nicht mehr Fehling'sche Lösung reducirt, sättigt die Flüssigkeit dann vollständig mit Ammonsulfat und zieht öfters (8—10mal) mit Chloroform aus. Dies Lösungsmittel hinterlässt eine braune geruchlose Flüssigkeit, aus der sich allmählich schöne dicke, oft sägeförmig gezähnte, Krystallgruppen abscheiden, bestehend aus fast reinem Diketohexamethylen. Nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus leichtsiedendem Ligroin, woraus es beim Erkalten in langen, feinen, farblosen Nadeln anschießt, ist es rein.

Analyse: Ber. für  $C_6H_8O_2$ .

Procente: C 64.28, H 7.14.

Gef. » » 63.61, 63.56, » 7.59, 7.16.

Es schmilzt bei  $78^\circ$ , besitzt die zuvor schon angegebenen reducirenden Eigenschaften, ist spielend löslich in Wasser und daraus kaum durch Aether extrahirbar; mit Phenylhydrazin giebt es eine dicke weisse Fällung des Hydrazons, das sich mit der Zeit, schnell auch beim Erwärmen, in eine gelbe Modification umwandelt; mit Eisenchlorid färbt es sich nicht, geht aber beim Erwärmen damit in Chinon über, das am Geruch leicht schon im Kleinen erkennbar ist; kurz, es weist alle von seinen Entdeckern angegebenen Eigenschaften auf. Die Totalausbeute belief sich nur auf 0.4—0.5 g.

Die übrigen Destillationsproducte des Calciumsuccinats bilden ein fast unentwirrbares Gemenge, das nicht sehr zur Untersuchung einlädt. Ich löste den harzigen Rückstand der Wasserdampfdestillation soweit möglich in Alkali, wodurch die Phenole gebunden wurden und trieb die neutralen Bestandtheile durch erschöpfende Destillation im Dampfstrom über. Ebenso wurden die zuerst gewonnenen leichtflüchtigen Oele, mit Alkali versetzt, nochmals mit Wasserdampf destillirt. Beide Dampfdestillate wurden mit Aether extrahirt und nach Befreien vom Lösungsmittel mit Glasperlenaufsatz fractionirt und von 10 zu 10 Grad aufgefangen. (Barometerstand 724 mm.) Die Fractionen  $130$ — $150^\circ$  bestehen aus einem leichten, farblosen, terpenartig riechenden Liquidum, dann folgen hellgelbe Flüssigkeiten von indenartigem Geruch bis  $210^\circ$  (Hauptmenge von  $180$ — $200^\circ$ ), schliesslich dickflüssige olivengrüne Oele. Alle Fractionen entfärben Brom in Schwefelkohlenstofflösung, ebenso Natriumpermanganat in der Kälte; dagegen wird

Fehling'sche Lösung erst sehr langsam beim Kochen reducirt. Analysen einzelner herausgegriffener Fractionen erlauben indess keine Schlüsse auf bestimmte Formen. Die alkalischen Phenollösungen wurden mit Schwefelsäure angesäuert, die Phenole mit Aether extrahirt, der sie als dunkelbraune Oele hinterlässt, die bei längerem Stehen nur geringe Spuren von Krystallen (Schmp. 157°) absetzen. Die Phenole wurden nun mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben, wodurch sie als hellgelbe, in Natronlauge fast völlig klar lösliche, Flüssigkeiten, frei von zurückbleibenden geringen Harzmengen, erhalten werden. Ihre wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau. Ein Theil dieser Phenole wurde nach Schotten-Baumann benzoylirt. Die Benzoylverbindungen sind theils flüchtig, theils krystallisiren sie (Schmp. 88—90°, Sdp. über 300°).

Chem.-analyt. Laborat. des Polytechnicums, Zürich.

#### 154. A. Hantzsch: Zur Isomerisation der Diazosulfanilsäure und der Diazoäther.

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Ueber die Umwandlung der gewöhnlichen, direct kuppelnden Diazosulfanilsäure (der Syn-Verbindung) in die nicht direct kuppelnde isomere Antisäure, das sogen. Nitrosamin, macht Bamberger folgende Angaben<sup>1)</sup>:

»p-Diazosulfanilsäure, in 33proc. Natronlauge eingetragen, ist schon nach einigen Minuten völlig isomerisirt . . . Es wird die Isomerisation sogar schon durch kalte 4proc. Natronlauge im Verlaufe von 4—5 Minuten bewirkt.«

Diese Angaben habe ich nicht bestätigen können. Zunächst über die Bedingungen der Farbstoffbildung der gewöhnlichen Diazobenzolsulfonsäure Folgendes:

Diazosulfanilsäure kuppelt im freien Zustande mit genau neutralem R-Salz nicht, wohl aber natürlich mit alkalischem R-Salz und alkalischem  $\beta$ -Naphтол. Ebenso kuppelt alkalische Diazobenzolsulfonsäure nur mit neutraler, nicht mit alkalischer R-Salzlösung. Diese letztere Erscheinung bleibt nach meinen Beobachtungen bei einer beliebigen kalten alkalischen Lösung der Diazosäure beliebig lange Zeit in gleicher Weise bestehen. Selbst die nach Bamberger hergestellte 33proc. Natronlösung der Säure wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich isomerisirt. Diese Lösung kuppelt, wohl wegen ihres sehr starken Ueberschusses an Alkali, schon augenblicklich nach ihrer

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 684.

Bereitung auch mit neutralem R-Salz nur sehr schwach. Beim längeren Stehen bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sie einen körnigen Bodensatz eines Salzes ab, welches, abgepresst und gewaschen, mit alkalischem R-Salz stark kuppelt, während das zum Vergleich aus kochender Lösung bereitete Salz der Antireihe unter ganz denselben Bedingungen keinen Farbstoff bildet. Ebenso erstarrt diese stark alkalische Lösung selbst nach Tagen noch nach dem Aufkochen zu einem Krystallbrei des in Nadeln krystallisirenden Iso-Anti-Salzes; diese Erscheinung vermindert sich nach wochenlangem Stehen nur deshalb, weil alsdann der grösste Theil der Säure als Natronsalz auskrystallisirt ist.

Von der Lösung der Diazosäure in 4proc. Natronlauge gilt ganz Aehnliches. Keinesfalls lässt sich auch hier eine erhebliche Isomerisation der Diazosulfanilsäure bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Minuten, ja selbst nach Tagen nachweisen. Wie Bamberger zu den entgegengesetzten Angaben gekommen sein mag, ist mir unerklärlich; dieselben beruhen vielmehr auf einem »unbegreiflichen experimentellen Fehler«. Auch dass nach Bamberger das »Nitrophenylnitrosamin«-Nitroantidiazobenzolhydrat genau wie eine echte Diazoverbindung kuppeln soll<sup>1)</sup>, vermag ich nicht zuzugeben, sie verläuft jedesfalls langsamer, als bei normalen Diazokörpern. Die Farbstoffbildung beginnt zwar augenblicklich, nimmt jedoch mit der Zeit evident stark zu.

Gegenüber meiner Auffassung, dass die bisher bekannten Diazoläther der Iso-Anti-Reihe zugehören, glauben v. Pechmann und Bamberger in drei z. Th. sehr ausführlichen Abhandlungen daran festhalten zu sollen, dass dieselben echte, normale Diazoverbindungen seien.

Hierzu führe ich vorher noch Folgendes an: Iso-Anti-Nitrodiazobenzolcyanid kuppelt direct, obgleich natürlich langsamer als das isomere Syneyanid. Danach ist es wohl klar, dass die directe Kuppelung des Nitrodiazobenzoläthers nicht als Gegenbeweis gegen seine Zugehörigkeit zur Isoreihe angesehen werden kann. Allein nach v. Pechmann<sup>2)</sup> sollen auch meine Versuche nicht beweisend sein, wonach Nitrodiazobenzoläther und Nitroantidiazobenzolnatrium nur graduell verschieden gegenüber einer durch Schütteln mit überschüssigem Naphtol bereiteten alkalischen Naphtollösung reagiren. Das in dieser Lösung enthaltene freie Naphtol lagere nämlich das Isosalz vorher um, so dass letzteres als normales Diazosalz kuppelt. Dieser Einwurf widerspricht den Lehren der Dissociationstheorie. Die von mir benutzte alkalische Naphtollösung reagirt gegen Lacmus und Phenolphthalein stark alkalisch; sie enthält also freie Hydroxyl-Ionen. Iso-Anti-Nitrodiazobenzolnatrium wird aber bekanntlich nur durch Säuren,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3419.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 173.

d. i. durch freie Wasserstoff-Ionen isomerisirt. Freie H-Ionen können aber neben freien OH-Ionen nicht bezw. nur in dem minimalen Betrage, welchem die Leitfähigkeit des reinen Wassers entspricht, bestehen; folglich kann in der betreffenden alkalischen Naphthol-lösung das »freie Naphtol« nur undissociirt, d. i. inactiv vorhanden sein, also unmöglich umlagernd wirken. Das Ergebnis ist also: Isonitrodiazobenzolnatrium kuppelt als solches mit freiem Naphtol, ähnlich wie der zugehörige Nitroäther; nur, was ich von jeher für wahrscheinlich erachtet habe, erheblich langsamer. Dass unter besonders gewählten Bedingungen das Natriumsalz gar nicht mehr, wohl aber noch der Aether kuppeln werde, war nur vorauszu sehen. Diese Bedingungen hat Bamberger in seiner ersten Abhandlung<sup>1)</sup> ermittelt. Darauf beruhen die mir auch an dieser Stelle entgegen gehaltenen und deshalb zu übergehenden »Vorwürfe«. In seiner zweiten Arbeit<sup>2)</sup> von 20 Seiten ist wesentlich neu nur die Darstellung anderer Diazoäther und deren Verseifung zu normalem Diazobenzolkalium. Allein diese letztere Thatsache ist für die vorliegende Frage ohne jede Beweiskraft, da bekanntlich auch Nitrosoacetanilid, also nicht einmal eine Diazoverbindung, geschweige denn eine normale, ebenfalls zu normalem Diazobenzolkalium verseift wird. Im Uebrigen enthält diese Arbeit Bamberger's geradezu eine Bestätigung meiner Voraussagen, insbesondere der Nicht-Existenzfähigkeit von normalen Syn-Diazoäthern. Denn Bamberger erhält nicht, wie man nach seiner Anschauung erwarten sollte, aus normalen Diazosilbersalzen, sondern gerade nur aus Iso-Diazosilbersalzen (angeblich von der Formel  $R \cdot NAg \cdot NO$  in glatter Weise die Diazoäther<sup>3)</sup>) — was wohl bei objectiver Betrachtung dazu führt, diese Aether eben als Iso- (d. i. Anti-) Aether anzusehen. Wenn Bamberger nur deshalb, weil er die (formell natürlich denkbaren) Syndiazoäther nicht erhält, jede Parallele zwischen Oximen und Diazohydraten leugnet, so ist diese eigenthümliche Schlussfolgerung nur dadurch zu erklären, dass er meine früheren Darlegungen über normale Diazoäther mit direct ausgesprochener Absicht<sup>4)</sup> ignorirt.<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3412–3420.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 225–244.

<sup>3)</sup> Nur das durch besonders leichte Isomerisation ausgezeichnete Nitrosalz lieferte den (hiernach isomerisirten) Nitroäther.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 3417.

<sup>5)</sup> Wie ich soeben ersehe, erscheint es jetzt auch Bamberger (vorletztes Heft der Berichte, S. 447) »möglich, dass die Diazoäther, wie Hantzsch ausgesagt hat, Isodiazokörper sind.« Wenn er aber fortfährt, Hantzsch würde hier »merkwürdiger Weise auf Grund falscher Beobachtungen Recht behalten«, so ist dieses schon an sich kaum mögliche Ergebnis dadurch zu erklären, dass meine Beobachtungen eben richtig, die von Bamberger aus seinen Beobachtungen früher gezogenen Schlüsse unrichtig und seine Angriffe unberechtigt gewesen sind.

In den »Schlussbemerkungen«<sup>1)</sup> werden von Hrn. Bamberger auf mich und meine Arbeiten ohne jede sachliche Begründung fast alle überhaupt nur möglichen Anschuldigungen gehäuft. Auf dieselben zu erwidern, ist deshalb nicht möglich, aber auch nicht nöthig. Die Entscheidung darüber, auf wessen Seite, namentlich auch betr. der Diazohydrate, Diazoäther und der Diazobenzolsäure, Irrthum und Vorwürfe schliesslich verbleiben werden, hat weder Hr. Bamberger noch irgend einer der Betheiligten zu treffen.

Wie das sachliche Urtheil ausfallen wird, ist mir, trotz aller Einwendungen von den verschiedensten Seiten, nicht zweifelhaft.

155. A. Hantzsch und A. Lucas: Ueber die Oxime des symmetrischen Trimethylbenzaldehyds.

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Wie zahlreiche Untersuchungen ergeben haben, ist der Einfluss von Substituenten am Benzolring auf das Verhalten, bezw. auf die Existenzfähigkeit aromatischer Aldoxime sehr bedeutend. Die Substituenten

begünstigen fast durchweg die Anti-Configuration  $\begin{matrix} R. C_6H_4. C. H \\ HO. \ddot{N} \end{matrix}$ ; vom *p*-Oxybenzaloxim und fast allen monosubstituirten Orthoaloximen hat die Synconfiguration  $\begin{matrix} R. C_6H_4. C. H \\ \ddot{N}. OH \end{matrix}$  überhaupt noch nicht her-

gestellt werden können, und nur beim *o*-Chlor und *o*-Nitrooxim ist die letztere, in sehr labilem Zustande, fixirt worden. Es hatte deshalb ein besonderes Interesse, Diorthoaloxime in dieser Hinsicht zu untersuchen, um zu sehen, ob und in welcher Weise das zweite in Orthostellung eingetretene Radical die Wirkung des ersten Orthosubstituenten beeinflusst. Da aber Aldehyde dieser Form sehr schwer zugänglich sind, wandten wir uns der Untersuchung eines leichter erhältlichen, zugleich noch in Parastellung substituirt Aldoxims zu, nämlich des symmetrischen Trimethylaloxims oder Mesitylaloxims, welches zugleich mit dem Aldehyd selbst durch die Arbeit von E. Feit<sup>2)</sup> bekannt geworden ist.

Als wichtigstes Ergebniss ist hierbei gefunden worden, dass im Gegensatze zu dem einfach orthomethylirten Oxim (Orthotolylaloxim) bei dem doppelt orthomethylirten Körper beide Isomere bekannt sind, dass also die zweite Orthomethylgruppe den der Antifiguration so günstigen Einfluss der ersten nahezu paralysirt. Das hier

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 243.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3544.

leicht erhältliche Synoxim zeigt aber, wie übrigens auch das Antioxim, einige bemerkenswerthe Abweichungen im Verhalten von den bisher bekannten Aldoximen. Beide Stereoisomere sind erheblich stabiler, also weniger leicht in einander umzuwandeln, als z. B. die Benzaldoxime. Da beide Isomere fest sind und die hohen Schmelzpunkte von  $125^{\circ}$  und  $179^{\circ}$  besitzen, lassen sich beide leicht auch neben einander nachweisen. So hat festgestellt werden können, dass bei der Behandlung des Aldehyds mit alkalischem Hydroxylamin nicht nur das Antioxim, sondern auch das Synoxim, obgleich nur in geringer Menge, entsteht; dass jedes der Oxime ein besonderes Chlorhydrat bildet, dass ätherische Salzsäure das eine Isomere aus dem anderen langsam durch Umdrehung bildet; weiter, dass, entsprechend der grösseren Beständigkeit auch des Antialdoxims gegen trocknen Chlorwasserstoff, dieses Isomere zum Theil als solches durch Phosphorpentachlorid die Beckmänn'sche Umlagerung erfährt, also nicht nur wie die übrigen aromatischen Aldoxime das Nitril liefert, sondern in Formmesidid  $C_6H_2(CH_3)_3.NH.CHO$  bzw. ein eigenartiges weiteres Reactionsproduct dieses letzteren verwandelt wird.

Ebenso besitzt das Mesitylsynaldoxim im freien Zustande nicht die bekannte grosse Neigung des festen Benzsynaldoxims, sich in das flüssige Antioxim umzulagern. Dafür ist die typische Reaction der Synaldoxime, in Nitrile zu zerfallen, hier besonders ausgesprochen; während diese Reaction bei den bisher bekannten Synaldoximen nur in Form der Acetate durch Behandlung mit Natriumcarbonat, erfolgt, zerfällt das Mesitylsynaldoxim schon beim Erwärmen seiner alkalischen Lösung direct in Trimethylbenzonitril. Die Tendenz zur Nitrilbildung ist auch sonst bei diesen Trimethylderivaten besonders ausgesprochen — man kann aus beiden Oximen durch Erwärmen mit wässriger Salzsäure überhaupt nicht den Aldehyd regeneriren, sondern erhält statt dessen quantitativ das Nitril — kurz, man ersieht aus Allem, dass die in Orthostellung eingeführten Methylgruppen die Eigenschaften der Körperklasse sehr wesentlich beeinflussen, wie dies, freilich in ganz anderem Sinne, durch die Untersuchungen V. Meyer's für die Diorthosubstituirten Benzoesäuren bekannt geworden.

Zunächst über die Gewinnung des Aldehyds und die hierzu dienenden Substanzen einige Bemerkungen.

Mesitylen wurde nach bekannten Methoden in Trimethylacetophenon  $C_6H_2(CH_3)_3.CO.CH_3$  und dieses in Mesitylgyoxylsäure  $C_6H_2(CH_3)_3.CO.COOH$  verwandelt, wobei beide Producte zu rund 90 pCt. der theoretischen Menge entstanden. Die Destillation der Mesitylgyoxylsäure führt bekanntlich nicht nur zum Trimethylbenzaldehyd unter Abspaltung von Kohlensäure, sondern gleichzeitig

auch zur Trimethylbenzoesäure unter Abspaltung von Kohlenoxyd. Aber es muss hinzugefügt werden, dass auch erhebliche Mengen der Glyoxylsäure unverändert mit übergehen, weshalb man das Säuregemisch nach Abtrennung des Aldehyds durch Alkali zweckmässig nochmals destillirt. Selbst die wiederholt destillirten Partien zeigten sich nicht frei von der Ketonsäure. Auch war noch eine andere Säure vorhanden, über deren Trennung und Isolirung der Eine von uns später berichten wird.

Der Trimethylbenzaldehyd war selbst durch wiederholtes Fractioniren des in Alkali unlöslichen Antheiles nicht von einem ganz scharfen Siedepunkte zu erhalten; Feith giebt 235—240° an, was wir für die Hauptfraction bestätigen können. Wir zogen es deshalb vor, den unreinen Aldehyd direct zu oximiren.

Mesityl-Antialdoxim,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{H}$   
HO.N

ist identisch mit dem von Feith erhaltenen Oxim, wurde auf die übliche Weise gewonnen, und bildet, aus der Alkalilösung durch Kohlendioxyd gefällt und aus Aether umkrystallisirt, schöne, anscheinend rhombische Prismen. Der Schmelzpunkt wurde stets bei 124° gefunden; der von Feith zu 127° angegebene konnte nicht erreicht werden.

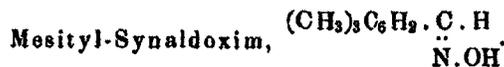
Analyse: Ber. Procente N 8.58.  
Gef. » » 8.55.

Als Antialdoxim charakterisirt es sich durch sein vermittelst Essigäther leicht zu gewinnendes Acetat,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{H}$   
 $\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{N}$ ,  
welches gut krystallisirt, bei 68° schmilzt und von Natriumcarbonat beim Erwärmen wieder in das ursprüngliche Oxim zurückverwandelt wird.

Ber. Procente: N 6.83 pCt.  
Gef. » » 6.80, 6.92 »

Das Antioxim bleibt beim Erhitzen in wässriger und auch in alkalischer Lösung (im Gegensatz zum Synoxim) ganz unverändert. Dagegen wurde, als versucht werden sollte, aus dem reinen Oxim durch Erwärmen mit Salzsäure den reinen Aldehyd darzustellen, ausschliesslich Trimethylbenzonnitril gebildet, welches im Anschluss an das Synoxim besprochen werden soll. Diese Reaction ist bei einem Antialdoxim nur nach vorheriger Umwandlung in das Synoxim möglich, und kann dem Umstande verglichen werden, dass auch die Acetate der Antreihe beim Erwärmen in Säurenitrile übergehen. Aus diesem Anlass wurde, was noch nicht bekannt zu sein scheint, constatirt, dass auch das gewöhnliche Benzaldoxim beim Erwärmen mit wässriger Salzsäure nicht ausschliesslich Benzaldehyd regenerirt, sondern nicht ganz unerhebliche Mengen von Benzonnitril

liefert; denn das mit Wasserdampf übergegangene Oel liess sich nicht wieder vollständig oximiren, sondern liess ein unangreifbares, in Alkali nicht lösliches Liquidum zurück, das mit Benzotrinitrid identifizirt werden konnte.



Wie schon oben erwähnt, ist nicht nur die Existenz und die erhebliche Beständigkeit dieses diorthomethylirten Oxims von Interesse, sondern auch die Umstände, unter denen es gebildet wird.

Es bildet sich zunächst in kleinen Mengen schon aus dem Aldehyd direct. Löst man, wie bei der Darstellung des Antioxims stets verfahren wurde, 1 Mol. Aldehyd in einer Lösung von 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 2 Mol. Natron, so wird der klaren alkalischen Flüssigkeit durch Aether eine geringe Menge eines Gemisches von Synaldoxim und Antialdoxim entzogen, aus dem man das erstere durch Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol, als schwerer löslich, isoliren kann. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, dass beide Oxime ihrer alkalischen Lösung zum Theil entzogen werden können, da sie beide nicht ausgesprochen sauer fungiren; dass aber speciell das Synoxim noch erheblich schwächer ist, als das Antiderivat.

Bei der Umwandlung des Antioxims in das Synoxim durch Salzsäuregas in ätherischer Lösung und nachherige Behandlung des ausgefallenen Chlorhydrats mit Soda zeigen sich ebenfalls einige neue Phänomene. Die beim Einleiten der Salzsäure zuerst ausfallenden Krystalle regeneriren hierbei nämlich das ursprüngliche Oxim, wenn auch meist schon in Begleitung von etwas Synoxim; denn der Schmelzpunkt ist meist unscharf und höher als 125°. Sie bestehen also vorwiegend aus Antialdoximchlorhydrat. Leitet man weiterhin Chlorwasserstoff in die ätherische Suspension des zuerst ausgefallenen Krystallmagnas so lange ein, bis derselbe unabsorbirt entweicht, so erhält man aus der Carbonatlösung das reine Synoxim vom Schmp. 179°; alle vorher entnommenen Proben erwiesen sich durch den unscharfen und wechselnden Schmelzpunkt als Gemische der beiden Isomeren. Setzt man das Einleiten von Salzsäure noch weiter fort, so geht das Synaldoximchlorhydrat allmählich wieder in Lösung, ergab aber beim Behandeln des Verdunstungsrückstandes mit Soda merkwürdiger Weise wieder ein Gemisch beider Oxime.

Was also zuerst von dem Einen von uns festgestellt<sup>1)</sup> und sodann von Dunatan und Luxmoore<sup>2)</sup> für die Benzaldoxime speciell scharf nachgewiesen wurde, zeigt sich hier besonders prägnant: das Antialdoxim erzeugt erst ein ihm zugehöriges Chlorhydrat und ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 929.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, Ref. 599.

wandelt sich als solches durch überschüssige Salzsäure in das stereoisomere Synchlorhydrat. Merkwürdig ist freilich, dass beim längeren Einleiten des Salzsäuregases hier wieder Gemische entstehen. Da sich aber bei der Verarbeitung dieser stark sauren und rauchenden Lösungen die Anziehung von Wasser nie ganz vermeiden lässt, könnte das rückgebildete Antialdoxim vielleicht auch durch den Einfluss des Wassers entstanden sein; analog wie Benzsynaldoximchlorhydrat durch wässrige Säuren zum Theil zum Antioxim isomerisirt wird.

Mesitylsynaldoxim krystallisirt in feinen weissen Nadeln vom Schmp.  $179^{\circ}$  und ist in allen üblichen Lösungsmitteln bedeutend schwerer löslich als das Stereoisomere.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}NO$ .

Procente: N 8.58.  
Gef. » » 8.50.

Ein Acetat konnte trotz Bemühens nicht erhalten werden. Essig-anhydrid lieferte stets nur direct Trimethylbenzonitril.

Die grosse Tendenz, in Nitril überzugehen, zeigt sich in letzterem Falle nur qualitativ von den übrigen Synaldoximen verschieden. Allein was bisher noch bei keinem Synaldoxim beobachtet wurde, tritt hier ein: das Oxim löst sich zunächst bei seiner sehr wenig ausgesprochenen sauren Natur nur in viel überschüssigem Natron auf; die so erhaltene klare Lösung trübt sich aber schon bei gelindem Erwärmen und hat beim Sieden quantitativ das Nitril abgeschieden.

Hiermit ist das erste Beispiel dafür gegeben, dass ein Synaldoxim als solches, nicht als Acetat, in wässriger Lösung direct in ein Säurenitril übergeht. Bei Abwesenheit von Alkali lässt sich die wässrige Lösung übrigens zum Sieden erhitzen, ohne Nitril oder auch Antioxim zu liefern; sie bleibt völlig unverändert.

Trimethylbenzonitril,  $(CH_3)_3C_6H_2.CN$ .

ist, während wir ihm bei dieser Arbeit wiederholt begegneten, inzwischen bereits von Küster und Stallberg<sup>1)</sup> beschrieben worden, deren Angaben wir, namentlich hinsichtlich seiner grossen Beständigkeit gegen Verseifungsversuche, nur bestätigen können. Erst durch anhaltendes Digeriren mit alkoholischem Kali bei  $100^{\circ}$  entstand Trimethylbenzamid vom Schmp.  $189^{\circ}$ . Nur den Siedepunkt des eigenartig unangenehm riechenden Nitrils fanden wir nicht bei  $225-230^{\circ}$ , sondern bei  $235-238^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{11}N$ .

Procente: N 9.65.  
Gef. » » 9.66.

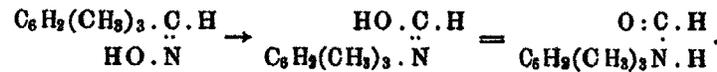
Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid wird das Säureamid wieder in das Nitril zurückverwandelt, was mit Bezug auf die so gleich zu besprechenden Erscheinungen hervorzuheben ist.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 278, 207.

### Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Trimethylbenzaloxime.

Diese Reaction führt bekanntlich bei allen bisher bekannten aromatischen Aldoximen direct zum Säurenitril; Anti- und Synoxime verhalten sich hier gleichartig, d. i. erstere werden vorher in letztere umgelagert. Anders die fetten Aldoxime, die nach Dunstan und Dymond <sup>1)</sup> erhebliche Mengen von Säureamid erzeugen. Noch anders endlich die Trimethylbenzaloxime.

Das Synoxim reagirt allerdings, wie kaum anders zu erwarten, normal, es liefert Trimethylbenzonitril. Dagegen verhält sich das Antioxim, wenigstens zum Theil, gegen Phosphorchlorid so, wie jedes Antioxim als solches die Beckmann'sche Umlagerung erleiden würde, wenn es sich nicht hierbei (vorher oder gleichzeitig) in das Synoxim umlagerte: es entsteht nämlich das den Aldoximen isomere Formmesidid,  $\text{CHO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ . Diese Reaction lässt sich folgendermaassen darstellen (wobei die intermediär gebildeten Chloride ausgelassen worden sind):



Sie erfolgt danach genau so wie die Beckmann'sche Umlagerung bei den Ketoximen, und zeigt, da eben alle anderen aromatischen Antialdoxime unter diesen Reactionsbedingungen nur Nitrile liefern, wiederum die Sonderstellung und grössere Stabilität dieses trimethylirten Benzaloxims. Uebrigens lässt sich diese letztere Reaction auch hier nie vermeiden; es bilden sich im Gegentheil nebenbei stets noch erhebliche Mengen von Trimethylbenzonitril. Endlich begegnet man stets, wenn auch in wechselnder Menge, einem höchst eigenthümlichen Körper, der sich durch seine intensiv gelbe Farbe sofort bemerkbar macht. Auch diese Substanz liefert ihre specifischen Zersetzungsproducte, so dass diese in den bisher bekannten Fällen sehr einfache Reaction hier eine ganze Reihe von Körpern erzeugt und zu trennen nöthigt.

Formmesidid,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{COH}$ , entsteht nur dann in einigermaassen erheblicher Menge, wenn man bei niederer Temperatur arbeitet und einen Ueberschuss von Phosphorpentachlorid vermeidet. Den gleichzeitig entstandenen anderen Producten wird es durch Auskochen des Rückstandes mit Wasser entzogen, worin es in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist. Es schmilzt bei  $176^\circ$ , entsteht auch beim Kochen von Ameisensäure mit Mesidin und wird im Einschmelzrohre schon bei  $100^\circ$  durch rauchende Salzsäure wieder in seine Componenten gespalten. Lässt man dagegen das Phosphor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, Ref. 461.

pentachlorid vorwalten, d. i. lässt man die ätherische Lösung des Oxims zu überschüssigem, mit etwas Aether überschichtetem Pentachlorid so rasch hinzufliessen, dass der Aether andauernd gelinde siedet, so erscheint neben Trimethylbenzonnitril, als Hauptproduct der erwähnte gelbe Körper, welcher bei der Behandlung mit kaltem Alkohol oder auch mit Wasserdampf fast intact zurückbleibt und aus Aether oder Benzol ohne Schwierigkeit, aus Alkohol nur mit Vorsicht umkrystallisirt werden kann und prachtvoll citronengelbe Nadeln vom Schmp. 178° bildet. Die Analyse führte zu der Verhältnissformel  $C_{10}H_{12}NCl$ .

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

Procente: C 65.9, H 6.6, Cl 19.5.

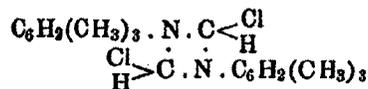
Gef. » » 65.8, » 7.1, » 19.2.

Die Verbindung, welche bisher ohne jedes Analogon dasteht, erscheint danach empirisch entweder als Trimethylbenzaldoxim, in welchem das Hydroxyl durch Chlor ersetzt ist, oder als ein analoges Derivat des in der tautomeren Nebenform gedachten Formmesidids,  $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot N : C \begin{smallmatrix} OH \\ H \end{smallmatrix}$ . Letztere Auffassung ist die richtige; denn die Verbindung entsteht auch aus Formmesidid und Phosphorpentachlorid, und da hierbei die Rückbildung des isomeren Trimethylbenzaldoxims ausgeschlossen ist, ist diese Entstehungsart die directe, diejenige aus dem Oxim also die indirecte, d. i. auf die intermediäre Bildung von Formmesidid zurückzuführen. Diese erstere Reaction ist sogar der letzteren weit vorzuziehen, da sie völlig glatt verläuft; die Substanz wurde daher von nun ab stets aus Formmesidid gewonnen.

Diese gelbe Verbindung besitzt indess, wie schon nach ihren Eigenschaften zu erwarten, nicht die einfache Molecular- bzw. Constitutionsformel  $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot N : C \begin{smallmatrix} Cl \\ H \end{smallmatrix}$ , sondern das doppelte Moleculargewicht. Durch Gefrierpunktsbestimmung in Benzollösung wurde ermittelt:

Ber. für  $(C_{10}H_{12}NCl)_2$ : Mol.-Gew. 363,  
Gef. » » 343.

Als mögliche Constitutionsformeln kommen nur zwei in Betracht: entweder liegt ein möglichst einfach verdoppeltes Molekül,  $(C_6H_2(CH_3)_3 \cdot N : C \begin{smallmatrix} Cl \\ H \end{smallmatrix})_2$ , vor, welches alsdann wohl die folgende Structurformel erhalten muss:



oder ein unter Kohlenstoffbindung durch Verdoppelung der Gruppe

$C_6H_2(CH_3)_3 \cdot NH \cdot CCl$  erzeugtes Molekül, welches danach folgendermaassen constituiert wäre:



Durch das sogleich zu besprechende Verhalten der Substanz, wonach sie in letzter Instanz immer wieder in Ameisensäure und Mesidin übergeht, wird indess die letztere Formel sehr unwahrscheinlich; die erstere trägt demselben besser Rechnung. Daher mag die Verbindung als dimoleculares Formmesididchlorid bezeichnet werden.

Dimoleculares Formmesididchlorid ist in Wasser gar nicht, in Alkohol schwer, in Aether leicht und in Benzol und Chloroform sehr leicht und mit stark gelber Farbe löslich. Es wird selbst von siedendem Wasser, von Ammoniak und wässrigen Alkalien so gut wie gar nicht angegriffen. Auch verdünnte Säuren wirken kaum ein. Dagegen wird die alkoholische Lösung beim Erwärmen unter Zersetzung langsam entfärbt und nimmt saure Reaction an. Ebenso löst sich die Substanz in concentrirter Schwefelsäure auf; die anfangs blau-rote Lösung wird unter Entwicklung von Salzsäure rasch hellgelb. In beiden Fällen entsteht ein und dasselbe farblose Umwandlungsproduct, welches durch Zusatz von Wasser gefällt wird und sich durch noch grössere Indifferenz auszeichnet. Dasselbe besitzt die Zusammensetzung des ursprünglichen Formmesidids bezw. Trimethylbenzaldoxims oder Trimethylbenzamids. Die aus siedendem Toluol umkrystallisirte Substanz ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}NO$ .

Procente: C 73.6, H 7.97, N 8.58.

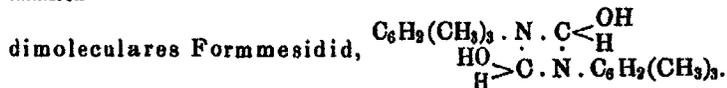
Gef. » » 73.5, » 7.8, » 8.4

Der Körper ist aber ebenfalls zufolge der Moleculargewichtsbestimmung, die bei seiner Schwerlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln nur in Phenol ausgeführt werden konnte, dimolecular:

Ber. für  $C_{20}H_{26}N_2O_2$ : Mol.-Gew. 326,

Gef. » » 308,

er ist daher wohl das dem obigen Chlorid analoge Hydroxyderivat, nämlich



Es findet also durch Einwirkung des Alkohols oder der Schwefelsäure auf das gelbe Chlorid ein directer Ersatz von Chlor durch Hydroxyl statt. Uebrigens ist es bemerkenswerth, dass bei dieser Reaction, namentlich bei Anwendung von Alkohol, sehr häufig eine kleine Menge Formmesidid zugleich entsteht, die alsdann in der Mutterlauge zurückbleibt und aus heissem Wasser vom Schmp.  $176^\circ$  erhalten wurde.

Dimoleculares Formmesidid ist selbst in siedendem Alkohol schwer und nur in Phenol, sowie in concentrirter Schwefelsäure leicht löslich. Es schmilzt bei 285° und sublimirt bei noch höherer Temperatur unzersetzt. Von Alkalien und Säuren wird es selbst bei 100° nicht verändert; auch nicht von alkoholischen Lösungen derselben.

Von concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohre wird es bei 150° noch nicht, wohl aber bei 200° zersetzt. Als einzige Spaltungsproducte waren wiederum mit Leichtigkeit Mesidin und Ameisensäure nachweisbar. Durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid unter Mitwirkung von Phosphoroxychlorid wird das weisse dimoleculaire Formmesidid wieder in das gelbe dimoleculaire Chlorid zurückverwandelt.

Endlich wurde bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Mesitylantialdoxim häufig, obgleich immer nur in sehr kleiner Menge, als Begleiter des dimolecularen Formmesidids, eine ihm sehr ähnliche Substanz aufgefunden, die sich von jenem durch ihre Unlöslichkeit in siedendem Benzol trennen lässt und noch indifferentere zu sein scheint. Sie schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern sublimirt sehr charakteristisch, das Reagenzrohr wie mit einem Spinnengewebe durchsetzend. Wegen der geringen zu Gebote stehenden Menge konnte nur festgestellt werden, dass sie mit Salzsäure bei 200° ebenfalls Mesidin und Ameisensäure, und mit Phosphorchlorid ebenfalls dimoleculares Formmesididchlorid liefert. Sie ist sonach dem dimolecularen Formmesidid entweder polymer oder stereoisomer.

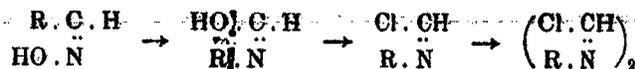
Somit bestehen, unter der Annahme, dass der letzterwähnte Körper ebenfalls ein polymerisirtes Formmesidid ist, nicht weniger als sechs Körper von der Formel  $C_6H_2(CH_3)_3.CNOH_2$ , welche sämmtlich aus Trimethylbenzaldehyd und Hydroxylamin wenigstens indirect erhalten worden sind. Es sind dies also:

1. Trimethylbenzantialdoxim.
2. Trimethylbenzsynaldoxim.
3. Trimethylbenzamid.
4. Formmesidid.
5. Dimoleculares Formmesidid.
6. Hochmoleculares Formmesidid.

Das merkwürdige Verhalten des trimethylirten Benzaldoxims bezw. des formylirten Trimethylanilins (Formmesidids) gegenüber Phosphorchlorid legte die Frage nahe, ob auch bei anderen Aniliden Aehnliches zu Tage trete. Dass das Acetanilid mit Phosphorpentachlorid ganz anders reagirt, geht aus Wallach's<sup>1)</sup> Untersuchungen hervor. Auch Acetmesidid giebt keinen analogen Körper, ja nicht einmal eine gelbe Lösung. Dagegen entsteht aus Formanilid und Phosphorpentachlorid wenigstens eine intensiv citronengelbe Lösung, die danach wahrscheinlich das dem gelben dimolecularen Formmesididchlorid

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 184, 86.

analoge Formanilidderivat enthält. Freilich scheiterten die Versuche zur Isolirung desselben an seiner grossen Zersetzlichkeit. Immerhin scheint danach der Formylgruppe diese Specialreaction eigenthümlich zu sein; vielleicht, dass sie mit deren Reaction als »Oxymethylen«, zufolge den schönen Untersuchungen von Claisen und W. Wislicenus, zusammenhängt. Endlich ist zu bemerken, dass auch viele Antialdoxime, z. B. Benzantialdoxim und *o*-Anisantialdoxim, mit Phosphorpentachlorid je nach den Einwirkungsbedingungen mehr oder minder stark gelb gefärbte Lösungen erzeugen, die freilich sehr unbeständig sind, die aber doch vielleicht darauf hindeuten, dass sehr viele Antialdoxime der aromatischen Reihe, wenn auch wohl nur in minimaler Menge, als solche durch Phosphorchlorid im Sinne der Reaction:



in formylirte Anilide bzw. deren dimoleculare Chloride verwandelt werden.

#### 156. A. Hantzsch und J. Urbahn: Zur Kenntniss der Hydroxamsäuren und Oxyfurasanderivate.

(Eingegangen am 27. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Wie wir in einer ersten Mittheilung<sup>1)</sup> angeführt haben, entstehen nicht nur aus Oxalester, sondern auch aus Malonsäureäther durch Einwirkung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung Verbindungen, welche die Hydroxamsäuregruppe zweimal enthalten, also Dihydroxamsäuren.

Wir haben unsere Versuche seitdem auch auf den Bernsteinäther ausgedehnt, und obgleich wir dabei die reine Bernsteinhydroxamsäure nicht gewonnen haben, konnten wir doch diese Substanz wenigstens in Form eines eigenthümlichen Tetracetates isoliren, und dabei constatiren, dass auch die Oxaldihydroxamsäure leicht, die Malondihydroxamsäure nur schwierig ein analoges Product liefert.

Bernsteinäther und Hydroxylamin wirken sowohl bei Anwesenheit von Ammoniak als auch von Natron oder Kali nur sehr langsam auf einander ein; im ersteren Falle erhält man zudem durch Umkrystallisiren des durch überschüssiges Ammoniakgas langsam entstehenden Niederschlages Gemische, in denen sich nachweislich Succinamid neben den Ammonsalzen der Succinaminhydroxamsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 799.

und der Bernsteinhydroxamsäure befindet. Nach sehr häufigem Umkrystallisiren der schwerst löslichen Partieen resultirte Succinamid vom Zersetzungspunkte 245°.

Analyse: Ber. Proc.: C 41.4, H 6.8, N 24.1.

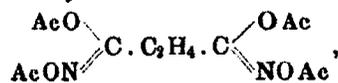
Gef. „ „ 40.7, „ 6.7, „ 23.6.

Die leichter löslichen Antheile, welche die typische Eisenchlorid-reaction der Hydroxamsäuren sehr stark zeigen, liessen sich nicht durch Umkrystallisiren reinigen.

Dass sie ein Gemisch von Succinaminhydroxamsäure und Bernsteinidihydroxamsäure sein dürften, wird durch die Analysen des durch Kochen mit Essig-anhydrid entstehenden krystallisirten Productes wahrscheinlich, welche auf ein durch Succinaminhydroxamsäure-Acetat verunreinigtes Bernsteinhydroxamsäure-Tetraacetat hinweisen. Dieses letztere charakteristische Product erhält man indessen besser und reiner, wenn man das die Amidbildung befördernde Ammoniak durch fixes Alkali ersetzt und folgendermaassen arbeitet:

Bernsteinäther und Hydroxylaminchlorhydrat werden in gleichen Mengen mit concentrirter Natronlauge unter Kühlung andauernd bis zur Bildung einer homogenen klaren Lösung geschüttelt. Diese letztere zeigt alle Reactionen der Hydroxamsäuren, bildet auch insbesondere nach dem Neutralisiren mit Essigsäure die charakteristische schleimige, grüne Fällung mit Kupferacetat. Allein dieselbe ist schwer auszuwaschen und erzeugte ausserdem nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff eine Lösung, die zwar die freie Hydroxamsäure, stets aber auch erhebliche Mengen von Salzsäure enthielt, und daher beim Eindampfen und sogar beim Eindunsten durch die spaltende Wirkung der Salzsäure sehr viel Bernsteinsäure regenerirte. Ganz beständig ist dagegen die Hydroxamsäure in alkalischer Lösung; deshalb kann das erwähnte Filtrat nach Zusatz von Ammoniak unzersetzt concentrirt werden. Freilich krystallisirte weder dieses Ammonsalz noch andere Salze, womit zwar die Abwesenheit grösserer Mengen von Bernsteinsäure dargethan, aber auch die Möglichkeit zur Isolirung der Hydroxamsäure ziemlich ausgeschlossen war. Versetzt man aber das mit Ammoniak zur Syrupdicke eingedampfte Filtrat mit Essigsäureanhydrid bis zur klaren Lösung, so krystallisirt nach einiger Zeit in grossen Mengen

Bernsteinhydroxamsäure-Tetraacetat,



in schönen langen Nadeln. Es lässt sich am besten aus Essigsäure-umkrystallisiren und durch Waschen mit Alkohol reinigen, schmilzt bei 130°, ist in Aether kaum, in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in der Hitze ziemlich leicht und ohne jede Zersetzung löslich. Demu

es zeigt weder an sich, noch nach dem Kochen mit Wasser die Eisenchlorid-Färbung. Wohl aber wird es durch Alkalicarbonate und Ammoniak langsam, durch Alkalien ziemlich rasch in seine Componenten gespalten, da die so erhaltenen Lösungen nach dem Ansäuern die Dunkelfärbung mit Eisenchlorid wieder hervortreten lassen.

Uebrigens lässt sich das Tetraacetat auch aus den Einwirkungsproducten von Ammoniak auf ein Gemisch von Bernsteinäther und salzsaurem Hydroxylamin fast rein erhalten, wenn man einen Ueberschuss des Ammoniaks möglichst vermeidet und bei guter Kühlung arbeitet: Die Hauptmenge des gebildeten Salmiaks wird durch Alkohol ausgefällt. Das Filtrat vom Chlorammonium, welches bis zur Syrupconsistenz eingedampft wurde, und auch hier nicht erstarrte, ergab durch Erwärmen mit Essiganhydrid ein mit dem obigen identisches Product:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}N_2O_8$

Procente: C 45.5, H 5.0, N 8.9.

Gef. » 1. » 45.4, » 5.5, » 8.9.

» » 2. » 45.1, » 5.4, » 8.9.

Analyse 1 bezieht sich auf die vermittels Alkali, Analyse 2 auf die vermittels Ammoniak gewonnene Substanz.

Auch durch Spaltung dieses reinen Tetraacetates mit Alkali oder Ammoniak resp. durch Doppelzersetzung mit Schwermetallsalzen konnte weder ein krystallisirtes Salz noch die reine Dihydroxamsäure gewonnen werden. Bemerkenswerther Weise trat auch hier mit Kupferacetat erst dann eine bleibende Fällung ein, als Alkalichloride in die Lösung gebracht wurden, was darauf hindeutet, dass diese Fällung vielleicht ein Doppelsalz sein dürfte.



bildet sich aus der gewöhnlichen Oxaldihydroxamsäure ebenso leicht, wie das eben besprochene Acetat aus Bernsteinäther. Wird Oxaldihydroxamsäure mit Essiganhydrid bis zur Lösung gekocht, so verschwindet die Eisenchlorid-Reaction, und beim Erkalten scheiden sich sehr wohl ausgebildete würfelähnliche Krystalle von starkem Glanze ab, die nach dem Abpressen und Abspülen mit Aether bei  $141^{\circ}$  constant schmelzen und sich am bequemsten aus Essigsäure umkrystallisiren lassen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}N_2O_8$ .

Procente: C 41.7, H 4.2, N 9.7.

Gef. » » 41.7, » 4.3, » 9.7.

Das Tetraacetat der Oxalhydroxamsäure ist in jeder Weise dem der Bernsteinhydroxamsäure ähnlich; es löst sich unzersetzt in

siedendem Wasser, wird aber durch Erwärmen mit Alkalien in seine Componenten, z. Th. aber auch in Oxalsäure gespalten; denn es entsteht ein nur theilweise in Essigsäure lösliches Kalksalz.

Im Gegensatz zu der glatten Reaction der Oxal- und Bernsteindihydroxamsäure mit Essiganhydrid steht das Verhalten der Malondihydroxamsäure.

Dieselbe löst sich nur langsam und unter merklicher Zersetzung in dem erwärmten Essiganhydrid; aus dem resultirenden dunklen, zähen Syrup setzen sich nur langsam und in kleiner Menge Krystalle vom Schmp. 65–67° ab, die sich in kaltem Wasser kaum lösen, unter warmem Wasser schmelzen, an sich keine Färbung mit Eisenchlorid, wohl aber eine solche nach dem Zerlegen mit Alkali geben, also jedenfalls ein Acetat sind.

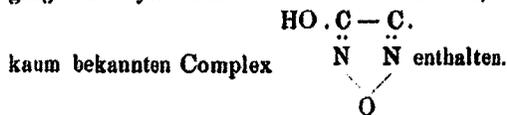
Der Hauptgegenstand der Untersuchung umfasst die

Producte aus Hydroxylamin und Oxalessigäther

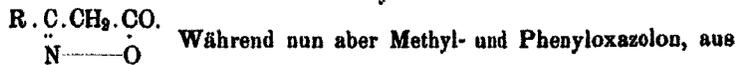
und bedeutet die Wiederaufnahme und Vollendung einer bereits vor 4 Jahren von dem einen von uns begonnenen Arbeit. Zu dieser Zeit, als die Stereochemie der Oxime aufgefunden wurde, aber nur noch wenige Beispiele für dieselbe vorhanden waren, war die Existenz zweier structuridentischer Oximidoätherbernsteinsäuren  $\text{COOR.CNOH.CH}_2\text{.COOH}$  von besonderem Interesse, deren eine aus Succinylbernsteinäther, deren andere aus Oxalessigäther bzw. dessen Oxim dargestellt worden war. Hr. Dr. C. Hoffmann, damals Privatassistent, hatte deshalb die Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxalessigäther unter den verschiedensten Bedingungen studirt und dabei auch verschiedene wohl charakterisirte und analysirte Substanzen aufgefunden. Da sich indess hierbei keine neuen Stereoisomeren zeigten, wohl aber solche bei anderen Oximen zahlreich aufgefunden wurden, wurden diese Producte vorläufig zurückgestellt.

Bei Wiederaufnahme der Arbeit durch Hrn. Dr. Schatzmann wollte die Isolirung dieses durch Hydroxylamin bei Anwesenheit überschüssigen Ammoniaks entstandenen Ammonsalzes nicht gelingen; es wurde aus käuflichem Oxalessigäther vielmehr in kleiner Menge Malondihydroxamsaures Ammon gewonnen, und damit der Anstoss gegeben zu den inzwischen veröffentlichten Beobachtungen über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dicarbonsäureäther und den Nachweis von Malonsäureäther und Brenztraubenäther im Verlaufe des käuflichen Oxalessigäthers. Die Isolirung der ursprünglichen Körper ist uns indessen jetzt wieder gelungen und damit zugleich der anfangs gehegte Zweifel beseitigt, ob die fraglichen Körper wirklich sich vom Oxalessigäther ableiten.

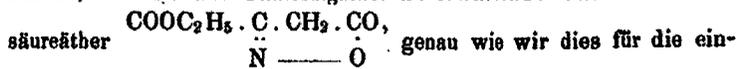
Die so entstehenden Producte sind vor Allem wegen ihres Ueberganges in Oxyfurazanderivate bemerkenswerth, welche den bisher noch



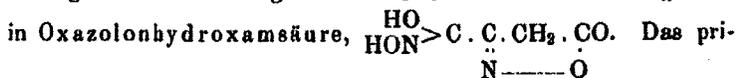
Allgemeines. Die Einwirkung von Hydroxylamin bei Gegenwart von Ammoniak auf Oxaleessigäther dürfte sich zunächst ganz analog, wie diejenige auf Acet- und Benzoylessigäther vollziehen, d. i. zu inneren Ketoximsäure-Anhydriden oder Oxazolonen führen:



Acet- und Benzoylessigäther gebildet, nicht weiter verändert werden können, wird der aus Oxaleessigäther zu erwartende Oxazolonecarbon-



facheren Ester nachgewiesen haben, durch Hydroxylamin in alkalischer Lösung unter Verwandlung von COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in CNOH . OH übergeführt



märe Ammonsalz von der Formel C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ist also

#### Oxazolonehydroxamsaures Ammon.

Die freie Oxazolonehydroxamsäure ist, wie zu erwarten, kaum isolirbar. Dagegen liefert sie einige interessante Umwandlungsproducte:

Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht als Endproduct Cyanoximidoessigsäure CN . CNOH . COOH. Hierbei wird in der Oxazolonehydroxamsäure zunächst wohl, wie im Methyl- und Phenylloxazon, die Gruppe CH<sub>2</sub> innerhalb des Ringes in CNOH übergeführt, dann aber auch die Hydroxamsäuregruppe in Carboxyl verwandelt, der Ring geöffnet, und so eine Dioximidobernsteinsäure COOH . CNOH . CNOH . COOH erzeugt. Eine solche könnte, nach Söderbaum <sup>1)</sup>, bereits an sich in Cyanoximidoessigsäure übergehen, vielleicht aber auch, worauf verschiedene Beobachtungen hindeuten, vorher Furazandicarbonsäure liefern, die nach L. Wolff <sup>2)</sup> ebenfalls zu Cyanoximidoessigsäure zersetzt wird.

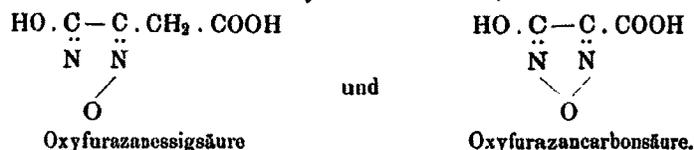
Merkwürdiger ist das Umwandlungsproduct des oxazolonehydroxamsauren Ammons unter dem Einflusse von Alkali. Dasselbe ist der kaum isolirbaren und sehr unbeständigen Oxazolonehydroxamsäure HO . CNOH . C . CH<sub>2</sub> . CO isomer, aber durch so ausserordent-



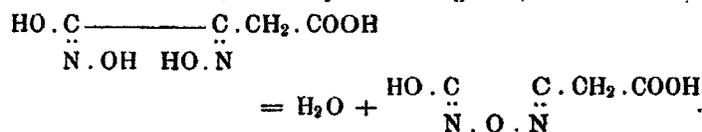
<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1988.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1165.

liche Stabilität ausgezeichnet, dass die Constitutionsbestimmung schwierig und überhaupt nicht direct ausgeführt werden konnte. Die neue Säure besitzt sicher das der Formel  $C_4H_4N_2O_4$  entsprechende Moleculargewicht; sie ist keine Hydroxamsäure mehr, lässt keine Oximhydroxyle mehr nachweisen, ist zweibasisch und wird durch die meisten Agenzien entweder gar nicht angegriffen oder bei eingetretener Einwirkung sogleich in tief eingreifender Weise zerstört. Nur durch Kaliumpermanganat wird sie ziemlich glatt in eine um den Mindergehalt von  $CH_2$  sich unterscheidende Säure  $C_3H_2N_2O_4$  übergeführt, die ihr im übrigen sehr ähnlich, insbesondere auch zweibasisch ist und Salze von der Formel  $C_3Me_2N_2O_4$  bildet. Danach muss die ursprüngliche Säure  $C_4H_4N_2O_4$  die Gruppe  $CH_2COOH$  enthalten; der nach Abzug derselben verbleibende Rest  $C_2HN_2O_2$  ist weiterhin aufzulösen in  $C_2N_2O$  und  $OH$ , und die Gruppe  $C_2N_2O$  kann unter Hinblick auf die Constitution der ursprünglichen Oxazolonydroxamsäure nur den Furazanring bedeuten. Denn die hier angeführten und auch die später anzugebenden Reactionen lassen sich nur verständlich machen, wenn man die Säure  $C_4H_4N_2O_4$  und ihr Oxydationsproduct  $C_3H_2N_2O_4$  als Säuren des Oxyfurazans auffasst; und zwar als



Die Entstehung der Oxyfurazanessigsäure aus Oxazolonydroxamsäure durch Alkali erfolgt danach folgendermaassen: Der Oxazolonyring wird durch das Alkali in der Wärme geöffnet; die alkalistabile Hydroxamsäuregruppe bleibt zunächst intact; es entsteht eine eigenthümliche offene Säure  $HO \cdot CNOH \cdot CNOH \cdot CH_2 \cdot COOH$ . Deren beide Oximhydroxyle werden weiterhin in die alkalistabile Synconfiguration gebracht, um sich alsdann zu anhydrisiren und in dieser Form fixirt zu bleiben, d. i. Oxyfurazanessigsäure, zu liefern:



Ganz analog verwandeln sich nach H. Goldschmidt Naphtochinon- und Phenanthrenchinon-Dioxim in furazanähnliche Anhydride, und vor Allem giebt das Dimethylglyoxim nach L. Wolff durch Erhitzen seiner alkalischen Lösung Dimethylfurazan. Ebenso ist die Oxydation der Oxyfurazanessigsäure zu Oxyfurazancarbonsäure völlig analog der Oxydation von Furazanpropionsäure zu Furazancarbonsäure<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Wolff und Gans, diese Berichte 24, 1165.

Das Verhalten beider Säuren wird durch diese Structurformeln ebenfalls befriedigend ausgedrückt. Die Säuren werden durch Salzsäure und Schwefelsäure nur sehr schwierig angegriffen. Etwas leichter durch Alkali; denn während ihre in der Kälte bereitete alkalische Lösung keine Eisenchlorid-Reaction giebt, tritt solche nach dem Kochen auf, was wohl auf eine Oeffnung des Ringes und Wiederherstellung einer Hydroxamsäure-Gruppe zurückzuführen ist; vielleicht auch auf weitere Zersetzung zu Oximidomalonsäure bezw. Oximidobernsteinsäure. Jedenfalls verhalten sich diese Säuren damit den bisher bekannten Furazanderivaten analog. Dieselben sind dann, wenn die beiden Wasserstoffatome des Furazans  $(\text{CH})_2\text{N}_2\text{O}$  substituirt sind, z. B. als Diphenylfuran, Dimethylfuran, Phenylfuran-carbonsäure u. s. w. sehr widerstandsfähig; wird aber nur ein Wasserstoffatom substituirt, wie dies z. B. beim Monophenylfuran  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{H}$  und der Furanzan-carbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O} \cdot \text{COOH} \cdot \text{H}$  der Fall ist, so wird der Furazanring leicht in den isomeren Complex  $\text{CN} \cdot \text{CNOH}$  umgewandelt, und zwar durch Alkali, nicht durch Säuren: Phenylfuran verwandelt sich hierbei nach Russanow<sup>1)</sup> in Oximidobenzoylcyanid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CN}$ , Furanzan-carbonsäure nach Wolff<sup>2)</sup> in Cyanoximidoessigsäure  $\text{CN} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOH}$ . Die hier entdeckten Oxyfuran-körper dürften etwa in der Mitte zwischen diesen beiden Gruppen der Furazanderivate stehen; namentlich ist der Oxyfuranring ebenfalls sehr widerstandsfähig gegen Säuren; das Verhalten gegen Alkalien ist noch nicht genügend erforscht.

Dass die beiden Säuren, obgleich sie nur ein Carboxyl enthalten, zweibasisch sind, kann nicht Wunder nehmen. Das zweite Hydroxyl, welches an den Furazanring phenolartig gebunden ist, wird durch das Fehlen jedes Wasserstoffatoms an dem aus lauter negativen Elementen (C, N und O) gebildeten Furazanring ähnlich negativ werden, wie das Hydroxyl der Chlor- und Nitranilsäure, die nach den elektrischen Messungen des Einen von uns zu den stärksten Säuren zu rechnen sind<sup>3)</sup>, obgleich sie kein Carboxyl enthalten, sondern ebenfalls nur Hydroxyle, aber in Umgebung lauter negativer Elemente bei völligem Fehlen des Wasserstoffs. Mit diesem Säure-gleichen Charakter des zweiten Hydroxyls hängt auch die Empfindlichkeit der durch Phosphor-pentachlorid erzeugten Chloride, sowie die Unempfindlichkeit beider Säuren gegen Essiganhydrid zusammen. Dass die Oxyfuran-essigsäure durch salpetrige Säure im Gegensatz zu dem Ammonsalz der ihr isomeren Oxazolonydroxamsäure nicht angegriffen wird, lässt sie der Phenyl-essigsäure vergleichen; bei beiden Säuren bleibt die Gruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  durch salpetrige Säure intact, während dieselbe Gruppe

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3497.

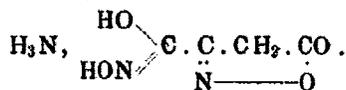
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 260, 79.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 837.

bei den echten  $\beta$ -Ketonsäureäthern und ihren Derivaten, (Phenylloxazon, Oxazonhydroxamsäure u. a.) hierdurch in  $\text{CNOH} \cdot \text{COOH}$  übergeht.

#### Experimentelles.

##### Oxazonhydroxamsaures Ammon,



Dieses aus Oxaleessigäther, Hydroxylamin und Ammoniak primär gebildete, sehr leicht lösliche Salz scheidet sich nur ab, wenn man in ganz concentrirten Lösungen arbeitet, worauf es wohl zurückzuführen ist, dass Schatzmann aus einem unreinen (Malonsäureäther enthaltenden) Oxaleessigäther statt dessen das schwerer lösliche Malondihydroxamsäure-Ammon erhielt. Zweckmässig verfährt man folgendermaassen: 20 g salzsaures Hydroxylamin werden in concentrirtester wässriger Lösung mit Ammoniakgas bis zur schwach alkalischen Reaction gesättigt; zu dem Filtrat vom ausgeschiedenen Chlorammonium werden 20 g Oxaleessigäther unter Kühlung hinzugefügt, wobei man meist eine gelbe, dickliche, trübe Mischung erhält. Dieselbe wird durch weiteres Einleiten von Ammoniakgas klar und scheidet alsdann den noch in Lösung gebliebenen Antheil des Salmiaks grösstentheils ab. Man filtrirt nochmals, sättigt mit Ammoniak bei 0° und lässt 1—2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Alsdann hat sich das neue Ammonsalz in reichlicher Menge abgeschieden; meist werden zwei Drittel vom Gewichte des angewandten Oxaleessigäthers erhalten. Dieses Salz ist für weitere Verarbeitung genügend rein, und ist nur noch für die Analyse aus wenig ammoniakhaltigem Wasser bei gelinder Wärme umzukrystallisiren. Es bildet lange, schief abgeschnittene Prismen und schmilzt unter Schäumen und völliger Zersetzung zwischen 156° und 160°. An der Luft färbt es sich zuerst gelblich, dann röthlich; noch rascher geschieht dies in Lösung.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$ .

Procente: C 29.81, H 4.35, N 26.09.

Gef.       »       » 30.17,   » 4.33,   » 26.39.

Das Salz reagirt frisch bereitet neutral; meist aber wegen Abgabe von etwas Ammoniak schwach sauer; in Alkohol ist es unlöslich. Mit Eisenchlorid erzeugt es eine intensive tiefrothe Färbung, mit Kupfersulfat ein grünes Kupfersalz, welches sich in Essigsäure löst; mit Bleiacetat eine sich gleich verhaltende, gelbliche Fällung und mit Silbernitrat einen gelblichen Niederschlag, der sich nur schwer in Essigsäure löst. Ammoniakalische Silberlösung, nicht aber Fehling'sche Lösung wird in der Wärme reducirt.

Die Versuche zur Isolirung der reinen Oxazolonhydroxamsäure waren erfolglos; sie scheint kaum zu krystallisiren und ist sehr zersetzlich. Die mit Mineralsäuren angesäuerte Lösung des Ammonsalzes giebt einen sehr geringen ätherischen Auszug, der ölig ist und sich rasch roth färbt, aber mit Ammoniak das ursprüngliche Salz regenerirt, also die freie Hydroxamsäure enthält. Auch die Behandlung des Ammonsalzes mit Essigsäure bei gelinder Wärme, die z. B. beim malondihydroxamsauren Ammon zur freien Hydroxamsäure führt, ergab nur eine dunkelbraunrothe Schmiere, die allerdings sämtliche Reactionen des ursprünglichen Salzes zeigte; ebenso wurde durch Essigäthydrid zwar ein Acetat der Hydroxamsäure erhalten — denn das ölige Product zeigte an sich keine Eisenchloridreaction mehr, wohl aber nach dem Behandeln (Verseifen) mit Alkali — allein dasselbe bildete ebenfalls eine dunkle, nicht krystallisirende Masse.

Cyanoximidoessigsäure,  $\text{CN} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , entsteht aus Oxazolonhydroxamsäure und salpetriger Säure unter folgenden Bedingungen:

Man löst gleichmoleculare Mengen Ammonsalz und Natriumnitrit in Eiswasser, und versetzt unter guter Kühlung vorsichtig mit verdünnter Salzsäure, wobei sich die anfangs hellgelbe Flüssigkeit purpurroth färbt, auf weiteren Zusatz von überschüssiger Säure aber wieder farblos wird. Diese Rothfärbung ist ein indirecter Hinweis auf die intermediäre Bildung des nach obigen Ausführungen ersten Zwischenproductes, der Oximido-Oxazolonhydroxamsäure; denn wie der Eine von uns mit Nussberger fand, sind die analogen Oximidoverbindungen aus Acet- und Benzoylessigäther, Methyl- und Phenylloximido-Oxazolon durch die rothe Farbe ihrer Salze ausgezeichnet. Die Entfärbung durch überschüssige Mineralsäure bedeutet hier wie dort Zersetzung dieser Salze, bezw. Sprengung des Ringes.

Die im Aetherextract enthaltene Säure wird zur Reinigung durch Zusatz von alkoholischem Ammoniak zunächst in ihr Ammonsalz übergeführt; letzteres wird aus lauem ammoniakhaltigen Wasser vorsichtig umkrystallisirt, wobei die Mutterlauge angesäuert eine rothe, das Salz selbst eine gelbe Eisenchlorid-Reaction giebt. Die durch Schwefelsäure regenerirte und wieder mit Aether ausgezogene Säure ist in Benzol nicht löslich — was die Abwesenheit der mit Cyanoximidoessigsäure isomeren Furazanmonocarbonsäure anzeigt. Durch Umkrystallisiren aus Aether-Benzol wird sie vollständig rein erhalten. Sie zeigt alsdann den für sie charakteristischen Gehalt von  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ; welches bei  $50^\circ$  entweicht.

Analyse: Ber. für  $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  7.31.

Gef. » » 7.13.

Sie ist in jeder Weise mit der uns von L. Wolff freundlichst zur Verfügung gestellten Cyanoximidoessigsäure identisch; nur sei, in Uebereinstimmung mit Wolff's Privatmittheilung, hervorgehoben, dass die reine Säure nicht, wie in der Literatur angegeben, eine rothe, sondern eine gelbe Eisenchlorid-Reaction giebt, und dass erst die mit Alkali gekochte wässrige Säure nach dem Wiederansäuern Eisenchlorid roth färbt. Zahlreiche Analysen der noch nicht völlig reinen Säure ergaben einen etwas zu hohen Kohlenstoff — und einen entsprechend zu niedrigen Stickstoffgehalt, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, dass sie anfangs von etwas Furazandicarbonsäure begleitet wird, die nachher ebenfalls in Cyanoximidoessigsäure übergeht.

Umwandlung der Oxazolonhydroxamsäure durch Alkali:



Ebenfalls bereits vor 3 Jahren wurde von dem Einen von uns zusammen mit Hrn. Dr. C. Hoffmann beobachtet, dass das ursprüngliche Ammonsalz durch Kochen mit Alkali in eine der sehr zersetzlichen Oxazolonhydroxamsäure isomere, äusserst beständige Säure übergeht. Man kocht das Salz mit überschüssigem Alkali bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist, säuert die hellgelbe Lösung mit Schwefelsäure an, wobei sie tief dunkelroth wird, extrahirt wiederholt mit Aether, presst den bisweilen etwas langsam erstarrenden Rückstand auf der Thonplatte ab und erhält die neue Säure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen, weissen Prismen vom Zersetzungspunkt 158°. Die Ausbente ist befriedigend, obgleich nicht annähernd quantitativ. Die wässrige Mutterlauge zeigt auch nach anhaltendem Kochen mit Alkali immer noch sehr starke Hydroxamsäurereaction, wodurch angezeigt ist, dass die Isomerisirung unter den bisher eingehaltenen Bedingungen nicht vollständig ist. Aenderungen der Concentration und der Zeit des Kochens beeinflussten die Ausbente nicht sehr wesentlich. Wohl kann aber die Isolirung des oxazolonhydroxamsauren Ammons umgangen und die Oxyfurazanesäure direct aus Oxalessigäther folgendermaassen gewonnen werden:

Eine Lösung von 20 g salzsaurem Hydroxyamin in 50 ccm Wasser wird mit Natriumcarbonat neutralisirt, 20 g Oxalessigäther hinzugefügt und durch allmählichen Zusatz von Natron unter Schütteln in Lösung gebracht. Diese Flüssigkeit wird nach einigem Stehen etwa eine Stunde lang gekocht und dann im übrigen nach den obigen Angaben direct auf die neue Säure verarbeitet. 20 g Oxalessigäther ergeben hiernach durchschnittlich etwa 5 g der reinen Säure vom Schmp. 158°.

Analyse: Ber. für  $C_4H_4N_2O_4$ .

Procente: C 33.3, H 2.8, N 19.4.

Gef. » » 33.5, » 3.0, » 19.5.

Diese Molecularformel und damit die Isomerie mit Oxazolohydroxamsäure wurde durch verschiedene Moleculargewichtsbestimmungen kryoskopisch in Eisessiglösung (1) und ebullioskopisch in ätherischer Lösung (2) bestätigt:

Mol.-Gew. gefunden nach (1): 155 und 164.

» » » (2): 153 » 149.

Mol.-Gew. ber. für  $C_4H_4N_2O_4$ : 144.

Oxyfurazanessigsäure ist sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, kaum in Benzol und Chloroform löslich, reagirt sehr stark sauer, bildet tafelförmige Krystalle vom Zersetzungspunkt  $158^\circ$  und färbt Eisenchlorid nicht roth, sondern gelb. Ammoniakalische Silberlösung reducirt sie nicht. Sie ist zufolge der Analyse des Ammon-, Kalk- und Silbersalzes ausgesprochen zweibasisch:

Oxyfurazanessigsäures Ammon kann zur Reinigung und Identificirung der Säure benutzt werden; es krystallisirt leicht in kurzen Prismen mit abgestumpften Ecken und schmilzt unter heftiger Zersetzung bei  $174^\circ$ . Seine Reaction ist neutral.

Analyse: Ber. für  $C_4H_4N_2O_4 + 2NH_3$ .

Procente: N 31.5.

Gef. » » 31.8.

Oxyfurazanessigsäures Calcium,  $C_4H_2CaN_2O_4 + H_2O$ , fällt aus der Lösung des Ammonsalzes durch Chlorcalcium meist schwierig aus, obgleich es in reinem Wasser nur schwer löslich ist. Besser erhält man es durch Kochen der Säure mit reinem Kalk, wobei es aus dem eingedampften Filtrate in schönen, rhombischen Prismen krystallisirt. Das lufttrockene Salz verliert sein Krystallwasser bei  $150^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_4H_2CaN_2O_4 + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  9.0, Ca 20.0.

Gef. » » 8.8, » 19.8.

Oxyfurazanessigsäures Silber,  $C_4H_2Ag_2O_4$ , aus dem Ammonsalz durch Silbernitrat als mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag gefällt, explodirt beim Erhitzen und ergab durch Abrauchen mit Salzsäure:

Analyse: Ber. Procente: Ag 60.1.

» » » 59.9.

Auch Bleisalze werden gefällt; Kupfersalze erzeugen weder Niederschlag noch Farbumschlag. Die bereits oben erwähnte grosse Beständigkeit der Säure zeigt sich darin, dass sie mit concentrirter Salzsäure auf  $200^\circ$  erhitzt werden kann, ohne sich merklich zu zersetzen, und dass sie von concentrirter Schwefelsäure erst bei  $140^\circ$

partiell unter Bildung von Blausäure und Essigsäure angegriffen wird, partiell aber sogar unverändert sublimirt. Beim Erhitzen für sich zersetzt sie sich sehr heftig; der verkohlte Rückstand enthält etwas Ammonsalz der Säure, das Destillat im Wesentlichen unveränderte Säure. Erhitzen ihres Kalk- und Silbersalzes führte gleichfalls zu explosionsartiger Zersetzung, ohne ein einheitliches Destillat zu liefern. Phosphorpentachlorid erzeugt ein Chlorid, welches mit Wasser die Säure regenerirt; Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid, sowie Natriumnitrit und Salzsäure sind wirkungslos; concentrirte Salpetersäure bewirkt langsame, aber vollständige Zersetzung. Dagegen oxydirt Kaliumpermanganat zu



1 Molekül Oxyfurazanessigsäure wird mit Natriumcarbonat neutralisirt, mit einer Lösung von 2 Molekülen Kaliumpermanganat bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade digerirt und zur völligen Oxydation der noch unangegriffenen Oxyfurazanessigsäure alsdann noch allmählich mit einem kleinen Ueberschuss des Permanganats gekocht. Ohnedem ist es fast unmöglich, analysenreine Oxyfurazancarbonsäure zu gewinnen. Aus den mit Schwefelsäure stark angesäuerten Filtrat vom Braunstein liess sich die reine Säure durch directes Krystallisiren kaum erhalten; Schmelzpunkt und die analytischen Zahlen schwankten stets nicht unerblich. Zweckmässig versetzt man die direct erhaltenen ätherischen Extracte mit alkoholischem Ammoniak und fällt dadurch das durch Umkrystallisiren aus lauem ammoniakhaltigem Wasser leicht zu reinigende

Oxyfurazancarbonsäure Ammon,  $\text{C}_3\text{N}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$ .

Dasselbe bildet lange, anscheinend sechseckige Nadeln, ist ziemlich leicht in Wasser löslich und zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei  $195^\circ$ ; doch variirt dieser Punkt je nach Art des Erhitzens um einige Grade.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$ .

Procente: C 22.0, H 4.9, N 34.1.

Gef. » » 22.0, » 5.0, » 33.8, 34.2.

Von anderen, durch Doppelzersetzung erhältlichen Salzen ist charakteristisch das Baryumsalz,  $\text{C}_3\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ba}$ . Dasselbe ist sehr schwer löslich, fällt daher durch Chlorbaryumlösung sofort aus, ist wasserfrei und zersetzt sich über  $200^\circ$  unter starkem Aufschäumen.

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

Procente: Ba 51.7.

Gef. » » 51.6.

Das analog dargestellte Silbersalz schwärzt sich am Lichte leicht und explodirt heftig beim Erhitzen; das ebenfalls in Wasser schwer lösliche Bleisalz löst sich leicht in Essigsäure. Das Calciumsalz erscheint erst nach einiger Zeit; ebenso das in hellblauen octaëderähnlichen Krystallen ausfallende Kupfersalz.

Die freie Oxyfurancarbonsäure wird aus dem reinen Ammonsalz durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen. Die hierbei zurückbleibenden Krusten lassen sich durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus sehr wenig kaltem Wasser in Form von Prismen erhalten.

Während der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt der lufttrockenen Säure wegen ihrer Hygroskopicität etwas variabel ist, schmilzt die im Exsiccator getrocknete Substanz constant bei 175°.

Analyse: Ber. für  $C_3H_2N_2O_4$ .

Procente: C 27.7, H 1.5, N 21.5.

Gef. » » 27.6, » 1.8, » 21.5.

Weder die freie Säure noch ihre in der Kälte bereiteten Salze zeigen mit Eisenchlorid eine Färbung. Wohl aber tritt dann eine deutliche Rothfärbung ein, wenn man die Säure in alkalischer Lösung erwärmt hat. Dieses Verhalten erinnert völlig an das der Furazancarbonsäure, welche sich in der Kälte ebenfalls nicht mit Eisenchlorid färbt, wohl aber nach dem Erwärmen mit Alkali, in Folge ihres Ueberganges in Cyanoximidoessigsäure. Ob sich aus Oxyfurazancarbonsäure durch Aufspaltung des Ringes Oximidomalonyhydroxamsäure,  $HO.CNOH.CNOH.CO_2H$ , bzw. deren weitere Zersetzungsproducte, Oximidomalonsäure oder Oximidoessigsäure bilden, also Verbindungen, die sämmtlich die Eisenchloridreaction geben, wurde nicht festgestellt. Auf jeden Fall muss indessen der Oxyfurazanring  $HO.C_2N_2O$  schon deshalb bedeutend stabiler gegen Alkali sein, als der Furazanring  $H.C_2N_2O$ , weil sich ja Oxyfurazanessigsäure gerade in alkalischer Lösung aus der offenen Oxazolonyhydroxamsäure bildet.

Gegen Salzsäure ist auch die Oxyfurazancarbonsäure beständig. Wenigstens reducirt das mit starker Salzsäure versetzte Ammonsalz nie Fehling's Lösung, was bei Oeffnung des Ringes durch die gebildete Hydroxamsäure geschehen müsste; der ätherische Extract regenerirte mit Ammoniak oxyfurazancarbonsaures Ammon vom Zersetzungspunkte 195.

Analyse: Ber. Procente: N 34.1.

Gef. » » 34.1.

Ein Versuch zur Oxydation der Oxyfurazanessigsäure durch Permanganat in stark schwefelsaurer Lösung hatte nicht den günstigen Erfolg, wie bei der Furazanpropionsäure. Der ätherische Extract enthielt Cyanessigsäure, die sich aus Oxyfurazanessigsäure durch Rückverwandlung in Oxazolonyhydroxamsäure und dann in Oximidobernsteinsäure ohne jede Oxydation bilden kann. Wahrscheinlich war die Hauptmenge der Säure völlig verbrannt worden.

Auch die Einwirkung von alkalischem Hydroxylamin auf Brenztraubenäther wurde im Anschluss an die Reaction des Oxal-essigäthers studirt, in der Erwartung, hierbei auf analoge Weise zuerst Oximidopropionhydroxamsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{OH}$  und durch deren Anhydrisirung Methyloxyfurazan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{N}_2\text{O} \cdot \text{OH}$  zu erhalten. Indess gelang es bisher nicht, diese letztere Verbindung zu isoliren.

Versetzt man Brenztraubenäther mit der doppelten Menge einer concentrirten, durch Ammoniak neutralisirten und vom ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirten Lösung von Hydroxylamin und leitet unter Kühlung Ammoniak im Ueberschuss ein, so krystallisirt nach mehrstündigem Stehen nicht ein Ammonsalz der Hydroxamsäure, sondern Oximidopropionamid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , in schönen, vierseitigen Prismen vom Schmp.  $173-175^\circ$ ; es löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser und Aether, leicht und ohne Zersetzung in kochendem Wasser und in Alkohol und färbt sich mit Eisenchlorid gelb. Dieses Oxim ist mittlerweile zufolge Mittheilung von L. Wolff auch in der Dissertation von Erbstein beschrieben worden.

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

Procente: C 33.5, H 5.9, N 27.4.

Gef. » » 35.1, » 6.1, » 27.1.

Versetzt man 1 Mol. Brenztraubenäther mit einer neutralisirten Lösung von 2 Mol. Hydroxylamin, so entsteht zuerst nur Oximidopropionsäureäther; derselbe giebt ebenso wenig wie das Oximidopropionamid eine Eisenchloridreaction. Versetzt man aber die Lösung nunmehr mit der berechneten Menge Alkali, so erscheint diese Reaction; es ist Oximidopropionhydroxamsäure in Lösung. Aber beim Kochen an sich und mit überschüssigem Alkali und nachherigem Ansäuern wurde im Aetherauszug nur Oximidopropionsäure und nicht Methyloxyfurazan gefunden.

Nach einer Vermuthung von J. U. Nef<sup>1)</sup> soll die von Ehrenberg erhaltene Isofulminursäure identisch sein mit dem Amid der Oxyfurazancarbonsäure. Die zur Beantwortung dieser Frage angestellten vorläufigen Versuche haben, wegen Mangels besonders charakteristischer Merkmale der Isofulminursäure, noch kein eindeutiges Resultat ergeben. Nef beschreibt auch oxyfurazancarbonsaures Kalium. Die demselben zugesprochene rothe Eisenchloridreaction kommt jedoch dem reinen Salze nicht zu; dasselbe färbt sich mit Eisenchlorid gelb und erst nach dem Kochen mit Alkali roth.

Sehr wesentliche Vorarbeiten für diese Untersuchung sind, wie bereits hervorgehoben, der Thätigkeit meines früheren Privatassistenten, des Hrn. Dr. Carl Hoffmann, zuzuschreiben; demselben sei auch hiermit der beste Dank ausgesprochen.

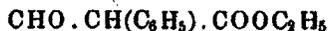
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 280, 327.

157. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Isomerie der  
Formylphenylessigester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 27. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Vor einigen Jahren machte ich die Beobachtung<sup>1)</sup>, dass der Formylphenylessigester



in zwei isomeren Formen auftritt, die sich scharf von einander unterscheiden, bei chemischen Reactionen aber, z. B. bei der Einwirkung von Phenylhydrazin, identische Producte geben. Die eine Form ist flüssig, siedet unter 15 mm Druck bei 144—145° und liefert mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine intensive blaviolette Färbung. Die andere Form ist fest, schmilzt bei 69—70° und ermangelt der Eisenchloridreaction. Bei gewöhnlicher Temperatur geht sie langsam, beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt sofort in die flüssige Form mit der Eisenchloridreaction über. Aus beiden Isomeren konnte das 1.4-Diphenyl-5-Pyrazolon (Schmp. 195—196°) erhalten werden.

Es ist dies wohl der erste beobachtete Fall einer merkwürdigen Art von Isomerie gewesen, für die seither noch einige weitere Beispiele bekannt geworden sind. Es sind dies gewisse von Claisen<sup>2)</sup> dargestellte Oxymethylen-(Formyl)-Verbindungen und 1.3-Triketone<sup>3)</sup>. Ich stimme mit Claisen vollkommen darin überein, dass es sich in allen diesen Fällen um die gleiche Art von Isomerie handelt, für die besonders das Auftreten der Eisenchloridreaction bei der einen, das Fehlen bei der anderen Form charakteristisch ist. Dadurch wird es auch wahrscheinlich, dass die von M. Guthzeit<sup>4)</sup> mitgetheilte Isomerie der »Aethoxy-oxypyridindicarbonestersäure« hierher gehört.

Es muss übrigens bemerkt werden, dass eine vollkommene Uebereinstimmung in den Beziehungen dieser Isomeren zu einander nicht besteht. Bei der Fortsetzung meiner Versuche über die Formylphenylessigester ist mir namentlich ein Unterschied zwischen diesen Estern und den Claisen'schen Dibenzoylacetonen aufgefallen. Von den letzteren ist es nämlich nach den Angaben ihres Entdeckers die saure, d. i. die leichter in Soda und Alkalien lösliche Form, welche die (in jenem Falle dunkelrothe) Eisenchloridreaction zeigt. Bei den Formylphenylessigestern ist es gerade umgekehrt: Der feste Ester,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2933.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1785; 27, 114; Ann. d. Chem. 277, 184.

<sup>3)</sup> Auch der von Kerstiens (Inaug.-Diss. München 1890) im Claisen'schen Laboratorium dargestellte Mesityloxydoxalester zeigt eine offenbar ähnliche Isomerie (vergl. Ann. d. Chem. 277, 187).

<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 2795.

dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird, besitzt entschieden stärker saure Eigenschaften als der flüssige, der sich in Soda nur langsam, unvollständig und nicht unverändert löst. Man wird sich also daran gewöhnen müssen, die Eisenchlorid-reaction als unabhängig von den sauren Eigenschaften solcher Isomeren zu betrachten<sup>1)</sup>. Ich habe dieses Verhalten erst nach meiner ersten Veröffentlichung beobachtet und deshalb seinerzeit nichts darüber angegeben. So war Claisen's Vermuthung, dass der feste Formylphenylester sich durch Natriumäthylat leicht werde in den flüssigen umwandeln lassen<sup>2)</sup>, allerdings nabeliegend, da er die völlige Analogie voraussetzte und auf diesem Wege das von Eisenchlorid nicht gefärbte Dibenzoylacetone in sein die Färbung zeigendes Isomere umgewandelt hat. Bei den Formylphenylestern liegt auch hier die Sache umgekehrt. Es findet zwar eine Umwandlung durch Alkali (in wässriger Lösung besonders leicht) statt, aber der flüssige Ester geht dabei in den festen über, wie dies bei den sauren Eigenschaften des letzteren nicht anders zu erwarten ist. Auch in anderen Fällen zeigte sich, dass die Ester nicht genau den Dibenzoylacetonen entsprechen. Beide geben nämlich mit Kupferacetat sofort eine grüne krystallisirende Kupferverbindung<sup>3)</sup>, während das Isodibenzoylacetone erst nach Stunden reagirt. (Ann. d. Chem. 277, 194.)

Ueber die Natur der Isomerie ist eine Entscheidung wohl erst nach ausführlicheren Untersuchungen zu treffen, wenn es mir auch am wahrscheinlichsten zu sein scheint, dass hier die bei den Aldehyden, Ketonen und  $\beta$ -Ketonsäureestern vermissten tautomeren Formen vorliegen. Auch Claisen neigt sich für den Fall der Dibenzoylacetone und der Tribenzoylmethane dieser Erklärung zu. Ich hatte seinerzeit auch die freilich nicht sehr wahrscheinliche Möglichkeit einer Polymerie ins Auge gefasst, die nicht ganz von der Hand gewiesen werden konnte, da die Verbindungen als Aldehyde aufgefasst werden mussten. Nachdem nun Anwers<sup>4)</sup> nachgewiesen hat, dass die  $\beta$ -Formylverbindungen ein normales kryoskopisches Verhalten zeigen, konnte diese Frage durch eine Moleculargewichtsbestimmung gelöst werden. Die Bestimmung des Gefrierpunktes der Benzollösungen im Beckmann'schen Apparat hat für beide Isomere dasselbe Moleculargewicht ergeben.

<sup>1)</sup> Vielleicht besteht in dieser Hinsicht überhaupt ein Unterschied zwischen den Formyl- und den Keto-Verbindungen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 115.

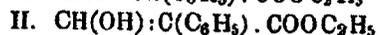
<sup>3)</sup> Es scheint eine und dieselbe Kupferverbindung zu entstehen. Da aber Schmelzpunktsdifferenzen von  $10^{\circ}$  ( $164-174^{\circ}$ ) beobachtet wurden, bedarf der Gegenstand einer genaueren Untersuchung.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. 12, 689; 15, 38.

Für den festen Ester<sup>1)</sup> werden die Zahlen 209 und 203, für den flüssigen 183 und 195 gefunden. Für die Formel  $C_{11}H_{12}O_3$  berechnet sich das Molekulargewicht 192.

Für die Annahme der Tautomerie sprechen auch die physikalisch-chemischen Untersuchungen von W. H. Perkin sen.<sup>2)</sup> und Brühl<sup>3)</sup>, insofern, als die Bestimmung der magnetischen Drehung und der Molarrefraction die wirkliche Existenz von im Sinne der Tautomerie verschiedenen  $\beta$ -Diketonen und  $\beta$ -Ketonsäureestern höchst wahrscheinlich macht. Nur sind dabei die verschiedenen Formen bisher auch immer nur an verschiedenen Verbindungen beobachtet worden<sup>4)</sup>.

Wenn nun die beiden Formylphenylestiger tautomer sind, somit folgende Formeln besitzen:



so wird man dem festen Ester wegen seiner sauren Eigenschaften die Formel II (Enol-Form) zuschreiben. Im Einklang damit steht das Verhalten des Esters beim Erhitzen. Perkin's Beobachtungen deuten darauf hin, dass beim Erhitzen immer Umlagerung in die Ketoform erfolgt, nie umgekehrt<sup>5)</sup>. Nun verwandelt sich fester Formylphenylestiger dabei in die flüssige Form, die dann durch Formel I dargestellt würde. Diese Form würde damit auch das der Eisenchloridreaction fähige Gebilde sein. Man könnte einwenden, dass die Eisenchloridreaction bekanntlich auch eine Eigenschaft der Phenole sei und damit eher der Gruppe  $\text{C}(\text{OH}) : \text{C}$  zukomme. Da wir indessen über die Natur dieser Reaction noch keine völlige Klarheit besitzen, so wird diesem Umstand kein grosses Gewicht beizulegen sein. Ohne mich auf eine nähere Erörterung in dieser Sache einzulassen, möchte ich nur auf einen Unterschied zwischen den Phenolen und den  $\beta$ -Ketonestern etc. aufmerksam machen. Während letztere die Reaction in alkoholischer Lösung am schönsten zeigen, färben sich bei den einfachsten Phenolen (Phenol, Kresol, Resorcin, Phloroglucin) nur die wässrigen Lösungen und die Färbung verschwindet auf Zusatz von Alkohol<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Vom festen Ester konnten seiner Schwerlöslichkeit wegen nur sehr verdünnte Lösungen angewendet werden.

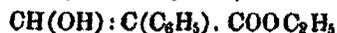
<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 1892, 800; 1894, 815.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 50, 119. <sup>4)</sup> Gleiche Temperatur vorausgesetzt.

<sup>5)</sup> vergl. auch Brühl, Journ. f. prakt. Chem. 50, 219.

<sup>6)</sup> Andere Phenole, wie Thymol,  $\beta$ -Naphthol, färben sich gar nicht; wieder andere endlich, wie Brenzcatechin, Orsellinsäure, Salicylsäure geben sowohl in wässriger, wie in alkoholischer Lösung intensive Färbungen, und gleichen darin den  $\beta$ -Ketonestern (vergl. auch Schiff, Ann. d. Chem. 156, 161).

Die Annahme der Tautomerie ist nun aber nicht die letzte Möglichkeit zur Erklärung der in Rede stehenden Isomerieverhältnisse. Denn zieht man überhaupt die Oxymethylenformel



in Betracht, so wird man auch die Möglichkeit einer geometrischen Isomerie im Sinne folgender Formeln zugeben müssen;



auf diese Möglichkeit hat zuerst Claisen<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht; er giebt aber bei den Dibenzoylacetonen der Tautomerie den Vorzug, da sich nach seiner Ansicht die erheblichen chemischen Verschiedenheiten durch die Raumformeln nicht genügend erklären lassen.

Man hätte dann eigentlich drei Formen des Formylphenylessigesters zu erwarten. Die Frage wird sich entscheiden lassen, wenn es gelingt, die beiden Formen in isomere Derivate überzuführen, deren Constitution leichter zu bestimmen ist. Bisher ist dies aber nicht der Fall gewesen. Auch die physikalische Untersuchung könnte hier Aufklärung bringen. Gegen die Auffassung der beiden Formylphenylessigester als geometrische Isomere lassen sich, wie zugegeben sein soll, im Augenblick gewichtige Gründe nicht anführen. Doch sollte man annehmen, dass von den beiden Configurationen die eine begünstigter ist als die andere und dass bei den auffallend leicht verlaufenden Umlagerungen die weniger begünstigte Form nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maasse sich bilden könnte; mit andern Worten, dass es einige Wahrscheinlichkeit für sich hat, dass von den beiden Configurationen nur eine isolirbar wäre.

Es ist früher angegeben worden, dass der feste Formylphenylessigester bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in den flüssigen übergeht. Diese Umwandlung ist schon nach einigen Stunden daran bemerkbar, dass die Eisenchloridreaction auftritt. Die feste Masse wird dann klebrig, halbflüssig und kann endlich ganz flüssig werden, was aber lange Zeit — Wochen und Monate — in Anspruch nimmt. Diese Umwandlung ist von einer Gelbfärbung der Masse begleitet und häufig lässt sich auch ein stechender Geruch wahrnehmen. Ganz ohne Nebenreactionen scheint sie also nicht zu verlaufen. Beim Schmelzen erfolgt die Umwandlung ohne diese Erscheinungen. Umgekehrt konnte auch eine Umwandlung des flüssigen in den festen Ester beobachtet werden, welcher letztere in feinen Kryställchen sich ausscheidet. Dass dies nicht hlos ein Auskrystallisiren bereits vorhandenen, aber in der Flüssigkeit gelösten Esters ist, zeigt sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1785: 27, 114.

darau, dass bis zum Beginn der Krystallbildung umso längere Zeiträume (bis zu mehreren Wochen) verfließen, je öfter der flüssige Ester destillirt worden ist oder je länger er auf höhere Temperaturen erhitzt war, das heisst also, je vollständiger er aus der flüssigen Form bestand, sowie daran, dass die Krystalle sich lange Zeit — durch Wochen hindurch — stetig vermehren. Bei dieser Umwandlung, die nur in der Kälte eintritt, ist weder eine Färbung noch ein Geruch beobachtet worden.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist also keine der beiden Formen des Formylphenylessigesters beständig. Es scheint also, dass ein gewisser Gleichgewichtszustand erstrebt wird, bei welchem das Mengenverhältniss der beiden Isomeren von der Temperatur abhängig ist, so zwar, dass höhere Temperatur die flüssige Form begünstigt. Dies Gleichgewicht kann freilich in Folge des Ausrystallisirens der festen Form und der oben erwähnten Nebenreactionen wieder gestört werden. Die Umwandlungen erfolgen mit einer bemerkenswerthen Langsamkeit, die es ermöglicht, die beiden Formen einige Zeit in isolirtem Zustande zu bewahren und zu Reactionen zu verwenden. Es tritt hier deutlich in die Erscheinung, was Ostwald<sup>1)</sup> gelegentlich der Referate über die Arbeiten Perkin's als thermische Nachwirkung bezeichnet.

Die Darstellung des Formylphenylessigesters ist bereits früher beschrieben worden. Sie geschieht am einfachsten, indem man zu Natriumdraht, der sich unter Aether befindet, ein Gemenge von Phenylessigester (1 Mol. auf 1 At. Na) mit einem kleinen Ueberschuss von Ameisensäureester auf einmal binzufügt und unter Kühlung bis zum Verschwinden des Natriums stehen lässt.

Der flüssige Formylphenylessigester entsteht beim Erhitzen der festen Modification und wird durch Destillation im Vacuum gereinigt. In der intensiv blauvioletten Eisenreaction hat man ein bequemes Mittel, seine Anwesenheit zu erkennen. Dagegen hat man kein Kriterium zu entscheiden, ob er völlig frei von festem Ester ist. Präparate, die nur einmal destillirt sind, oder die lange in der Kälte aufbewahrt worden sind, müssen als Lösungen von mehr oder weniger festem Ester in flüssigem betrachtet werden. Sie lassen bei gewöhnlicher Temperatur und leichter noch bei Winterkälte die feste Form ausrystallisiren, wie bereits erwähnt wurde. Sind sie mehrmals destillirt oder längere Zeit erhitzt, so vergehen oft mehrere Wochen bis zum Beginn der Krystallisation. Als möglichst reines Präparat habe ich daher immer frisch destillirten Ester angewendet. In Sodaauslösung löst sich der flüssige Ester nur sehr langsam und unvollständig, etwas rascher, aber gleichfalls nicht sehr leicht in verdünnter Natronlauge. Filtrirt man die alkalischen Lösungen durch nasse Filter, so

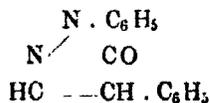
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. 15, 702; 16, 169.

scheidet sich beim Ansäuern die feste Form als rasch krystallinisch erstarrendes Oel aus. Der flüssige Ester ist also an und für sich nicht alkalilöslich, sondern wandelt sich dabei in die andere Modification um<sup>1)</sup>. Auch durch Natriumäthylat wird die Umlagerung bewirkt. Die alkoholische Lösung des flüssigen Esters giebt mit fuchsinschwefliger Säure nach kurzer Zeit eine rothviolette Färbung, mit Kupferacetat eine aus Alkohol umkrystallisirbare Kupferverbindung.

Der feste Formylphenylestergester wird immer neben flüssigem erhalten, wenn die ätherischen Ausschüttelungen, die man bei der Einwirkung von Ameisensäureester auf Phenylestergester nach dem Aufnehmen in Wasser und Ansäuern erhält, verdunstet werden. Alkalisch-wässrige, ätherfreie Lösungen liefern beim Ansäuern den Ester direct in krystallinischer Form, wie oben erwähnt. Durch Absaugen, Zerreiben mit Aether, oder noch besser mit dem weniger lösenden Benzol und abermaligem Absaugen kann er so rein erhalten werden, dass die alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht mehr oder höchstens schwach bräunlich-grün gefärbt wird. Aus warmem Benzol kann er umkrystallisirt werden und wird dann in Form kleiner glänzender Blättchen gewonnen. Das Schmelzen erfolgt nicht scharf, beginnt zwischen 60 und 70° und erfolgt vollständig bei 69—71°. Dabei entsteht der flüssige Ester, denn die Schmelze erstarrt beim Abkühlen nicht wieder und zeigt aufs Intensivste die Eisenreaction. Gegen fuchsinschweflige Säure und Kupferacetat verhält er sich wie der flüssige Ester. In Soda löst er sich spielend leicht und wird durch Schwefelsäure, nicht durch Kohlensäure, unverändert wieder ausgeschieden. Dass er sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Auftreten der Eisenchloridreaction verflüssigt, ist bereits erwähnt worden.

#### Verhalten der beiden Formylphenylestergester gegen Phenylhydrazin.

Es ist früher erwähnt worden, dass man beim Erhitzen molekularer Mengen Ester und Phenylhydrazin auf dem Wasserbade ein und dasselbe Diphenylpyrazolon:



<sup>1)</sup> Es geht daraus hervor, dass alle Reactionen, die man bei Gegenwart von Alkali ausführt, sich auf den festen Ester beziehen. Dies gilt z. B. von dem v. Pechmann'schen Oxydationsversuch (diese Berichte 25, 1054). Ich habe beobachtet, dass auch der flüssige Ester sich in saurer Lösung durch Permanganat leicht oxydirt und dabei ungefähr 1 Atom Sauerstoff einnimmt. Mit der Untersuchung der Producte bin ich noch beschäftigt.

vom Schmelzpunkt 195 — 196° erhält. Die Beobachtung, dass der feste Ester langsamer reagirt als der flüssige, ist vielleicht durch seinen Aggregatzustand zu erklären. In dem Bestreben, das Verhalten beider Isomeren genauer kennen zu lernen und womöglich Verschiedenheiten aufzufinden, wurde die Reaction mit Phenylhydrazin in kalter ätherischer und alkoholischer Lösung studirt. Wesentliche und constante Unterschiede wurden dabei nicht gefunden. Wenn man die ätherischen Lösungen in der Kälte verdunsten lässt, erhält man nach längerer Zeit bald das Pyrazolon, bald das unten beschriebene Hydrazon<sup>1)</sup>. Letzteres ist in alkoholischer Lösung leicht darstellbar. Die folgenden Versuche wurden mit beiden Isomeren in ganz gleicher Weise angestellt. Der Ester wurde in der 5 bis 6-fachen Menge absoluten Alkohols gelöst und unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt. Die Lösung färbt sich allmählich gelb und scheidet nach 24 Stunden das Phenylhydrazon in dicken Krystallen ab.

Das Phenylhydrazon des Formylphenylesterges lässt sich aus wenig heissem Alkohol umkrystallisiren, wird dabei in grossen, fast farblosen Krystallen erhalten und schmilzt bei 63 — 64°.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{18}N_2O_2$ .

Procente: C 72.34, H 6.38, N 9.93.

Gef. » » 72.31, » 6.45, » 9.83.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit dunkelkirschrother Farbe, durch Eisenchlorid wird die Lösung dunkelbraun. Beim Erhitzen des Hydrazons auf 180° wird Alkohol abgespalten und es entsteht das oben erwähnte 1.4-Diphenylpyrazolon (Schmp. 195 — 196°), für welches auch das Verhalten seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure gegen Oxydationsmittel charakteristisch ist. Durch Eisenchlorid wird dieselbe nicht, durch eine Spur festen Kaliumbichromats dagegen intensiv dunkelgrün gefärbt<sup>2)</sup>. Der Uebergang des Hydrazons in das Pyrazolon erfolgt auch beim Behandeln der kalten alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoffgas.

Der einzige Unterschied, der bei der Bildung des Hydrazons zwischen den beiden isomeren Estern beobachtet werden konnte, war der, dass aus der Lösung des festen Esters etwa 2 bis 3 Mal soviel Hydrazon auskrystallisirte, als aus der des flüssigen. Dafür lieferte

<sup>1)</sup> Von welchen Umständen die Gewinnung des einen oder des andern Productes abhängt, ist nicht anzugeben. Meine anfängliche Vermuthung, dass die beiden Isomeren sich darin verschieden verhalten, hat sich bei der öftern Wiederholung der Versuche nicht bestätigt.

<sup>2)</sup> Das von Knorr aus Benzoylessigester dargestellte stellungsisomere 1.3-Diphenyl-5-Pyrazolon zeigt, auf gleiche Weise behandelt, eine tief purpurrothe, bald in braunroth umschlagende Färbung.

der letztere etwas mehr von den unten beschriebenen Nebenproducten. Ob diese Unterschiede wirklich constant sind, erscheint mir noch zweifelhaft.

Wenn aus den alkoholischen Lösungen das Hydrazon auskrystallisiert ist, so beginnt die Ausscheidung der Nebenproducte in Form langer, gelber Prismen und hierauf feiner, gelber Nadelchen<sup>1)</sup>. Die Prismen krystallisiren aus Alkohol in langen, glänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 91—93°. Die gelbrothe Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid tief dunkelgrün gefärbt. Nach der Analyse liegt ein Phenylhydrazid des Formylphenylesterges,  $\text{CHO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , vor.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$

Procente: C 70.87, H 5.51, N 11.02.

Gef. » » 70.54, » 6.02, » 10.94.

Ich beabsichtige, die beschriebenen Isomerieverhältnisse des Formylphenylesterges einer ausführlicheren Untersuchung zu unterwerfen und werde mich bemühen, dieselben auch bei den analogen Formylestern aufzusuchen.

Herrn J. Urbahn, der mich bei den Versuchen unterstützt hat, sage ich bei dieser Gelegenheit besten Dank für seine werthvolle Hilfe.

#### 158. E. Winterstein: Ueber zwei aus Polyporusarten darstellbare Kohlenhydrate.

(Eingegangen am 28. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Im Band 26, Seite 3098, dieser Berichte habe ich über das Paradoxtran, ein aus *Boletus edulis* gewonnenes Kohlenhydrat, Mittheilung gemacht. Jetzt möchte ich über zwei ähnliche Kohlenhydrate, welche sich aus *Polyporus betulinus* und *Pachyma-Cocos*, einer unterirdischen, knollenförmigen Pilzbildung, darstellen lassen, in aller Kürze berichten.

Zunächst beschreibe ich das aus *Polyporus betulinus* dargestellte Kohlenhydrat. Behufs Darstellung des Kohlenhydrats aus dem genannten Pilz wurde derselbe von der äusseren gelblichen Rinde befreit, so fein wie möglich gemahlen, dann, um die Proteinstoffe zu entfernen, mit sehr verdünntem Ammoniak in der Kälte behandelt.

<sup>1)</sup> Die Menge dieses ebenfalls stickstoffhaltigen Körpers reichte nicht zu näherer Untersuchung hin. Er schmilzt bei 155—156°. Die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure wird weder durch Eisenchlorid, noch durch Kaliumbichromat gefärbt.

Der ausgewaschene Rückstand wurde sodann längere Zeit mit kalter ca. 6proc. Natronlauge digerirt, die alkalische Lösung vom Unge- lösten durch Glaswolle abfiltrirt und in das Filtrat Kohlensäure ein- geleitet oder dasselbe mit Salzsäure schwach angesäuert; hierbei scheidet sich eine durchscheinende, voluminöse Gallerte aus, welche auf einem Filter durch Auswaschen vollständig von den Salzen befreit, dann mit Alkohol und Aether behandelt und über conc. Schwefelsäure getrocknet wurde. Auf diese Weise erhielt ich eine schneeweiße, amorphe, vollständig stickstoff- und nahezu aschen-freie Substanz, welche im Wasser und kalten verdünnten Säuren unlöslich ist, von concentrirten Säuren und verdünnten fixen Alkalien wird sie all- mählich gelöst. Die alkalische Lösung reducirt die Fehling'sche Lösung nicht; auf Zusatz von Natriumphosphat, Ammonphosphat oder verdünnten Säuren wird das Kohlenhydrat aus der alkalischen Lösung ausgefällt. Die alkalische Lösung ist rechtsdrehend. Das spezifische Drehungsvermögen einer 4proc. Lösung der Substanz in 5proc. Na- tronlauge beträgt für  $(\alpha)_D + 240^\circ$ . Mit concentrirter Schwefelsäure und Jod wird die Substanz schön blau gefärbt.

Bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure liefert das Kohlenhydrat Traubenzucker (*d*-Glucose). Ueber die Details dieser Versuche ist Fol- gendes anzugeben. 5 g Substanz wurden mit 35 g 75proc. Schwefel- säure längere Zeit stehen gelassen, die Masse sodann mit nahezu 1 L Wasser verdünnt und 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die von der Schwefelsäure befreite Flüssigkeit bei gelinder Wärme einge- dunstet und der Syrup mit Alkohol behandelt, der alkoholische Ex- tract lieferte Krystalle, welche noch einmal aus Methylalkohol um- krystallisirt wurden. Eine wässrige, nahezu 4proc. Lösung der Krys- talle zeigte eine spec. Drehung für  $(\alpha)_D = + 52.19^1)$ ; ferner gab die entstandene Glucose bei einem nach den Angaben von Stone und Tollens<sup>2)</sup> ausgeführten Gährversuch nahezu ebensoviel Gas, als reiner Traubenzucker, das durch Erhitzen mit essigsäurem Phenyl- hydrazin dargestellte Osazon zeigte den Schmelzpunkt des Glucos- azons.

Bei der Elementaranalyse der bei 101—102° getrockneten Sub- stanz erhielt ich Zahlen, die auf die Formel  $C_6H_{10}O_5$  stimmen.

Analyse: Ber. Procente:	Cl 44.44.	H 6.17
Gef. » »	44.65, 44.45,	» 6.67, 6.37.
Mittlere » »	44.55,	» 6.52.

Ich schlage vor, dieses Kohlenhydrat mit dem Namen Paraiso- dextran zu bezeichnen.

<sup>1)</sup> Das spezifische Drehungsvermögen des reinen Traubenzuckers beträgt in 10proc. Lösung für  $(\alpha)_D + 52.74^\circ$ . Tollens, Handbuch der Kohlenhy- drate S. 45.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 249, 259.

Eine Substanz von ähnlichen Eigenschaften und Verhalten hat Champignon<sup>1)</sup> aus Pachyma Cocos dargestellt, welche nach Pellet<sup>2)</sup> die Formel  $C_{30}H_{48}O_{38}$  besitzen soll. Dieselbe ist mit dem Namen Pachymose belegt worden<sup>3)</sup>. Von Prof. Ed. Schär in Strassburg auf die Wünschbarkeit einer erneuten Untersuchung dieser Substanz aufmerksam gemacht, habe ich mir dieses Kohlenhydrat dargestellt und auf die bei Hydrolyse entstehenden Producte untersucht. Behufs Darstellung verfuhr ich ebenso wie bei Darstellung von Paraisodextran angegeben ist. Ich erhielt eine weisse amorphe Masse, welche in Wasser und kalten verdünnten Säuren unlöslich ist, durch Digeriren mit Schulze'schem Reagenz und darauffolgendes Behandeln mit Ammoniak wird sie zerstört, in concentrirten Säuren und verdünnten fixen Alkalien löst sie sich allmählich auf. Aus der alkalischen Lösung wird die Pachymose auf Zusatz verdünnter Säuren, Alkohol, Chlorcalcium, Natriumphosphat, Magnesiumphosphat und Chlorammonium ausgefällt. Ob die Substanz in alkalischer Lösung optisch activ ist, vermochte ich nicht mit Sicherheit festzustellen, da eine 4proc. Lösung keine deutliche Ablenkung zeigte und Lösungen höherer Concentration zu stark gefärbt sind, um sie untersuchen zu können. Von Jod und Schwefelsäure wird die Pachymose gelb gefärbt.

Die Hydrolyse wurde in der gleichen Weise ausgeführt, wie bei Paraisodextran angegeben ist. Ich erhielt ein Product, welches in seinen Eigenschaften mit Traubenzucker (*d*-Glucose) übereinstimmt, wie aus Folgendem zu ersehen ist.

Eine wässrige 10proc. Lösung zeigte eine spezifische Drehung für  $[\alpha]_D = + 52.76^\circ$ . Beim Gährversuch resultirte nahezu ebensoviel Gas wie aus reinem Traubenzucker. Das Osazon schmolz bei  $202^\circ$ . Ferner lieferte ein Theil der Krystalle Zuckersäure, welche durch Silberbestimmung im Silbersalz identificirt wurde.

Die Analyse der bei  $202^\circ$  getrockneten Substanz gab folgende Resultate:

	Procente: C	41.11, 41.04,	H	7.19, 6.95.
Mittlere	»	» 41.07,	»	7.07.

Die im Vorigen beschriebenen Kohlenhydrate haben zweifellos Aehnlichkeit mit dem von mir früher beschriebenen Paraisodextran; sie geben das gleiche Inversionsproduct und verhalten sich gegen Säuren und Alkalien ziemlich gleich; von der gewöhnlichen Cellulose unterscheiden sie sich dadurch, dass sie in verdünnten Laugen löslich

<sup>1)</sup> Husemann, Die Pflanzenstoffe, 285.

<sup>2)</sup> ebendasselbst.

<sup>3)</sup> Ob diese Bezeichnung von Champignon herrührt habe ich aus der Literaturangabe nicht ersehen können.

sind<sup>1)</sup>; auch giebt nur das eine der genannten Kohlenhydrate, das Paraisodextran, Blaufärbung mit Jod und Schwefelsäure. Da nach den vorliegenden Angaben die Membranen einiger Pilze mit Schwefelsäure und Jod blau gefärbt werden und man wohl geneigt ist diese Blaufärbung auf die Anwesenheit echter Cellulose zurückzuführen, so würde die experimentelle Prüfung der Frage, ob vielleicht Kohlenhydrate, wie das Paraisodextran, die Ursache solcher Blaufärbung sein können, von Interesse sein.

Zürich, Agricultur-chem. Laboratorium des Polytechnicums.

159. Hans Rupe: Ueber Imidazolone und ihre Spaltungsproducte. III.

(Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Campher-Imidazolone,

bearbeitet in Gemeinschaft mit Charles Gassmann.

In der ersten Mittheilung über Imidazolone<sup>2)</sup> wurde zum Schlusse erwähnt, dass der Amidocampher mit cyansaurem Kali wohl einen Harnstoff giebt, dass die Reaction aber dabei stehen bleibt und nicht weiter zur Wasserabspaltung und Bildung eines Imidazolone-Ringes fortschreitet. Diese Condensation ist nun seitdem von uns ausgeführt worden, und wenn auch diese Untersuchung noch nicht ganz abgeschlossen ist, da die Constitution des entstandenen neuen Körpers nicht mit völliger Sicherheit ermittelt werden konnte, so wollen wir doch im Folgenden unsere bis jetzt erhaltenen Resultate mittheilen, da diese Arbeit, äusserer Umstände halber, eine vorübergehende Verzögerung erlitten hat.

**Amidocampher.** Der Amidocampher wurde aus dem Nitrosocampher nach der sehr zu empfehlenden Methode von Claisen und Manasse<sup>3)</sup> durch Reduction mittels Zinkstaub und Essigsäure dargestellt. In die getrocknete ätherische Lösung der rohen Base wurde ein Kohlensäurestrom eingeleitet und dadurch das Carbonat in weissen krystallinischen Krusten ausgefällt. (Salzsäuregas einzuleiten ist nicht praktisch, da das Chlorhydrat sofort derartig gelatinös ausfällt, dass dadurch ein nicht unbeträchtlicher Theil der Base der Salzbildung entzogen wird.) 30 g Nitrosocampher geben 27 g kohlensauren Amidocampher.

<sup>1)</sup> Soviel bis jetzt bekannt, löst sich die Cellulose erst dann in verdünnten Alkalien, wenn sie durch Schulze'sches oder Hoffmeister's Reagenz verändert worden ist.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 582.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 274, 90.

Harnstoff des Amidocamphers. Erwärmt man eine verdünnt-salzsäure Lösung des Amidocampher-Carbonates mit Kaliumcyanat auf dem Wasserbade, so scheidet sich bald ein helles Oel ab, das beim Erkalten, besonders beim Umrühren, krystallinisch erstarrt. In der Mehrzahl der Fälle aber gelang es uns auf keine Weise, dieses Oel zum Krystallisiren zu bringen, erst nach wochenlangem Stehen fing es an fest und hart zu werden. Viel vortheilhafter arbeitet man deswegen in der Kälte.

10 g Amidocamphercarbonat werden in 150 ccm 2 procentiger Salzsäure kalt gelöst, die Flüssigkeit wird filtrirt und mit 10 g Kaliumcyanat versetzt. Lässt man nun einen Tag lang ruhig stehen, so sieht man das Gefäss sich allmählich mit langen glänzenden Nadeln erfüllen. Schliesslich wird abgesogen und das getrocknete Rohproduct aus Benzol, Aceton oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Lange weisse Nadeln vom Schmp. 169°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{16}O_2N_2$ .

Procente: C 62.85. H 8.57. N 13.37.

Gef. » » 63.07, » 8.62, » 13.48.

Ausbeute: 6.5 g reiner Harnstoff. Schwer löslich in Wasser und in Aether, leicht in den anderen organischen Solventien. Hat man ihn aus Benzol oder Aceton umkrystallisirt, so enthalten die glänzenden Nadeln etwas von dem Lösungsmittel; lässt man sie an der Luft liegen, so verwittern sie und werden weiss und undurchsichtig. Aus den Mutterlaugen wurde jedesmal eine ölige Substanz gewonnen, die erst nach langem Stehen zu einer spröden Masse erhärtete; mit wasserentziehenden Mitteln behandelt gab dieselbe in befriedigender Ausbeute das Imidazon.

Versetzt man eine verdünnt-salzsäure Lösung von Amidocampher-Harnstoff mit Natriumnitrit, so scheidet sich ein Körper in weissen Flocken aus; krystallisirt man ihn aus Aceton oder Chloroform um, so erhält man ihn in breiten Nadeln oder Prismen von Schmp. 77°.

Campher-Imidazon. Eine ganze Zahl von Condensationsmitteln können dem Campher-Harnstoff 1 Mol. Wasser entziehen unter Bildung des Imidazonringes; wir untersuchten eingehender besonders die Wirkung von Chlorzink, concentrirter Schwefelsäure, Phosphortri- und Pentachlorid, Phosphorpentoxyd, Phosphoroxychlorid und rauchender Salzsäure, erzielten aber brauchbare Resultate nur bei Anwendung der beiden erstgenannten Reagentien. Es mögen hier zwei solcher Vorschriften Platz finden<sup>1)</sup>.

1. Der Harnstoff wird in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst und dann auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis die Flüssig-

<sup>1)</sup> Die Einzelheiten findet man genau beschrieben in der Dissertation von Ch. Gassmann: »Recherches sur la Diphényléthylendiamine et sur quelques dérivés de l'amidocamphre.« Bâle 1895.

keit eine grünliche Färbung anzunehmen beginnt. Dann giesst man auf Eis, saugt die in weissen Flocken ausgefällte Substanz ab und wäscht gut aus.

2. Um die Condensation mittels Anwendung von Chlorzink herbeizuführen, verfährt man etwa folgendermaassen: Der mit dem doppelten bis dreifachen Gewichte frisch geschmolzenen Chlorzinks innig zusammengeriebene Harnstoff wird auf dem Oelbade in einer Porzellschale unter gutem Umrühren ziemlich rasch erhitzt; bei 120° beginnt die Masse zu schäumen und nimmt bei 170° eine rosa Färbung an, wodurch dann das Ende der Reaction charakterisirt ist. Die Erfahrung lehrte, dass die Temperatur nie über 180° gesteigert werden darf, wenn man nicht blos schmierige Substanzen erhalten will. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, um Chlorzink und mehr oder weniger geringe Mengen eines fluorescirenden, harzigen Körpers zu entfernen.

Die Reinigung des auf die eine oder andere Weise erhaltenen Rohproductes ist nicht ganz einfach und in allen Fällen mit ziemlich grossen Verlusten verbunden. Gewöhnlich verfahren wir so, dass wir die unreine Verbindung zuerst einmal aus stark salzsäurehaltigem Alkohol, dann noch zwei bis dreimal aus immer weniger saurem Alkohol umkrystallisirten; wir erhielten dann das Campher-Imidazon in feinen weissen Nadelchen, der Schmp. derselben liegt über 320°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{16}N_2O$ .

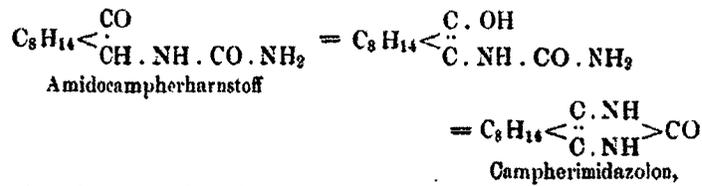
Procente: C 68.70, H 8.34, N 14.62.

Gef. » » 68.86, » 8.50, » 14.75.

Das Campherimidazon ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig aber wesentlich leichter löslich wie das Phenylimidazon<sup>1)</sup>. Ein diesem letzteren Körper in mancher Beziehung analoges Verhalten ist sonst unverkennbar. So löst sich die Campherverbindung, wenn auch schwieriger, in heissen Alkalien und Säuren und reducirt ammoniakalische Silberlösung sowohl wie Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Andererseits wird der Körper bedeutend schwieriger acetylirt, indem Essigsäureanhydrid sowohl bei langem Kochen als auch beim Erhitzen im Rohr ohne Wirkung auf denselben ist, erst wenn man bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid erwärmt, so wird er verändert und es entsteht eine in Alkohol leicht lösliche Verbindung. Sie scheint jedoch das Product einer tief greifenden Zersetzung zu sein, da die Analyse derselben Zahlen gab, die keineswegs auf ein Acetylderivat stimmten. Beim Behandeln mit Salpetersäure entsteht ein gelber, in Alkohol ebenfalls leicht löslicher Körper. Mangel an Material hat uns vorläufig verhindert, diese Reactionen weiter zu untersuchen.

Wir nehmen bis auf Weiteres für das Campherimidazon folgende Constitutionsformel an:

<sup>1)</sup> Vgl. diese Berichte 27, 583; 28, 254.



nach welcher der Campher bei der Ringschliessung in der tautomeren Form reagirt hat. Eindeutig lässt sich diese Formel allerdings noch nicht beweisen; da sich diese Verbindung immerhin in mancher Beziehung anders verhält, wie das Phenylimidazolol, so muss auch die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{c} \text{C}=\text{N} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{array} > \text{CO}$  berücksichtigt werden.

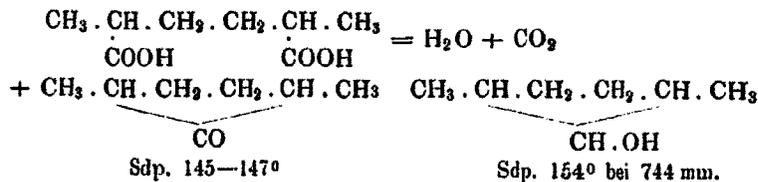
Diese Untersuchungen sollen auch auf andere Harnstoffringe, besonders auf phenylirte Hydantoine, ausgedehnt werden; es werden hier deshalb gegenwärtig die Harnstoff- resp. Thioharnstoffderivate der Anthranilsäure, der Nitroanthranilsäuren und des *o*-Amidobenzaldehyds bearbeitet.

Mülhausen i. E., Chemie-Schule.

160. N. Zelinsky: Versuch einer Synthese von Naphtenen. (Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich mitgetheilt, dass die von mir früher beschriebenen symm. Dimethyladipinsäuren leicht in ein fünfgliedriges cyclisches Keton, Dimethylketopentamethylen übergehen. Letzteres ist gegenwärtig in meinem Laboratorium in einen secundären Alkohol und in das Jodid verwandelt worden und sind Versuche im Gange zur Ueberführung des Jodids in den entsprechenden Kohlenwasserstoff.

Die Constitution der betreffenden Verbindungen muss die nachstehende sein:



Gleichzeitig hatte ich in den Kreis der Untersuchung auch die symmetrisch substituirt Dimethylpimelinsäuren<sup>2)</sup> gezogen, welche ich aus Dicyandimethylpimelinsäureester erhalten hatte.

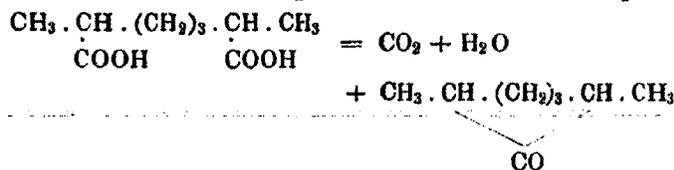
<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 4002; Journ. d. russ. Chem. Gesellsch. 1894, 613.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 4004. Eine Dimethylpimelinsäure ist fast gleichzeitig (etwas früher) auf anderem Wege von Kipping und Mackenzie, Perkin jun. und Prentice (Chem. Soc. 59, 577, 832) erhalten werden.

Bisher sind sechsgliedrige cyclische Grenzkohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  auf synthetischem Wege nicht erhalten worden bis auf Hexamethylen, das im vorigen Jahre von Baeyer <sup>1)</sup> beschrieben, aber in seinem chemischen Verhalten noch wenig studirt ist.

Die Resultate meiner Arbeit will ich hier kurz auführen, während eine ausführliche Abhandlung demnächst a. a. O. erscheinen soll.

Dimethylpimelinsäure wurde nach meinem Verfahren aus Natriumcyanpropionsäureester und Trimethylenbromid erhalten. 75 g der auf solchem Wege gewonnenen Säure wurden mit Calciumhydroxyd der Destillation unterworfen und gemäss nachstehender Gleichung:



das entsprechende Keton (Dimethylketoexamethylen) vom Sdp. 173—174° erhalten <sup>2)</sup>. Dasselbe lässt sich leicht in Dimethylketoexamethylenoxim (Schmp. 104—105°) und secundären Alkohol mit Sdp. 174.5° bei 755 mm überführen. Durch Einwirkung von höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure in der Kälte entsteht das Jodid und letzteres giebt bei der Reduction einen Kohlenwasserstoff von nachstehender Constitution:



Dieser Kohlenwasserstoff wurde wiederholt mit conc. Schwefelsäure, zuletzt mit conc. Salpetersäure behandelt, gewaschen, getrocknet und über Natrium destillirt und standen mir von dieser völlig reinen Substanz 4.5 g zur Verfügung. Der Kohlenwasserstoff siedet bei 119.5° (751 mm) und hat ein spec. Gew.  $d_4^{19} = 0.7688$ . Somit hat mein Kohlenwasserstoff ein etwas höheres spec. Gewicht als Wreden's <sup>3)</sup> Hexahydrometaxylol ( $d_4^{20} = 0.766$ ), das bekanntlich durch Reduction von Isoxylol und Camphersäure erhalten worden ist, und hat ein bedeutend höheres spec. Gewicht als das natürliche

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 278, 111.

<sup>2)</sup> Kipping (Proc. Chem. Soc. 1893, 68; diese Berichte 27, 594) hat aller Wahrscheinlichkeit nach dieselbe Verbindung (auch aus Dimethylpimelinsäure, aber anderen Ursprungs) unter den Händen gehabt, wongleich dieselbe von ihm damals nicht näher charakterisirt worden ist. Solches ist erst in allerletzter Zeit erfolgt (Chem.-Ztg. 1895, 603, 3. April) und wird u. A. der Siedepunkt zu 174—176° angegeben.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 187, 157.

Octonaphten ( $C_8H_{16}$ ), von Markownikow und Ogloblin aus der kaukasischen Naphta isolirt, obgleich die Siedepunkte übereinstimmen.

Das Octonaphten von Markownikow <sup>1)</sup> siedet bei  $119^\circ$  (755 mm) und hat ein spec. Gew.  $d_{17^\circ}^{17^\circ} = 0.7582$ . Für ein Octonaphten ebenfalls aus kaukasischer Naphta, aber anderen Ursprungs giebt Jankowkin <sup>2)</sup> den Sdp.  $119^\circ$  und  $d_{13^\circ}^{18^\circ} = 0.7503$  an.

Zieht man in Betracht, dass die Naphtene sich nicht in absoluter Reinheit aus der Naphta ohne Beimengung anderer Grenzkohlenwasserstoffe isoliren lassen, so ist dieser Unterschied der specifischen Gewichte des natürlichen und synthetischen Octonaphtens erklärlich.

Das chemische Verhalten des 1,3-Dimethylhexamethylens äussert sich in folgenden Reactionen: Mit Salpeterschwefelsäure (1 Vol ersterer auf 2 Vol letzterer) behandelt giebt es nach kurzem Erwärmen ein krystallinisches Nitroproduct mit dem Schmp.  $175^\circ$ . Ein gleicher Schmelzpunkt wird von Fittig <sup>3)</sup> für Trinitrometaxylo (durch Nitrirung von Metaxylo aus Mesitylensäure erhalten) angegeben.

Durch Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid, eine Reaction, die zuerst von Gustavson für echte aromatische Kohlenwasserstoffe vorgeschlagen wurde — bildet sich ausserordentlich leicht in guter Ausbeute ein Bromirungsproduct vom Schmp.  $241^\circ$ . Tetrabrommetaxylo schmilzt bei der gleichen Temperatur.

Das Dimethylhexamethylen färbt sich augenblicklich bei der Behandlung mit Bromdämpfen, entzieht Bromwasser das Brom und bleibt stundenlang gefärbt; Chamäleonlösung wird von ihm nicht entfärbt. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure wirken getrennt auf den Kohlenwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Im Gemisch beider aber löst sich der Kohlenwasserstoff bei häufigem Umrühren schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig auf.

Somit deuten sowohl die Entstehung als auch die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffes mit Bestimmtheit auf seine cyclische Natur eines sechsgliedrigen Grenzkohlenwasserstoffes hin, und zweifle ich nicht daran, dass dieses synthetische Dimethylhexamethylen identisch ist mit dem sogenannten  $\alpha$ -Octonaphten, von Markownikow aus Naphta gewonnenen.

Die Synthese, wenn auch nur eines einzigen Naphtens ist von wissenschaftlichem Interesse, da das Studium der Reactionen eines völlig einheitlichen reinen Präparates einerseits ein klares Bild der Reactionen der Naphtene giebt, andererseits die Möglichkeit bietet, unzweifelhaft die Structur der Naphtene festzustellen und zu be-

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 1883, 15, 331.

<sup>2)</sup> Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 16, 294.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 148, 6: 156, 235.

gründen, wenn letztere wirklich substituirt Hexamethylenderivate vorstellen und mit hexahydroaromatischen Kohlenwasserstoffen identisch sein sollten. Diese Meinung ist bekanntlich zuerst von Beilstein und Kurbatow ausgesprochen worden und später von Markownikow getheilt.

Die Untersuchung der substituirt Adipinsäuren und Pimelinsäuren auf ihren Uebergang in cyclische Grenzkohlenwasserstoffe (Naphtene) wird von mir fortgesetzt.

Chemisches Universitätslaboratorium Moskau, März 1895.

161. **F. W. Küster: Ueber die blaue Jodstärke und die blaue Jodholalsäure.**

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Fr. Mylius.)

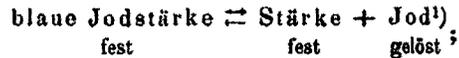
Vor Kurzem habe ich nachgewiesen<sup>1)</sup>, dass in der Jodstärke das titrirbare Jod zu der Stärke in keinem constanten Verhältniss steht, sondern dass sich der Jodgehalt der blauen Substanz ganz stetig mit der Concentration des Jods in der zur Darstellung benutzten Jodlösung ändert. Diese Thatsache, besonders aber eine über das ganze gewaltige, zur Untersuchung gelangte Concentrationsgebiet bestehende bleibende Gesetzmässigkeit bezüglich der Vertheilung des Jods in der Jodstärke selbst und in der Flüssigkeit, mit welcher die Jodstärke im Gleichgewicht steht, zwangen mich, der Jodstärke das Recht, als chemische Verbindung zu gelten, abzuspochen und sie für eine Lösung von Jodjodkalium in Stärke zu erklären.

Wenn nun auch Mylius in einer im letzten Heft dieser Berichte (S. 386—390) erschienenen Publication das Ueberzeugende meiner Versuchsreihen ausdrücklich anerkennt, so hält er die Anschauung doch auch für berechtigt, dass die von mir untersuchte »Jodstärke« nicht einheitlich war, sondern dass sie aus der eigentlichen, blauen Jodstärke bestand, welcher wechselnde Mengen reiner Stärke resp. einer jodreichen, braunen Jodstärke beigemischt waren.

Dieser Ausweg, den ja auch Ronvier durch Annahme von vier verschiedenen Jodstärken betreten hat, würde nun allerdings die Schwankungen im Jodgehalt erklären; aber ich kann mich dieser Anschauung doch nicht anschliessen, denn sie geräth in Widerstreit mit dem Guldberg-Waage'schen Satz, dass die wirksame Menge fester Stoffe constant ist.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 283, 366—379.

Wie auch Mylius annimmt, sind die beiden Jodstärken feste, sich dissociirende Substanzen, die bei der Dissociation ein festes und ein gelöstes Product ausgeben, z. B.



es müsste deshalb für jedes dieser Dissociationsgebiete nach dem Goldberg-Waage'schen Satz die Concentration des gelösten Dissociationsproductes, des Jodes resp. Jodjodkaliums, constant sein. Das ist aber nicht der Fall, denn der Gehalt des titirbaren Jodes ändert sich in der festen Substanz und in der Lösung gleichzeitig und ganz stetig.

Die Thatsachen zwingen demnach unbedingt zu der Auffassung: Die Jodstärke ist keine chemische Verbindung, aber auch kein Gemenge verschiedener Verbindungen, sondern eine Lösung von Jodjodkalium in Stärke.

Anders bei der Jodcholalsäure. Hier bin ich mit Mylius einig in der Ansicht, dass die Jodcholalsäure eine Verbindung von der Zusammensetzung  $(C_{24}H_{40}O_5J)_4KJ + nH_2O$  ist. Diese Substanz ist ebenfalls dissociirbar, gerade wie die blaue Jodstärke, und sie giebt auch, gerade wie diese, ein festes und ein gelöstes Dissociationsproduct, und die Concentration dieses letzteren ist während des ganzen Dissociationsverlaufes constant<sup>2)</sup>, wie es das Goldberg-Waage'sche Gesetz verlangt. Ich habe aber auch nachgewiesen, dass sich in dieser Verbindung das Jodjodkalium gerade so verhält, wie Krystallwasser, Krystallalkohol oder dergleichen: der krystallisirte Zustand ist Vorbedingung für die Existenz dieser Verbindung, sie ist eine Krystallstrukturverbindung. Wird die Krystallstruktur zerstört, z. B. durch Auflösen, so bestehen die Componenten neben einander in der Lösung.

Mylius hat nun auch noch die Existenz einer braunen, jodreicheren Jodcholalsäure nachgewiesen. Ich habe gar keinen Grund, an der Existenz dieser Verbindung zu zweifeln. Aber eine Annahme, die Mylius macht, scheint mir nicht zulässig zu sein, dass nämlich in Lösungen mit wechselndem Gehalt an Jodjodkalium die blaue und die braune Jodcholalsäure sollten neben einander vorkommen können. Das ist aus den oben bei der Jodstärke entwickelten Gründen unmöglich. So lange die blaue und braune Jodcholalsäure neben einander bestehen, gleichgiltig in welchen Mengenverhältnissen, muss die Concentration der überstehenden Flüssigkeit in Bezug auf freies Jod ungeändert bleiben (Jodkalium war stets in gewissem Ueberschuss

<sup>1)</sup> resp. Jodjodkalium; Jodkalium ist stets in grossem Ueberschuss vorhanden.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 156—163 (1895).

vorhanden). Ich muss deshalb bei meiner Ansicht stehen bleiben, dass die geringe Gelbfärbung, welche Cholalsäure schon durch sehr verdünnte Jodlösungen erfährt, nicht auf die Entstehung geringer Mengen der braunen Jodcholalsäure zurückzuführen ist, sondern dass hier eine Adsorptionerscheinung vorliegt, die ja gerade bei Jod ganz und gar nichts Auffälliges ist, wie noch vor Kurzem die Untersuchungen von G. C. Schmidt<sup>1)</sup> gezeigt haben.

Gelegentlich der Besprechung meiner Untersuchung über die Jodcholalsäure machte der Referent der »Chem. Centr.« (1895 I. 656) die Bemerkung, es bliebe die noch sehr wahrscheinliche Möglichkeit, dass die Jodcholalsäure in theilweise dissociirtem Zustande in der alkoholischen Lösung bestehe und dass das Jod, welches an dem Gleichgewicht zwischen Alkohol und Schwefelkohlenstoff nicht theilnimmt, als undissociirte Jodcholalsäure in der Lösung existire. Der Herr Referent hat wohl die Spalte 9 der Versuchsreihe 2 übersehen, welche dieser Möglichkeit wegen in die Tabelle aufgenommen wurde; die Constanz der Werthe dieser Spalte spricht gegen das Vorkommen nachweisbarer Mengen Jodcholalsäure in verdünnt-alkoholischer Lösung.

#### 162. Alexander Meyenberg: Ueber die Condensation von Malonester mit Aceton.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. d. Akad. der Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Kommenos<sup>2)</sup> giebt an, dass es ihm nicht gelungen sei, Aceton und Malonsäure mit einander zu condensiren, während das Condensationsmittel, Eisessig, bei Anwendung von Aldehyden gute Dienste leistet. Michael<sup>3)</sup> versuchte, Ketone auf Natriummalonester einwirken zu lassen, und erhielt krystallisirte Körper, über deren Natur bisher sich keine näheren Angaben finden.

Ich habe versucht, die Methode, welche Claisen<sup>4)</sup> bei der Herstellung von Alkylidenmalonestern mit Erfolg anwandte, die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ein Gemenge eines Aldehyds und Malonester, auch mit einem Keton zu erproben, und erhielt bei der Condensation von Aceton und Malonester einen Ester, welcher aus gleichen Molekülen des Ausgangsmaterials unter Austritt von Wasser entsteht.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 56—64 (1894).

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 218, 168.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 45, 56.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 218, 121.

Beim mehrstündigen Kochen gleicher Moleküle Acetanhydrid, Aceton und Malonester, unter Zugabe von etwas Chlorzink, besser beim 14stündigen Erhitzen des Gemenges in einer Druckflasche auf 100°, erhält man nach dem Entfernen der gebildeten Essigsäure, überschüssigen Anhydrids und des Chlorzinks eine ätherische Flüssigkeit (95 pCt. des angewendeten Esters), aus welcher sich durch wiederholtes Fractioniren bei vermindertem Druck (20 mm) neben 50 pCt. unveränderten Malonesters (Sdp. 98—100°), einer Zwischenfraction (Schmp. 100—140°), deren Menge 20 pCt. beträgt, 22 pCt. einer constant bei 140—141° siedenden Flüssigkeit isoliren lassen.

Dieselbe ist Isopropylmalonester,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}=\text{C} \cdot (\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7)_2$ , eine wasserhelle, malonesterartig riechende Flüssigkeit; der Ester siedet bei 120 mm Druck bei 175—178°, bei gewöhnlichem Druck unter beträchtlicher Zersetzung. Er ist in Wasser wenig löslich, entfärbt jedoch fast momentan Permanganatlösung. Die Analyse zweier Präparate aus verschiedenen Darstellungen ergab:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$ .

Procente: C 60.00, H 8.00,

Gef. » » 60.33, 59.73, » 7.78, 7.85.

Verseift man den Ester mittelst conc. Barytlösung, so scheidet sich bald ein in heissem Wasser fast unlösliches Barytsalz ab; die aus demselben gewonnene Säure stellte ein Gemenge einer festen, in Chloroform unlöslichen, und einer öligen, bisher nicht rein erhaltenen Säure dar. Erstere ist die erwartete Isopropylmalonsäure. Sie schmilzt bei 170—171° und kann leicht aus einem Gemenge von Aceton und Chloroform schön krystallisirt erhalten werden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ .

Procente: H 5.55, C 50.00.

Gef. » » 5.51, » 49.95.

Die Säure ist zweibasisch. 0.2177 g entsprechen 3.10 ccm Normalnatronlauge. Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{Na}_2$ : 3.02 ccm.

Beim Schmelzen entwickelt sie Kohlensäure und geht in eine noch nicht untersuchte krystallinische Säure über, wahrscheinlich die schon öfters beschriebene Dimethylacrylsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Das Silbersalz der Isopropylmalonsäure ist leicht löslich, das Baryumsalz ist in heissem Wasser fast unlöslich und wird aus der kalt gesättigten Lösung durch Kochen zum grossen Theil als flockiger Niederschlag gefällt; auf diese Weise gereinigt ist es wasserfrei.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{Ba}$ .

Procente: Ba 49.11.

Gef. » » 48.95.

Während die Ausbeute bei der Verseifung des Esters mit Barythydrat unbefriedigend ist (40 pCt. der Theorie), liefert die Verseifung mit 40 pCt. starker Kalilauge im Ueberschuss nahezu die berechnete Menge.

Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali wurde bisher nur eine unangenehm riechende ölige Säure erhalten, anscheinend die entsprechende Oxysäure resp. Aethoxysäure. Auf Zusatz der äquivalenten Menge Natriumäthylat zu der ätherischen Lösung des Esters bei 0° fällt ein gelblicher krystallinischer Niederschlag aus, der sich durch sein Verhalten als das Additionsproduct von Natriumäthylat an die doppelte Bindung des Esters erwies. Es gelang jedoch bisher nicht, ihn frei von Verseifungsproducten zu erhalten.

Die Condensation von Malonester und Aceton erinnert, was das Resultat anbetrifft, an die jüngst von Stobbe<sup>1)</sup> beschriebenen Synthesen aus Ketonen und Bernsteinsäureester mittels Natriumäthylat, bei denen Säuren von der Formel  $\begin{matrix} x & & \text{CO}_2\text{H} \\ & \text{C} & \\ y & & \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  entstanden. Neben sogenannten sauren Methylengruppen sollen allgemein zum Carboxäthyl in  $\alpha$ -Stellung befindliche Methylengruppen auf ihre Fähigkeit geprüft werden, mit dem Carbonyl eines Ketons unter Wasseraustritt zu reagiren.

Voraussichtlich wird der Isopropylmalonester die Fähigkeit haben, ein Molekül Natriummalonester an die doppelte Bindung anzulagern; scheint es doch nach den Erfahrungen von Auwers<sup>2)</sup> und Michael<sup>3)</sup>, als ob diese Anlagerung von Natriummalonester an fette doppelte Bindungen eine Reaction von ziemlich allgemeiner Gültigkeit sei, auch sind Andeutungen<sup>4)</sup> vorhanden, dass gerade die Anwesenheit der Gruppe :C(CO<sub>2</sub>R)<sub>2</sub> besonders diesem Verlauf günstig ist. Die zu erwartende Dinatriumverbindung des 2-Dimethyl-1.3.-propan-tetracarbonsäureesters würde ein willkommenes Material bilden für Synthesen nach Art der Perkin'schen Synthesen von Pentamethylen-derivaten, speciell der Cyclopentan-2-Dimethyl-1.3.-Dicarbonsäure, einer »Nor-Camphersäure«, die Richtigkeit der Bredt'schen Anschauungen vorausgesetzt.

Ich möchte mir durch diese vorläufige Mittheilung das Studium dieser Reaction in der ungedeuteten Richtung für einige Zeit vorbehalten.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 282, 281.

<sup>2)</sup> Auwers, diese Berichte 24, 310, 1934, 2887 etc.

<sup>3)</sup> Michael, Journ. f. prakt. Chem. 85, 349; 45, 55.

<sup>4)</sup> Kommenos, Ann. d. Chem. 218, 161. Aethylidenmalonester addirt beim blossen Kochen ein Molekül Malonester.

163. Wilhelm Wislicenus und Walter Beckh:  
Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Oxalessigester.

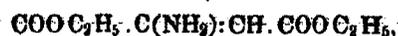
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 3. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Oxalessigester vereinigt sich mit Ammoniak zu einem Additionsproduct und verhält sich somit analog wie der Acetessigester<sup>1)</sup>. Während aber die Ammoniakverbindung des letzteren schon bei niedrigerer Temperatur Wasser abspaltet und in den Amidocrotonsäureester,



übergeht, tritt beim Oxalessigester die analoge Condensation zu einem Amidofumar- oder maleinsäureester,



nicht ein. Das Ammoniakadditionsproduct unterliegt dafür einer merkwürdigen Veränderung, bei der das Ammonsalz der von Claisen und Hori<sup>2)</sup> entdeckten Aconitoxalestersäure entsteht. Die Neigung zur Bildung von Additionsproducten zeigt der Oxalessigester auch dem Phenylhydrazin<sup>3)</sup> gegenüber, doch tritt hier ebenso wie beim Anilin<sup>4)</sup> auch die Condensation leicht ein. Wie das Ammoniak verhalten sich Aethyl- und Diäthylamin, wie Phenylhydrazin scheint Benzylamin einzuwirken.

Der Ammoniak-Oxalessigester hat entschieden salzartige Eigenschaften, wie aus den Löslichkeitsverhältnissen, der Zersetzung durch Säuren und Alkalien und der Umsetzung mit Metallsalzen hervorgeht. Man kann aus diesem Verhalten keinen Schluss auf die Constitution der Verbindung ziehen, so nahe es auch liegen mag, den Ammoniak-Oxalessigester als die der Natriumverbindung analoge Ammoniumverbindung anzusprechen. Die zweite Möglichkeit, nach der die Verbindung eine aldehydammoniakähnliche Constitution mit der Gruppe  $\text{C} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$  besitzt, lässt sich nicht ohne weiteres ausschliessen, wenn man berücksichtigt, dass selbst der oben erwähnte Amidocrotonsäureester (»Paramidoacetessigester«), der doch sicher keine Ammoniumverbindung ist, von wässrigen Säuren und Alkalien leicht zersetzt wird und sich mit Kupfersulfat zu Kupferacetessigester umsetzt. Wir hoffen aus der Untersuchung der Einwirkung von Trimethyl- oder

<sup>1)</sup> Wie Collie im Laboratorium von J. Wislicenus fand. Ann. d. Chem. 226, 247.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 120.

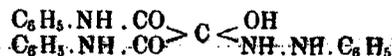
<sup>3)</sup> W. Wislicenus und M. Scheidt, diese Berichte 24, 3006.

<sup>4)</sup> W. Wislicenus und K. Spiro, diese Berichte 22, 3343.

<sup>5)</sup> Duisberg, Ann. d. Chem. 213, 170; Collie, a. a. O.

Triäthylamin auf Oxalessigester Anhaltspunkte zur Beurtheilung dieser Frage zu gewinnen.

Auch für das citirte salzartige Additionsproduct von Phenylhydrazin und Oxalessigester ist ein sicherer Schluss auf die Constitution einstweilen nicht möglich. Die Unsicherheit wird in diesem Falle deutlich illustriert durch die gerade entgegengesetzten Ansichten, die verschiedene Forscher über die Constitution dieser Verbindung geäußert haben. Während v. Rothenburg<sup>1)</sup> ohne Bedenken die Aldehydammoniak-Formel annimmt und zu weiteren Schlussfolgerungen benutzt, erklärt Nef<sup>2)</sup> diese »Hydrazonhydratformel« wiederholt für unmöglich, weil die von ihm dargestellten Additionsproducte von Phenylhydrazin zu Mesoxalanilid und ähnlichen Verbindungen:



»ganz andere Eigenschaften« besäßen. Der Unterschied besteht darin, dass die Nef'schen Substanzen durch Natronlauge nicht verändert werden, während das Oxalessigesterproduct durch Natronlauge zerlegt wird. Anschütz und Pauly<sup>3)</sup>, die ein Additionsproduct von Phenylhydrazin und Dioxalbernsteinester erhalten haben, befürworten dagegen die Aldehydammoniakformel.

#### Ammoniak-Oxalessigester.

Der Ammoniak-Oxalessigester bildet sich immer, wenn Ammoniak und Oxalessigester in der Kälte zusammentreffen. Gewöhnlich wurden die berechneten Mengen in alkoholischer oder ätherischer Lösung unter Kühlung zusammengegeben, wobei sich das Product als weißes krystallinisches Pulver ausscheidet. Da es sich bald verändert, kann es nicht lange aufbewahrt werden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_5$ .

Procente: C 46.83, H 7.32, N 6.83.

Gof. » » 47.10, » 7.52, » 7.07.

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser. Die wässrige Lösung scheidet beim Ansäuern Oxalessigester aus, entwickelt mit Natronlauge Ammoniak und giebt mit Kupfersulfatlösung einen Niederschlag von Kupferoxalessigester. Beim Schmelzen (der Schmp. liegt bei  $83^\circ$ ), sowie beim Kochen der wässrigen oder ätherischen Lösung verliert die Verbindung einen Theil des Ammoniaks. Sie ist überhaupt ziemlich unbeständig und wird beim Stehen nach einiger Zeit oft klebrig und verwandelt sich nach längerem Stehen manchmal ganz in einen steifen Syrup, der später dann wieder krystallisirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 786; Journ. f. prakt. Chem. 51, 70.

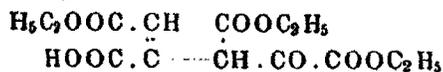
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 270, 333; 280, 294.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 67.

Bei allen diesen Veränderungen entsteht ein Ammonsalz, das bei 129° schmilzt und die Zusammensetzung  $C_{14}H_{21}NO_9$  besitzt. Der merkwürdige Vorgang wird demnach durch die folgende Gleichung wiedergegeben:



Es hat sich herausgestellt, dass die Verbindung  $C_{12}H_{21}NO_9$ , das Ammonsalz des Triäthylesters der Aconitoxalsäure  $C_{14}H_{18}O_9$  ist, welchen Claisen und Hori<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Kaliumacetat auf Oxalessigester erhalten haben, und welchem sie die folgende Constitutionsformel geben:



Der Vorgang ist in beiden Fällen offenbar der gleiche: Verseifung der einen Carbäthoxygruppe des Oxalessigesters unter gleichzeitiger Condensation mit einem zweiten Molekül Oxalessigester, welches in unserem Falle erst das mit ihm verbundene Ammoniak abgibt. Diese auffallende und complicirte Reaction des Ammoniakoxalessigesters tritt an die Stelle der erwarteten Condensation zu Amidomaleïn- oder Fumarsäureester. Das

#### Ammonsalz der Aconitoxalestersäure

wird am leichtesten erhalten, wenn man den Ammoniakoxalessigester mit etwa der doppelten Menge Alkohol erwärmt. Er geht dann unter Ammoniakentwicklung in Lösung und nach mehrtägigem Stehen, besonders auf Zusatz von Aether, krystallisirt das neue Ammonsalz in kleinen, zu Krystallwarzen gruppirten Nadelchen aus. Die Ausbeute ist gut, jedoch nicht völlig quantitativ.

Dieselbe Verbindung erhält man in etwas geringerer Menge, wenn man Oxalessigester direct mit alkoholischem Ammoniak erwärmt oder in die heisse alkoholische Lösung von Oxalessigester Ammoniakgas einleitet.

Das Ammonsalz schmilzt, wie erwähnt, bei 129°, ist löslich in Wasser und in Alkohol, und zeigt eine starke rothe Eisenchloridreaction.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{21}O_9N$ .

Procente: C 48.41,      H 6.05,      N 1.04.  
Gef.    »      » 48.38, 48.23,    » 6.09, 6.12,    » 4.40.

Beim Ansäuern der wässrigen Lösung schied sich die von Claisen und Hori beschriebene

#### Aconitoxalestersäure

als ein in Wasser wenig löslicher Syrup ab, der eine starke Eisenchloridreaction zeigt. Die Säure scheint im Vacuum zum grössten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 120.

Theil unzerstört zu destilliren. Kohlenoxyd wurde sehr wenig abgespalten und das unter einem Drucke von 30 mm bei 210° übergehende Destillat zeigte Eigenschaften und Zusammensetzung der Aconitoxal-estersäure.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{18}O_9$ .

Procente: C 50.91, H 5.45.

Gef. » » 50.54, » 5.72.

Auch die nach Claisen und Hori mittels Kaliumacetat hergestellte Säure giebt ein bei demselben Siedepunkt übergehendes Destillat.

Das Ammonsalz wurde ferner durch Umsetzung mit Baryumchlorid in das

Baryumsalz,  $(C_{14}H_{17}O_9)_2Ba + 2H_2O$ ,

übergeführt, dessen Eigenschaften völlig mit den Angaben von Claisen und Hori (a. a. O. S. 125) übereinstimmen<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $(C_{14}H_{17}O_9)_2Ba + 2H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  4.33.

Gef. » » 4.59.

Ber. für  $(C_{14}H_{17}O_9)_2Ba$ .

Procente: Ba 17.23.

Gef. » » 16.99.

Das Salz schmilzt bei 213—215° unter Zersetzung.

Das Calciumsalz,  $(C_{14}H_{17}O_9)_2Ca + 2H_2O$ , erhält man in analoger Weise in Form sehr kleiner Krystallnadelchen, die in Alkohol leicht, in heissem Wasser schwer löslich sind. Bei 105° verliert es zwei Moleküle Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $(C_{14}H_{17}O_9)_2Ca$ .

Procente: C 48.14, H 4.87, Ca 5.73.

Gef. » » 47.90, » 4.84, » 5.48.

Es scheint, als ob auch bei der Einwirkung von 1 Mol. alkoholischem Natriumäthylat auf 2 Mol. Oxalessigester Aconitoxal-estersäure gebildet würde, doch sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen.

<sup>1)</sup> Die nach Claisen und Hori sehr subtile Umwandlung in Aconit-säure ist nicht durchgeführt worden, da zu dem Versuch wohl eine grössere Menge Substanz nothwendig gewesen wäre.

164. Wm. Goebbels: Zur Kenntniss der Bleidoppelsalze mit organischen Basen.

[Aus dem anorganischen Laborat. d. techn. Hochschule, Aachen].

(Eingegangen am 3. April; mitgetheilt i. d. Sitzung von Hrn. C. Friedheim).

I. Ueber Bleitetrachlorid.

Nikoljnkina<sup>1)</sup> war der Erste, welcher das Bleitetrachlorid in Form einer festen Verbindung als Bleitetrachlorid-Chlorammonium abschied. Er stellte die Verbindung dar, indem er Bleisuperoxyd im geschlossenen Rohr in concentrirter Salzsäure löste und zu der erhaltenen Lösung Chlorammonium hinzufügte; es scheidet sich hierbei das schwer lösliche Bleitetrachlorid-Chlorammonium aus. Nikoljnkina ermittelte nur, dass diese Verbindung Blei und Chlor im Verhältnisse 1:4 enthielt, ohne die Zusammensetzung des Doppelsalzes festzustellen. Letzteres stellten nun A. Classen und B. Zahorski<sup>2)</sup> in grösserem Maassstabe durch Einwirkung von flüssigem Chlor auf Bleichlorid bei Gegenwart von rauchender Salzsäure dar. Die erhaltenen Analysen entsprachen der Formel  $2\text{PbCl}_4 \cdot 5\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ungefähr zur selben Zeit erhielt H. Friedrich<sup>3)</sup> das genannte Doppelsalz durch Einwirkung von gasförmigem Chlor auf Bleichlorid, bei Gegenwart von rauchender Salzsäure. Er stellte für dasselbe die Formel  $\text{PbCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  auf und sprach die Vermuthung aus, dass das von A. Classen und B. Zahorski erhaltene Salz durch Chlorammonium verunreinigt gewesen sei. Da ich nun bei der Einwirkung von Bleitetrachlorid auf eine Lösung von Lutidin in Salzsäure zwei verschiedene Doppelsalze erhielt, von welchen das erstere dem Friedrich'schen, das zweite dem von A. Classen und B. Zahorski erhaltenen Salze entsprach, so lag die Vermuthung nahe, dass auch zwei verschiedene Chlorammoniumdoppelsalze existiren können. Diesbezügliche Versuche haben meine Voraussetzung durchaus bestätigt.

Ausser dem genannten Doppelsalz stellten A. Classen und B. Zahorski das Bleitetrachlorid-Chinolinchlorhydrat,  $\text{PbCl}_4 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{NHCl}$ , das Bleitetrachlorid-Pyridinchlorhydrat,  $2\text{PbCl}_4 \cdot 5\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$  (ebenfalls dem oben erwähnten Chlorammoniumdoppelsalz entsprechend) und durch Einwirkung von Brom- und Jodkalium auf Bleitetrachlorid-Chinolinchlorhydrat das entsprechende Tetrajodid und -bromid dar. Auf Veranlassung des Herrn Professor A. Classen habe ich die Fortsetzung dieser Arbeit übernommen.

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (1885), 207.

<sup>2)</sup> Zeitschr. anorgan. Chem., Band IV, 1893.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 1434.

### Bleitetrachlorid-Picolinchlorhydrat.

Das Bleitetrachlorid wurde erhalten, indem man in 100 Theile rauchende Salzsäure 5 Theile Bleichlorid eintrug und unter Abkühlen Chlor einleitete, bis das Bleichlorid in lösliches Bleitetrachlorid übergegangen war. Zu der erhaltenen dunkelgelben Flüssigkeit wurden auf etwa 300 com derselben 10 g durch Salzsäure neutralisirtes Picolin langsam und unter stetem Umrühren hinzugefügt. Nach kurzer Zeit bildet sich ein schön gelber, krystallinischer Niederschlag, welcher mit chlorhaltiger Salzsäure ausgewaschen und auf einer Thonplatte getrocknet wird. Zur Entfernung der Salzsäure setzt man das Trocknen über Natronkalk im Vacuum fort. Das luftbeständige Salz erleidet durch Wasser Zersetzung. Löst man dasselbe in Wasser, so entsteht zunächst eine klare braune Lösung, aus welcher sich nach kurzer Zeit Bleisuperoxyd ausscheidet. Das Bleitetrachlorid verhält sich also Wasser gegenüber wie ein Säurechlorid, indem hierbei die Bleisäure  $Pb(OH)_4$  oder  $O:Pb(OH)_2$  frei wird.

Die Bleisäure ist vermuthlich in der klaren braunen Lösung enthalten, welche unter Abscheidung von Bleisuperoxyd zersetzlich ist. Salzsäurehaltiges Wasser löst anscheinend das Doppelsalz ohne Zersetzung auf, ohne dass das Salz aus dieser Lösung zurückgewonnen werden könnte. Während, wie H. Friedrich nachgewiesen hat, das Bleitetrachlorid-Chlorammonium durch concentrirte Schwefelsäure unter Abspaltung von Bleitetrachlorid zerlegt wird, ist dies bei dem Picolindoppelsalz nicht der Fall; concentrirte Schwefelsäure scheidet nach und nach Bleisulfat aus.

Die Analyse ergab für das Salz die Formel  $3 PbCl_4 \cdot 7 C_6H_7NHCl$ .

### Bleitetrachlorid-Lutidinchlorhydrat.

Versetzt man die Lösung des Bleitetrachlorids mit Lutidinchlorhydrat in ziemlichem Ueberschuss, so krystallisirt ein schön gelb gefärbtes Doppelsalz  $2 PbCl_4 \cdot 5 C_7H_9NHCl$  aus, während man eine Verbindung von der Zusammensetzung  $PbCl_4 \cdot 2 C_7H_9NHCl$  erhält, wenn man die für zwei Moleküle berechnete Menge Lutidinchlorhydrat hinzufügt. Der Schmelzpunkt des letzteren Salzes liegt bei  $135^\circ$ , während das erstere Salz bei  $132^\circ$  schmilzt.

### Bleitetrachlorid-Collidinchlorhydrat.

Versucht man nach der beim Picolindoppelsalz beschriebenen Methode ein Collidinsalz zu erhalten, so entsteht zwar ein schön krystallinischer Niederschlag, der sich indess beim Absaugen der Mutterlauge bald zersetzt.

## II. Bleidichloriddoppelsalze.

### Bleidichlorid-Picolinchlorhydrat.

Beim Kochen von krystallisirtem Bleichlorid mit Picolinchlorhydrat löst sich Bleichlorid in ziemlich grossen Mengen auf und scheidet sich

das gebildete Doppelsalz in Form von weissen glänzenden tetragonalen Blättchen aus der abfiltrirten Flüssigkeit ab. Das Doppelsalz kann aus picolinhaltigem Alkohol oder Salzsäure umkrystallisirt werden. Alkohol und Wasser zersetzen dasselbe unter Ausscheidung von Bleichlorid. Die Zersetzung des Doppelsalzes tritt auch bei einer Temperatur von 80—90° ein. Das Salz entspricht der Formel  $2 \text{PbCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{NHCl}$ .

#### Bleischlorid-Lutidinchlorhydrat.

In siedendem Lutidinchlorhydrat löst sich Bleichlorid in grossen Mengen auf, so dass beim Sättigen der Lösung mit Bleichlorid nach dem Erkalten das Ganze zu einer festen Masse erstarrt. Aus verdünnteren Lösungen krystallisirt das Doppelsalz in kleinen weissen Blättchen aus, welche tetragonale Form besitzen.

Aus der Analyse ergibt sich die Formel  $2 \text{PbCl}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{NHCl}$ .

#### Bleibromid-Pyridindoppelsalz.

In kochendem Pyridin löst sich Bleibromid ziemlich schwer auf, in 100 ccm desselben etwa 1.5 g. Beim Erkalten krystallisiren zuerst dünne weisse Nadelchen aus, welche nach mehrstündigem Stehen in der Mutterlauge in mikroskopisch kleine aber gut ausgebildete Rhomboëder sich umgestalten. Um das in Nadelchen krystallisirte Doppelsalz rein zu erhalten, muss die Mutterlauge bald von den Krystallen getrennt werden. Das erhaltene Salz wird zuerst zwischen Filtrirpapier und dann über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet. Durch Umkrystallisiren aus pyridinhaltigem Alkohol kann das Doppelsalz ebenfalls in zwei Formen erhalten werden. Krystallisirt man die Nadeln oder die rhomboëdrischen Krystalle um, so scheiden sich zuerst immer die nadelförmigen Krystalle aus. Die Umwandlung in Rhomboëder geht indess in der alkoholischen Mutterlauge sehr langsam von statten, so dass man noch nach mehrtägigem Stehen Nadelchen neben Rhomboëdern nachweisen kann. Das in Nadeln krystallisirte Salz entspricht der Formel  $\text{PbBr}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , während das in Rhomboëdern krystallisirende Salz der Formel  $(\text{PbBr}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 + 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  entspricht.

#### Bleijodid-Chinolin.

Jodblei löst sich beim Kochen mit Chinolin in ziemlicher Menge auf, das gebildete Doppelsalz scheidet sich beim Erkalten in Form von blassgelben Nadeln aus. Dasselbe lässt sich aus chinolinhaltigem Alkohol, freilich mit geringer Ausbeute, reinigen. Die Analyse des Salzes führt zu der Formel  $\text{PbJ}_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .

Aachen, den 30. März 1895.

## 165. Felix B. Ahrens: Ueber Steinkohlentheerbasen.

[Aus dem landw. technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 6. April.)

Das Material zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Rau, welcher im Laboratorium der Oberschlesischen Cokswerke und chemischen Fabriken A.-G. zu Zaborze die Leichtöle von ca. 10000 kg Steinkohlentheer mit verdünnter Schwefelsäure (1 + 2) bis zur Erschöpfung ausschütteln liess. Aus dieser wässrigen, schwefelsauren Lösung wurden in gewöhnlicher Weise ca. 5 kg trockene Basen abgeschieden, die mit einem 7kugeligen Lebel mit Platinkörben mehrfach durchfractionirt wurden. Die niederen Fractionen — bis 160° —, welche die bekannten Pyridin, Picoline und Lutidine enthalten, wurden beseitigt, wonach noch eine Fraction 160—220° vom spec. Gewichte 0.990 bei 15° in einer Menge von 400 ccm übrig blieb. Dieselbe war zunächst von Anilin zu befreien. Verschiedene Versuche ergaben als bequemste und zweckmässigste Methode die Ueberführung desselben in Anilinschwarz: Die Basen wurden in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und zu der kalten Lösung, die durch ein Rührwerk bewegt wurde, tropfenweise Kaliumbichromatlösung bis zur Vollendung der Reaction einfliessen gelassen. Das Anilinschwarz wurde an der Pumpe abgesaugt, gut ausgewaschen, das Filtrat alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. So wurden in gewöhnlicher Weise ca. 100 g anilinfreie Basen zurückgewonnen. Durch häufig wiederholtes Fractioniren wurden sieben verschiedene Destillate angesammelt, von denen die bis 165° übergehenden bei einigen orientirenden Versuchen sich als Picoline und Lutidine erwiesen. Genauer untersucht wurden folgende drei Fractionen:

1. 165—170°,
2. 170—180° (hier steigt das Thermometer schnell),
3. 220—230°.

## I. Fraction 165—170°.

Die Hauptmenge dieses Destillates bestand aus  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylpyridin, sodann enthielt sie etwas sym. Trimethylpyridin und schliesslich ein unbekanntes Collidin. Die Trennung der Basen geschah durch fractionirte Krystallisation der Quecksilberdoppelsalze aus sauren, neutralen, aus wässrigen und alkoholischen Lösungen. Aus letzteren wurden schliesslich derbe wasserhelle Krystalle von einheitlichem Habitus, aber leider in sehr geringer Menge erhalten, so dass die Natur der Base und die Nichtidentität mit bekannten nur durch einige Salze festgestellt werden konnte.

Das Quecksilberdoppelsalz wurde mit Kali zerlegt und mit Wasserdampf die Base abgetrieben, die als Oel von angenehmem Geruch und annähernd dem spec. Gewicht des Wassers überging. Sie bildete ein in schönen Nadeln krystallisirendes, nicht zerfliessliches Chlorhydrat.

Das Chloroplatinat,  $(C_8H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ , krystallisirt aus ziemlich verdünnten, wässrigen Lösungen in schön ausgebildeten, glänzenden, platten Tafeln mit abgestumpften Ecken, die beim Erhitzen bei  $210^\circ$  sich schwärzen und bei  $255^\circ$  lebhaft aufschäumen.

Analyse: Ber. für  $(C_8H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$   
 Procente: Pt 28.28,  $H_2O$  5.25,  
 Gef. » » 27.92, » 5.45

Das Golddoppelsalz,  $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$ , krystallisirt aus Wasser in langen schönen Nadeln; bleiben dieselben einige Zeit in der Lösung stehen, so verwandeln sie sich in dünne, rhombenähnliche Krystalle. Sie schmelzen glatt bei  $237-38^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_8H_{11}N.HClAuCl_3$   
 Procente: C 20.8, H 2.61, Au 42.60,  
 Gef. » » 20.3, » 3.01, » 42.25.

## II. Fraction 170 - 180°.

In diesem Destillate befand sich zum grössten Teile sym. Trimethylpyridin, das durch Analyse und Eigenschaften der Gold- und Platindoppelsalze identificirt wurde.

## III. Fraction 220 - 230°.

Bei nochmaliger Destillation wurde eine constant siedende Fraction  $227-30^\circ$  gewonnen, welche sich als ein Parvolin erwies.

Als Product der trocknen Destillation wurde schon 1854 von Williams<sup>1)</sup> im Schieferöle von Dorsetshire eine Base  $C_9H_{13}N$  aufgefunden und mit dem Namen »Parvolin« belegt. 1861 isolirte Thenius<sup>2)</sup> ein Parvolin aus Steinkohlentheerölen und stellte dafür den Siedepunkt  $188^\circ$  fest. Dass beide Basen identisch sind, ist wohl wahrscheinlich, aber nicht erwiesen. Beide Autoren haben augenscheinlich nur winzige, auch wohl kaum reine Basenmengen zur Verfügung gehabt; wenigstens lässt darauf die sehr dürftige Charakterisirung derselben schliessen. Zum Vergleiche mit der gleich zu beschreibenden Base steht nur der Siedepunkt zur Verfügung und in Bezug auf diesen gehen die Beobachtungen weit auseinander. Nichts desto weniger möchte ich eine Identität beider Steinkohlentheerparvoline nicht gänzlich für ausgeschlossen halten; vielleicht ist der Siedepunkt von Thenius' Base durch Verunreinigung oder Feuchtigkeit

<sup>1)</sup> Williams, Jahresber. 1854, 494.

<sup>2)</sup> Thenius, Jahresb. 1861, 502; Inauguraldissertation Göttingen 1861.

heruntergedrückt und die Beobachtung durch zu geringe Materialmengen beeinflusst worden. Es ist mir jedenfalls nicht gelungen, in der Basenfraction 180—95° durch Platin-, Gold- und Quecksilbersalze ein Parvolin zu isoliren.

Ebenso wenig konnten Coridin vom Siedp. 211° und Rubidin vom Siedp. 230°<sup>1)</sup> ermittelt werden.

Mein Parvolin destillirte — mit Anschütz'schem Thermometer — von 232—234°; es stellte eine wasserhelle, im Wasser etwas lösliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruche dar.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{13}N$ .

Procente: C 80.0, H 9.6.

Gef. » » 80.0, » 9.5.

Zur weiteren Charakterisirung wurde dargestellt das

Chloroplatinat,  $(C_9H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , welches aus Wasser, worin es ziemlich leicht löslich ist, in leichten, wolligen Nadeln krystallisirt, welche bei 209—210° schmelzen und dabei aufschäumen.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_{13}NHCl)_2PtCl_4$ .

Procente: C 31.9, H 4.12, Pt 28.64.

Gef. » » 32.4, » 4.2, » 28.46,

Das Golddoppelsalz,  $C_9H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Nadeln mit schwach bräunlichem Schimmer; sie sintern bei 212° und schmelzen bei 216—18°.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$

Procente: C 22.8, H 2.96, Au 41.45,

Gef. » » 23.2, » 3.2, » 41.70.

Das Quecksilberdoppelsalz,  $C_9H_{13}N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$ , krystallisirt aus heissem Wasser, wovon es leicht aufgenommen wird, in hübschen Nadeln, die bei 156° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{13}N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$

Procente: C 15.2, H 1.95, Hg 56.1.

Gef. » » 15.78, » 2.1, » 55.6.

Das Pikrat,  $C_9H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , erhält man durch Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit wässriger Pikrinsäurelösung. Es wird von heissem Wasser leicht aufgenommen und krystallisirt daraus in leichten feinen Nadelchen, die nach vorausgegangenem Sintern bei 170—172° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Procente: C 49.31, H 4.66

Gef. » » 49.68, » 4.50

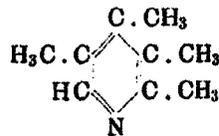
Die bisher im Steinkohlentheer aufgefundenen Pyridinbasen sind sämtlich Methylverbindungen; Homologe mit anderen Seitenketten scheinen darin nicht vorzukommen. Es war danach anzunehmen,

<sup>1)</sup> Thenius, Jahresb. 1861, 502; Inauguraldissertation Göttingen 1861.

dass das obige Parvolin ein Tetramethylpyridin darstellte. Zur Oxydation wurde diese Annahme für die Berechnung des Kaliumpermanganats zu Grunde gelegt. Dasselbe kam in 1 procentiger Lösung zur Anwendung; die Reaction wurde einige Tage bei Zimmertemperatur eingeleitet, dann unter allmählich stärkerem Erhitzen zu Ende geführt. Das Reactionsproduct wurde in gewöhnlicher Weise verarbeitet; die Isolirung der Säure geschah durch das Silbersalz, welches sich in Flocken ausschied, nach einiger Zeit aber eine dichte, körnige Beschaffenheit annahm. Nach Zerlegen mit Schwefelwasserstoff wurde aus dem stark concentrirten Filtrate eine Säure in matten Warzen erhalten, welche mit Eisenvitriol eine tief dunkelrothe Farbenreaction gab. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbte sie sich gegen 250° schwarz, sinterte bald darauf zusammen und zersetzte sich dann völlig. Diese Kennzeichen weisen auf die benachbarte Pyridintetracarbonsäure,  $C_8H_4N(COOH)_4$  ( $\alpha\beta\gamma\beta'$ ), hin. Der Identitätsbeweis wurde noch vervollständigt durch längeres Erhitzen der Säure auf 160°, wodurch sie in  $\beta$ -Carbocinchomeronsäure,  $C_8H_8N(COOH)_3$  ( $\beta\gamma\beta'$ ), überging. Die Identität mit dieser war leicht festzustellen, da sie die einzige Pyridintricarbonsäure ist, welche mit Ferrosulfat keine Farbenreaction giebt.

Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen wurde die aus der Tetracarbonsäure erhaltene Säure bei 260° schwarz und schmolz gleich darauf unter vollkommener Zersetzung, was ebenfalls mit dem Verhalten der  $\beta$ -Carbocinchomeronsäure übereinstimmt.

Dadurch ist das Parvolin als benachbartes Tetramethylpyridin



charakterisirt. Dem Tetramethylpyridin, welches aus Propionaldehyd und Propionaldehydammoniak (diese Berichte 23, 685 und 1110) entsteht, muss daher wohl eine andere Constitution zukommen.

Breslau, April 1895.

## 166. J. T. Hewitt: Halogenisirte Benzolazophenole.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. April.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> über Monochlorbenzolazophenole habe ich gezeigt, dass die Ortho- und Metachlorverbindungen je in zwei Formen auftreten können, das Parachlorbenzolazophenol jedoch nur in der schon vor längerer Zeit von Heumann und Oeconomidis beschriebenen<sup>2)</sup>. Leider bin ich durch ein Versehen zu einem Irrthum geführt, das gelbe Ortho- und das violette Metachlorbenzolazophenol enthalten je ein halbes Molekül Wasser. Dieser Fehler rührt von dem graduellen Farben-Umschlag des Orthochlorbenzolazophenols aus Gelb in Roth her; wenn man eine alkoholische Lösung dieser Substanz mit Wasser versetzt, so scheidet sich dieselbe zunächst in hellgelben flachen Nadeln aus. Beim schnellen Erhitzen erweichen diese gegen 74° und schmelzen vollständig zwischen 80° und 85°, erhitzt man die Substanz jedoch nur auf 70°, so erleidet sie einen Farbenwechsel in roth und schmilzt jetzt bei 96°. Das Metachlorbenzolazophenol scheidet sich aus seiner alkoholischen Lösung auf Wasserzusatz in kleinen dunkelvioletten Nadeln ab, welche nicht schmelzen, sondern gegen 80° hellgelb werden<sup>3)</sup>. Da der Farbenunterschied in diesem Falle sehr scharf ist, liess sich bei diesem Körper die Differenz in der Zusammensetzung der beiden Formen feststellen; bei der Verbrennung des violetten wurde der Kohlenstoffgehalt immer ein wenig zu niedrig, der Wasserstoff dagegen etwas zu hoch gefunden. Dies hat mich veranlasst, die halogenisirten Benzolazophenole weiter zu untersuchen, meine Ergebnisse haben mich überzeugt, dass in beiden Fällen die gelbe Ortho- bzw. die violette Metaverbindung aus rothem Ortho- bzw. gelbem Metachlorbenzolazophenol und einem halben Molekül Wasser bestehen.

Den Körper, welchen man aus einer alkoholischen oder essigsauren Lösung des Orthochlorbenzolazophenols durch Versetzen mit Wasser erhält, wurde auf Thon gepresst, fein pulverisirt und an der Luft getrocknet. Bei der Analyse gab der Körper folgende Resultate.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{20}Cl_2N_4O_3$ .

	Procente: C	59.63,	H	4.14,	Cl	14.70,	N	11.59.
Gef.	»	»	60.25, 60.05,	»	4.17, 3.92,	»	—	»
Früher	»	»	62.16,	»	3.98	»	15.25,	»
							12.38.	

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2975.<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 906.<sup>3)</sup> In meiner ersten Untersuchung habe ich nur eine Stickstoffbestimmung der Metaverbindung gemacht, die Differenz des Stickstoffgehalts zwischen der violetten und gelben Form ist nur eine geringe.Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{20}Cl_2N_4O_3$  Procente N 11.59.» »  $C_{12}H_9ClN_2O$  » » 12.04.

Gef. » » 12.1.

Die Substanz verliert ihr Wasser beim Stehen im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure, sowie durch Erhitzen auf 70°.

Wasserbestimmung: Ber. für  $C_{12}H_9ClN_2O \cdot \frac{1}{2}H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  3.74.

Gef. » » 3.61.

Das wasserfreie Orthochlorbenzolazophenol wurde wieder analysirt und gab für die Zusammensetzung  $C_{12}H_9ClN_2O$  stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. Procente: C 61.93, H 3.88, Cl 15.27, N 12.04.

Gef. » » 61.29, » 3.99, » 15.22, » —

Früher » » » 62.07, » 3.81, » 15.53, » 12.85

Die Moleculargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode wurde in Eisessig als Lösungsmittel ausgeführt.

Ber. 232.5. Gef. 219, 220, 220.

Die gelbe wasserhaltige Verbindung gab in Phenollösung folgende Zahlen:

Ber. für  $C_{24}H_{20}Cl_2N_4O_3$ : 483.

Gef.: 121, 122.

Es scheint daher, dass beim Lösen in Phenol der Complex  $(C_{12}H_9ClN_2O)_2 \cdot H_2O$  dissociirt wird.

Das Acetat und das Benzoat sind schon von mir beschrieben, ich habe jetzt folgende Verbindungen hergestellt.

**Benzolsulfonat.** Wird eine alkalische Lösung des Azophenols mit Benzolsulfochlorid geschüttelt, so scheidet sich das Orthochlorbenzolazophenylbenzolsulfonat zunächst aus. Der Niederschlag wird mit kaltem Alkohol gewaschen und aus kochendem Spiritus umkrystallisirt. Orange Prismen, Schmp. 74°.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{13}ClN_2SO_3$ .

Procente: N 7.52.

Gef. » » 7.11.

**Baryumsalz.** Versetzt man eine Lösung des Phenols in der berechneten Menge Kali mit Baryumchlorid, so scheidet sich ein orange gefärbter Niederschlag ab. Aus viel heissem Wasser krystallisirt das Salz in schönen hellgelben Nadeln, welche Krystallwasser enthalten.

Wasserbestimmung:  $Ba(C_{12}H_9ClN_2O)_2 \cdot 4H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  10.71.

Gef. » » 10.75.

Analyse des wasserfreien Salzes:

Ber. Procente: Ba 22.83.

Gef. » » 22.43.

Ausserdem erzeugt die alkalische Lösung des Phenols folgende Fällungen: mit Silbernitrat einen dunkelrothen Niederschlag, Mercuronitrat blassrothen, Mercurichlorid orangen, Bleiacetat orangen, Kupfersulfat grünlich-gelben, Ferrichlorid rothen und mit Chlorcalcium und Magnesiumsulfat orange krystallinische Niederschläge.

Das Orthochlorbenzolazophenol liefert ein Mononitroderivat durch Eintragen in überschüssige rauchende Salpetersäure.

Nach 20 Minuten wird ein gelber Niederschlag durch Eingiessen in Wasser erhalten. Die kugligen Aggregate, welche sich aus der kochenden alkoholischen Lösung abscheiden, zeigen den Schmp.  $158^{\circ}$  und besitzen starke elektrische Eigenschaften.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_5(NO_2)ClN_2O$ .

Proc.: N 15.1.

Gef. » » 15.1.

Das Mononitroorthochlorbenzolazophenol ist in Aether, Chloroform und Aceton leicht löslich, scheidet sich aus letzterem in Nadelrosetten ab. In heissem Alkohol ist die Substanz ziemlich leicht, in kaltem dagegen nur wenig löslich und wird auch von Benzol und Schwefelkohlenstoff schwer aufgenommen.

Metachlorbenzolazophenol scheidet sich aus seiner alkoholischen bzw. essigsauren Lösung auf Wasserzusatz in schönen flachen violetten Nadeln ab, beim Erkalten seiner heissen alkoholischen Lösung in gelben Blättchen. Früher wurden diese zwei Formen als Isomere beschrieben, das violette enthält jedoch  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{20}Cl_2N_2O_3$  ( $= C_{13}H_9N_2O \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ).

Procente: C 59.63, H 4.14.

Gef. » » 59.87, 59.93, 59.59, 59.71, » 4.71, 4.28, 4.16, 4.04.

Erhitzt man die Substanz, so tritt gegen  $80^{\circ}$  ein Farbumschlag aus Violet in Gelb ein. Dasselbe Verhalten beobachtet man, wenn die Substanz im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure gelassen wird. Dieses entspricht einem Wasserverlust, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Analyse: Ber. für  $2 C_{13}H_9ClN_2O + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  3.74.

Gef. » » 3.57.

Analyse der wasserfreien Substanz: Ber. für  $C_{13}H_9ClN_2O$ .

Procente: C 61.93, H 3.88.

Gef. » » 62.22, 61.82, » 4.15, 3.88.

Eine Lösung von Metachlorbenzolazophenol in der berechneten Menge Kali giebt mit Silbernitrat einen gelatinösen braunen Niederschlag, röthliche mit Mercuronitrat, Bleiacetat, Kupfersulfat und Ferrichlorid; mit Ferrosulfat eine schmutzige flockige Fällung, während mit Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalzen gelbe Niederschläge erhalten werden, welche in heissem Wasser löslich sind.

Das Baryumsalz wurde aus viel heissem Wasser umkrystallisirt und scheidet sich in schönen orangen Nadeln ab, welche 4 Mol. Krystallwasser enthalten.

Analyse: Wasserbestimmung Ber. für  $\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :

Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  10.71.

Gef. » » 10.84.

Analyse des wasserfreien Salzes.

Ber. Procente: Ba 22.83.

Gef. » » 23.04.

Benzolsulfonat. Das Acetat und das Benzoat sind schon früher beschrieben, das Benzolsulfonat wurde durch Einwirkung des Benzolsulfchlorids auf eine alkalische Lösung der Substanz hergestellt. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wird die Substanz in sehr schönen gelben Prismen erhalten, welche den Schmp.  $97^\circ$  zeigen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{SO}_3$ .

Procente: N 7.52.

Gef. » » 7.47.

Metabrombenzolazophenol ist der entsprechenden Chlorverbindung sehr ähnlich und wird durch Versetzen einer alkalischen Phenollösung mit einer salzsauren Lösung von diazotirtem Metabromanilin erhalten. Zur Reinigung wird dasselbe mit verdünntem Ammoniak mehrmals aufgekocht und nach dem Filtriren die ammoniakalische Lösung angesäuert. Eine gelbe Trübung entsteht und nach einiger Zeit scheidet sich die Substanz in dunkelvioletten Blättchen ab. Aus kochendem Alkohol erhält man jedoch hellgelbe Blättchen. Ganz analog der entsprechenden Chlorverbindung enthält der violette Körper ein halbes Molekül Wasser, gegen  $80^\circ$  wird die Substanz hellgelb, sie ist dann wasserfrei.

Analyse: Wasserbestimmung Ber. für  $2\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .

Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  3.15.

Gef. » » 3.26.

Analyse der wasserfreien Substanz: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}$ .

Procente: C 51.99, H 3.23, Br 28.88.

Gef. » » 52.39, » 3.26, » 29.03.

Der Körper ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, besonders in Alkohol, Aceton und Eisessig. Von diesen Lösungen wird er auf Wasserzusatz in violetter Form niederschlagen.

Das Acetat wird durch zweistündiges Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid hergestellt, dann eine Stunde mit Wasser ausgekocht, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Hellgelbe glänzende Blättchen, Schmp.  $112^\circ$ , leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, heissem Alkohol und heissem Eisessig, wenig löslich in Methylalkohol, warmem Benzol, Aceton, warmem Amylalkohol und Xylol, ziemlich schwer in Aether und in Ligroin unlöslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ .

Procente: N 8.78.

Gef. » » 9.11.

Das Benzoat erhält man zweckmässig nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Orangefarbene Nadeln, Schmp. 122°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8BrN_3O$  ( $C_7H_5O$ ).

Procente: N 7.35.

Gef. » » 8.11, 7.25.

Metabrombenzolazophenylbenzolsulfonat wird durch Schütteln einer alkalischen Lösung des Phenols mit Benzolsulfochlorid erhalten. Aus kochendem Alkohol krystallisirt die Substanz in orangefarbenen Blättchen, welche sich in Aether, Benzol und Chloroform lösen und bei 95° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8BrN_3O$  ( $C_6H_5SO_2$ ).

Procente: N 6.72.

Gef. » » 7.22.

Das Baryumsalz wird durch Versetzen einer alkalischen Lösung des Azophenols mit Chlorbaryum erhalten. Aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt scheidet es sich in feinen gelben Nadeln ab, welche 4 Mol. Krystallwasser enthalten.

Analyse: Wasserbestimmung Ber. für  $Ba(C_{12}H_8BrN_3O)_2 \cdot 4H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  9.46.

Gef. » » 9.92.

Analyse des wasserfreien Salzes.

Ber. Procente: Ba 19.43.

Gef. » » 19.18.

Ausser diesen Verbindungen wurde auch Metachlorbenzolazosalicylsäure durch Versetzen einer alkalischen Lösung von Salicylsäure mit diazotirtem Metachloranilin hergestellt. Die neue Azoverbindung scheidet sich direct aus dem Gemisch als gelber krystallinischer Niederschlag ab, zur Reinigung wurde dieselbe in Ammoniak gelöst, filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, gut gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Säure wird so in kugeligen Krystallaggregaten erhalten, welche bei 220—221° schmelzen und keine Neigung zeigen, wasserhaltige Krystalle zu bilden.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9ClN_2O_3$ .

Procente: N 10.13.

Gef. » » 10.12.

Wird die ammoniakalische Lösung durch Kochen von überschüssigem Ammoniak befreit, so zeigt dieselbe folgende Fällungen: mit Bleiacetat und Silbernitrat gelbe Niederschläge, einen braunen mit Kupfersulfat und blassgelbe Niederschläge mit Chlorcalcium und Chlorbaryum, wenn die Lösungen nicht zu verdünnt sind. Mit Ferrichlorid wird eine fast schwarze Färbung erhalten.

Den Herren Odam und Stevenson, welche mich durch Ausführung einiger Analysen unterstützt haben, sage ich hiermit besten Dank.

London E., People's Palace Technical Schools.

167. St. Tolloozko<sup>1)</sup>: Ueber eine neue Anwendung des Princips der Löslichkeitserniedrigung zur Moleculargewichtsbestimmung. (Eingeg. am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Obwohl die bisher ausgearbeiteten, auf dem Nernst'schen Principe der Löslichkeitsverminderung basirenden Methoden<sup>2)</sup> zur Moleculargewichtsbestimmung nur geringe Anforderungen an Apparate stellen, haben sie dennoch keine allgemeine Verbreitung gefunden. Der Grund hierfür liegt vorzugsweise in der Schwierigkeit einer passenden Auswahl der das heterogene Flüssigkeitssystem bildenden Stoffe. Eine für praktische Zwecke geeignete und allgemein anwendbare Methode müsste zunächst folgenden Bedingungen entsprechen: 1) Die relative Löslichkeitserniedrigung (im folgenden  $L_0 - L$  bezeichnet) soll auf möglichst einfache Weise, mit hinreichender Genauigkeit und ohne kostspielige Vorrichtungen rasch ermittelt werden können, 2) die beiden Stoffe des heterogenen Flüssigkeitssystems sollen für möglichst viele und verschiedenartige Verbindungen verwendbar sein. — Der zweiten Bedingung entspricht vorzüglich das System Aether-Wasser, da eine grosse Anzahl organischer Stoffe in dem einen der beiden Lösungsmittel gut, in dem andern fast gar nicht oder wenig löslich ist, und auch die beschränkte Löslichkeit des reinen Aethers in Wasser (ca. 1:13) sich innerhalb der zulässigen und gewünschten Grenzen bewegt. Das System Aether-Wasser wurde schon von Nernst zur Moleculargewichtsbestimmung benutzt. Er bestimmte hierbei die Löslichkeitserniedrigung auf indirectem Wege, theils durch Ermittlung des spec. Gewichts der wässrigen Aetherlösung, theils mit Hilfe des Gefrierapparats. Zwar erwies sich diese Methode hinreichend genau, jedoch für die Praxis nicht einfach genug.

Die vorliegenden Versuche bezweckten die directe Bestimmung der Löslichkeitserniedrigung auf volumetrischem Wege, weil dieser seiner Einfachheit und Raschheit halber vor anderen den Vorzug verdient. Die einfachste Vorrichtung, mit welcher man eine solche Bestimmung ausführen kann, ist ein Kölbchen mit langem, dünnem, beliebig kalibrirtem Halse. Nun denken wir uns dieses Kölbchen mit dem heterogenen im Gleichgewichte befindlichen Systeme Aether-Wasser derartig gefüllt, dass die Grenzzone zwischen den beiden Flüssigkeiten sich innerhalb des Halses befindet. Wird nun durch Zugabe eines fremden Stoffes die Löslichkeit des Aethers in Wasser

<sup>1)</sup> Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, dass in diesen Berichten 27, 1636 mein Name irrthümlicherweise »Tolotschko« geschrieben wurde.

<sup>2)</sup> Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 1 u. 6: Küster, diese Berichte 27, 324—331.

verändert, so tritt eine der Löslichkeitsänderung proportionale Verschiebung der Grenzzone ein, deren Grösse an der Scala des Halses abgelesen werden kann. — Um die Verwendbarkeit dieser Methode festzustellen, führte ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Nernst die nachbeschriebenen Versuche aus.

Das Löslichkeitserniedrigungsgesetz lautet bekanntlich:

$$\frac{L_0 - L}{L} = \frac{n}{N},$$

worin  $L_0$  die Löslichkeit des reinen Aethers im Wasser,  $L$  diese nach Zusatz der fremden Substanz,  $n$  die Anzahl der Molekeln des fremden Stoffes und  $N$  die des Aethers bedeutet. Die Differenz  $L_0 - L$  stellt die Löslichkeitserniedrigung dar. Schreiben wir die Gleichung in der Form:

$$\frac{L_0 - L}{L_0} = \frac{n}{N + n}$$

und drücken wir  $n$  durch die entsprechende Grösse  $\frac{g}{M}$  aus, wo  $M$  das Moleculargewicht des fremden Stoffes und  $g$  die Anzahl Gramme der zugefügten Substanz bedeutet, so erhalten wir die Beziehung:

$$\frac{L_0 - L}{g} M = \frac{L_0}{N + n}.$$

Da diese Formel für verdünnte Lösungen abgeleitet wurde, kann man  $n$  gegenüber  $N$  vernachlässigen und den Ausdruck  $\frac{L_0}{N + n}$  durch  $\frac{L_0}{N}$  ersetzen. Diese Grösse ist dann bei Anwendung gleicher Aethermengen für die verschiedenen Bestimmungen constant. Daher nimmt unsere Gleichung die Form an:

$$\frac{L_0 - L}{g} M = C.$$

Wie man ersieht, bedeutet  $C$  die Erniedrigung der Löslichkeit des Aethers in Wasser pro Gramm-Molekel eines gelösten Stoffes. Kennen wir  $C$ , ausgedrückt in Scalentheilen des Halschens, und die aus dem einzelnen Versuche sich ergebenden Grössen  $L_0 - L$  und  $g$ , so lässt sich das Moleculargewicht des untersuchten Stoffes ohne weiteres berechnen. Da die Constante  $C$  von  $L_0$  und  $N$  abhängig ist, so wird sie für jeden Apparat und für verschiedene angewendete Mengen des Aethers selbst verschieden sein.

Die nächste Aufgabe war die experimentelle Bestimmung dieser Constante unter Anwendung der verschiedenen Substanzen auszuführen. Wie die unten angeführte Tabelle II zeigt, stimmen die in den einzelnen Fällen gefundenen Werthe der Constante unter einander und mit dem, aus dem Ausdrücke  $\frac{L_0}{N}$  berechneten befriedigend überein.

Das zu den Versuchen benutzte Kölbchen hatte eine Capacität von ca. 100 ccm; sein ungefähr 15 cm langer und 7—8 mm breiter Hals besass eine Theilung in  $\frac{1}{2}$  mm und war durch einen gut eingeschliffenen Stöpsel ätherdicht verschliessbar. Die Versuche wurden unter den folgenden Bedingungen ausgeführt:

1. Es kam stets die gleiche Menge Aether zur Verwendung und zwar, in Scalentheilen ausgedrückt, 60 mm (= 3.12 ccm); desgleichen war die angewandte Menge äthergesättigten Wassers bis auf eine maximale Abweichung von  $\frac{1}{3}$  pCt. constant, was für die Genauigkeit der Methode in diesem Falle ganz hinreichend ist.

2. War die Temperatur stets constant und zwar =  $16^{\circ}$ . Wie aus speciellen Versuchen hervorging, ist die genaue Einhaltung der Temperatur-Constanz für das Gelingen der Versuche absolut nöthig. Es ruft nämlich eine Temperaturänderung von  $1^{\circ}$  eine Verschiebung der Grenzzone um ca. 4 mm hervor; während die durch die Löslichkeitsverminderung bedingte Verschiebung erst bei grösseren Concentrationen des Zusatzes diesen Betrag erreicht. Diese erhebliche Fehlerquelle lässt sich jedoch durch Anwendung eines genügend grossen Wasserbades von Zimmertemperatur leicht eliminiren, wofür man nur das zur Herstellung des Gleichgewichts erforderliche Schütteln vor und nach Zugabe der fremden Substanzen in dem genau regulirten (bis  $0.1^{\circ}$ ) Bade vornimmt. Die Constanz der Temperatur ist natürlich nur während einer Untersuchungsreihe erforderlich; es ist jedoch auf die Resultate ohne Einfluss, wenn die verschiedenen Untersuchungen z. B. theils bei  $15^{\circ}$ , theils bei  $17^{\circ}$  ausgeführt werden.

3. Um die Herstellung des Gleichgewichtszustandes zu beschleunigen, wurden in das Kölbchen einige Tropfen reinen Quecksilbers gebracht, welches beim Schütteln einerseits die Vertheilung der heterogenen Flüssigkeiten erleichtert, andererseits aber die sonst häufig auftretende Emulgirung verhindert, wodurch ein scharfes Ablesen der Grenzzone (bis 0.1 mm) mit Hilfe der Lupe schon im Verlaufe von 2—3 Minuten ermöglicht wird.

4. Da der Aether von einem Wassergehalt abgesehen ganz rein, insbesondere von dem sehr häufigen Gehalt an Alkohol befreit sein muss, so wurde er 6—8 Mal mit Wasser und 2—3 Mal mit Quecksilber ausgeschüttelt <sup>1)</sup>.

Bei genauer Einhaltung dieser Bedingungen erhält man vollkommenes Gleichgewicht, welches in der constant bleibenden Lage der Grenzzone seinen Ausdruck findet, schon nach zwei, höchstens drei Ablesungen.

<sup>1)</sup> Ramsay und Shields, Zeitschr. für phys. Chem. 12, 448.

Es sei noch erwähnt, dass diese Methode ebenso wie das ihr zu Grunde liegende Gesetz nur für verdünnte Lösungen gilt. In den folgenden Tabellen sind die Resultate aufgenommen, welche mit dem beschriebenen Apparate für die verschiedenen Substanzen erhalten wurden.

Tabelle I.

Substanz	Gewicht g	$L_0 - L$ cm	$\frac{L_0 - L}{g}$	$M = C \frac{g}{L_0 - L}$
Benzol . . . 1.	0.0656	0.45	6.87	80
„ . . . 2.	0.1150	0.75	6.52	84
Xylol . . . 1.	0.0603	0.34	5.64	100
„ . . . 2.	0.1189	0.65	5.47	101
„ . . . 3.	0.1867	0.97	5.20	106
Naphtalin . 1.	0.0692	0.30	4.33	127
„ . . . 2.	0.0963	0.40	4.13	133
„ . . . 3.	0.1266	0.55	4.33	127
Phenanthren 1.	0.0290	0.09	3.10	178
„ . . . 2.	0.0668	0.22	3.29	168
„ . . . 3.	0.0956	0.31	3.19	170
Dimenten <sup>1)</sup> 1.	0.0686	0.13	1.97	290
„ . . . 2.	0.0365	0.26	1.90	289
Diphenylamin 1.	0.0318	0.10	3.14	175
„ . . . 2.	0.0770	0.27	3.50	157
„ . . . 3.	0.1090	0.38	3.48	158
Menthol . . 1.	0.0300	0.10	3.33	165
„ . . . 2.	0.0844	0.29	3.42	160
„ . . . 3.	0.1280	0.46	3.59	153
Amylen . . . 1.	0.0400	0.29	7.25	76
„ . . . 2.	0.0876	0.63	7.20	77

Aus Tabelle I kann man ersehen, dass die relative Löslichkeiterniedrigung thatsächlich der Menge der hinzugefügten Substanz proportional ist.

Tabelle II.

Substanz	M	$\frac{L_0 - L}{g}$	$C = \frac{L_0 - \alpha}{g} \cdot M$	M ber.
Benzol . . . . .	78	6.74	525.7	82
Xylol . . . . .	106	5.42	575.6	102
Naphtalin . . . . .	128	4.27	543.6	129
Phenanthren . . . . .	178	3.19	567.8	172
Dimenten <sup>1)</sup> . . . . .	276	1.94	535.4	289
Diphenylamin . . . . .	169	3.38	569.5	163
Menthol . . . . .	156	3.44	536.2	159
Amylen . . . . .	70	7.22	505.4	76

<sup>1)</sup> Dieser Kohlenwasserstoff ( $C_{10}H_{18}$ )<sub>2</sub> oder  $C_{20}H_{38}$  wurde von Au. aus Menthol erhalten und gab nach den Beckmann'schen Methoden für sein Moleculargewicht die Werthe: 274 und 279. S. Anzeiger der Akademie der Wiss. in Krakau. November 94 und diese Berichte, XXVII, 1638.

Tabelle II enthält in der dritten Columne die molecularen Verschiebungen  $\frac{L_0 - L}{g} \cdot M$ , welche aus den Mittelwerthen der beobachteten  $\frac{L_0 - L}{g}$  (zweite Columne) berechnet sind: Wie man sieht, sind diese molecularen Verschiebungen fast constant und weichen nur wenig von ihrem Mittelwerthe 551 ab, zu dessen Berechnung jedoch der für Amylen gefundene Werth aus den unten angeführten Gründen nicht benutzt wurde. Schliesslich sehen wir, dass die aus dem Mittelwerthe 551 berechneten Moleculargewichte den wirklichen sehr nahe kommen <sup>1)</sup>.

Es musste nun festgestellt werden, ob die nach der Formel:

$$C = \frac{L_0 - L}{g} \cdot M$$

erhaltene moleculare Verschiebung mit der aus der Beziehung

$C = \frac{L_0}{N}$  berechneten übereinstimmt. Behufs Ermittlung der Grösse

$\frac{L_0}{N}$  war eine genaue Löslichkeitsbestimmung reinen Aethers im Wasser bei 16° nothwendig. Diese wurde in dem zu den übrigen Versuchen benutzten Kölbchen ausgeführt, um die Löslichkeit schon in Scalentheilen ausgedrückt zu erhalten, einfach in der Weise, dass reines Wasser und Aether in bestimmten Mengen geschüttelt wurden. Da die Dimensionen des Kölbchens und der absolute Werth eines Scalentheils genau bestimmt war, so konnten auch die Gewichtsrelationen berechnet werden. Für die bei den Versuchen in Verwendung kommende Menge Wassers beträgt die Löslichkeit in Scalentheilen ausgedrückt 18.20, oder 100 Gewichtstheile Wasser bei 16° lösen 7.514 Gewichtstheile des Aethers. Da die bei den Versuchen angewandte Menge des Aethers immer constant gleich 6 cm oder ca. 2.23 g war, so berechnet sich hiernach die Constante  $C = \frac{18.20 \times 74}{2.23} = 603$ .

Wie man ersieht, ist die Uebereinstimmung der auf verschiedenem Wege erhaltenen molecularen Löslichkeitserniedrigung C ausreichend.

Die für praktische Zwecke hinreichende Genauigkeit der auf diesem Wege gefundenen Moleculargewichte, die Einfachheit des Apparates und der Manipulationen lassen eine häufige Anwendung der von Nernst ersonnenen Methode in der chemischen Praxis voraussehen. Um nach dieser Methode eine Moleculargewichtsbestimmung auszuführen, muss man zunächst für den betreffenden Apparat die Con-

<sup>1)</sup> Dass für Amylen die Constante C zu klein gefunden wurde, hat seinen Grund anscheinend in der grossen Flüchtigkeit dieses Stoffes, durch welche bei der Wägung und Uebertragung Verluste unvermeidlich sind.

stante ermitteln, was durch einen Vorversuch mit einem bekannten Körper (etwa Naphtalin) ein für allemal geschieht. Für die späteren Versuche hat man dann nur immer die annähernd gleiche Wassermenge zu nehmen, während die Aethermenge beliebig variiert werden kann, wobei man nur darauf Rücksicht zu nehmen hat, dass die jeweilige Constante umgekehrt proportional der Aethermenge ist. Ein beliebig graduirtes Kölbchen und ein für  $0.1^{\circ}$  empfindliches Thermometer bilden die ganze Vorrichtung und nach einiger Uebung kann man in 30—40 Minuten eine Moleculargewichtsbestimmung ausführen. Es sei noch erwähnt, dass die Empfindlichkeit des Apparates und damit die Genauigkeit der Bestimmungen durch Vergrößerung der Capacität bei Verminderung des Lumens des graduirten Theiles erheblich vergrößert werden kann.

Verfasser ist jetzt mit der weiteren Prüfung der Methode beschäftigt und hat die Absicht, die Versuche in grösserem Umfange auszuführen und besonders den Einfluss grösserer Concentrationen der gelösten Substanzen auf diese Weise zu studiren.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut.

169. C. Kühn: Ueber eine neue Bildungsweise der Veratrumsäure aus Hemipinsäure.

(Eingegangen am 16. April.)

Beim Erhitzen von  $\alpha$ -hemipinmethylestersaurem Silber auf  $200^{\circ}$  entsteht u. a. auch Veratrumsäure, wie Wegscheider in einer soeben erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> mittheilt. Dieser Befund veranlasst mich, über ein anderes Verfahren kurz zu berichten, nach welchem ich im Laufe einer auf Veranlassung des Privatdocenten Herrn Dr. Bistrzycki in Angriff genommenen Untersuchung Veratrumsäure aus (dem Imid der) Hemipinsäure dargestellt habe.

Nach einem Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik<sup>2)</sup> lässt sich Anthranilsäure leicht aus Phtalimid bei der Einwirkung von Natriumhypochloritlösung und Alkali erhalten. Diese Reaction habe ich nun auf das zuerst von Lieberman<sup>3)</sup> dargestellte Hemipinimid übertragen und bin dabei zu einer Dimethoxyanthranilsäure gelangt, welche bei der Eliminirung der Aminogruppe Veratrumsäure liefert.

<sup>1)</sup> Monatsb. 16, 96.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 55988, diese Berichte 24c, 483; vergl. auch Hoogewerff und van Dorp, Rec. trav. chim. 10, 6.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 2278.

*v*-Aminoveratrumsäure (Dimethoxyanthranilsäure),  
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

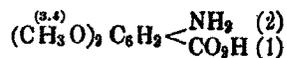
In einer Lösung von 22.5 g Natriumhydroxyd in 75 com Wasser werden 10 g Hemipinimid unter Kühlung gelöst und 58.5 g einer 4.5-procentigen Natriumhypochloritlösung hinzugefügt. Es tritt eine Erwärmung auf etwa 40° ein, die im Wasserbade schnell auf 60° gebracht und 15 Minuten auf dieser Höhe gehalten wird. Die röthlich gefärbte Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit mässig concentrirter Schwefelsäure genau neutralisirt und der entstehende Niederschlag durch Zusatz von etwas Eisessig vermehrt. Bei der Krystallisation aus vielem Wasser erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 181—183°, die sich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform lösen und sowohl in Alkalien wie in verdünnten Mineralsäuren löslich sind. Aus der nicht zu verdünnten salzsauren Lösung wird durch Zusatz von Natriumacetatlösung die Verbindung wieder abgeschieden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_4$ .

Procente: C 54.82, H 5.58, N 7.11.

Gef. » » 54.88, » 5.97, » 7.38.

Der Körper besitzt also die Zusammensetzung und zeigt das Verhalten einer Dimethoxyanthranilsäure (= *v*-Aminoveratrumsäure). Mit Rücksicht auf ihre Ueberführbarkeit in Veratrumsäure ist ihr die Formel



zuzuschreiben.

Aus 10 g Hemipinimid wurden gewöhnlich 3 g der Säure erhalten.

Das salzsaure Salz der Aminoveratrumsäure,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ , wird aus der alkoholischen Lösung der Säure durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas gewonnen. Es ist löslich in Eisessig und Wasser und krystallisirt aus Wasser in Nadeln.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$ .

Procente: Cl 15.2.

Gef. » » 15.44.

Acetyl-Aminoveratrumsäure,  
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{NH} \cdot \text{COCH}_3)$ .

Die Dimethoxyanthranilsäure wurde einige Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht. Beim Abkühlen schied sich eine Krystallmasse aus, die zur Entfernung von überschüssigem Anhydrid mit kaltem Wasser in Berührung gelassen wurde. Der in Alkohol, Eisessig und Wasser leicht lösliche, in Benzol unlösliche Niederschlag krystallisirte aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 188—190°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_6$ .

Procente: C 55.23, H 5.44, N 5.86.

Gef. » » 54.82, » 5.51, » 6.18.

Veratrumsäure,  $(\text{CH}_3\text{O})_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Um die Aminogruppe aus der Dimethoxyanthranilsäure zu entfernen, wird concentrirte Schwefelsäure (2 Mol.) in das doppelte Volumen absoluten Alkohols gegossen, alkoholisches Aethylnitrit ( $2\frac{1}{2}$  Mol.) hinzugefügt und in die auf  $0^\circ$  abgekühlte Lösung sehr fein geriebene Dimethoxyanthranilsäure (1 Mol.) allmählich eingetragen. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen wird das Gemisch erwärmt, bis kein Stickstoff mehr entweicht, und der Alkohol abgedampft. Es hinterbleibt eine stickstofffreie, hellbraune Substanz, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol in Nadeln vom Schmp.  $175-177^\circ$  erhalten wurde. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform und ist sublimirbar. Das Sublimat hat den Schmp.  $179^\circ$  (angegeben  $179.5^\circ$ ).

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

Procente: C 59.34, H 5.49.

Gef. » » 59.64, » 5.42.

Nach der Analyse und den Eigenschaften der Substanz liegt also Veratrumsäure vor. Die Ausbeute, in der sie aus der Dimethoxyanthranilsäure erhalten wurde, konnte bisher nicht über 43 pCt. der theoretischen gesteigert werden.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule z. Berlin.

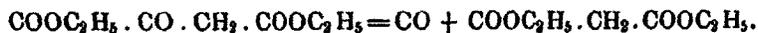
## 169. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Kohlenoxydspaltung.

(III. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg].

(Eingegangen am 16. April).

In früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, dass der Oxallessigester und seine Derivate bei einer  $200^\circ$  noch nicht erreichenden Temperatur Kohlenoxyd abspalten und in die betreffenden Malonsäureester übergehen:



Die Reaction verläuft sehr glatt beim Oxallessigester selbst, beim Oxalpropionsäureester, Oxalbernsteinsäureester, Oxalphenyllessigester<sup>2)</sup> und Dioxalbernsteinsäureester<sup>3)</sup>:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 792, 1091.    <sup>2)</sup> a. a. O.

<sup>3)</sup> Wie in einer demnächst in den Annalen der Chemie erscheinenden Abhandlung nachgewiesen ist.

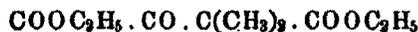
Nach Anschütz und Pauly<sup>1)</sup> zeigen auch der Dioxobernsteinester und der Oxomalonsäureester die Fähigkeit, Kohlenoxyd abzuspalten.

Ueber eine Anzahl weiterer Versuche, die den Zweck hatten, den Umfang und die Verwendbarkeit der Reaction festzustellen, soll im Folgenden berichtet werden.

Im Allgemeinen hat sich gezeigt, dass ein glatter Verlauf nur bei den Abkömmlingen des Oxaleessigesters zu beobachten ist und zwar nur bei jenen, die die Gruppe



enthalten, während der von Herrn Kiewewetter dargestellte Dimethyloxaleessigester



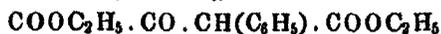
kein Kohlenoxyd abspaltet.

Die Natrium- und Kupferverbindungen gehen selbst bei Temperaturen über 200° entweder gar kein Kohlenoxyd (Natrium- und Kupferoxaleessigester) oder nur sehr wenig (die Metallverbindungen des Phenyloxaleessigesters), während die rückständige Masse eine tiefgreifende Zersetzung erleidet.

Bemerkenswerth ist auch, dass nach Versuchen von Herrn Goldstein der von E. Erlenmeyer jun.<sup>2)</sup> dargestellte Phenylcyanbrenztraubensäureester (Benzylcyanidoxalester)



zwar bei 200° Kohlenoxyd abspaltet, aber in so wenig glatter Weise, dass es nicht gelang, den erwarteten Phenylcyanessigester zu isoliren. Der ganz ähnliche Phenyloxaleessigester



zerfällt dagegen, wie angegeben<sup>3)</sup>, sehr leicht in Kohlenoxyd und Phenylmalonsäureester.

Etwas besser geht die Spaltung von statten bei dem Claisen'schen<sup>4)</sup> Acetophenonoxalester, der bei etwa 230° in Kohlenoxyd und Benzoylessigester zerfällt:



Man könnte diese Reaction als Darstellungsmethode für Benzoylessigester benutzen. Die bisherige Synthese desselben aus Benzoësäureester und Essigester giebt nach Claisen und Lowman<sup>5)</sup> gegen 33 Procent vom angewendeten Benzoësäureester, also nur etwa 26 Procent der theoretischen Menge. Vom Acetophenonoxalester ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1304.      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 271, 172.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1091.

<sup>4)</sup> Claisen und Beyer, diese Berichte 20, 2181.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 20, 653.

stehen dagegen 78 Procent der Theorie. Die Ueberführung in Benzoylessigester ist nun allerdings nicht verlustlos; die Schwierigkeit besteht besonders darin, dass der Acetophenoxalester theilweise unzersetzt mitdestillirt und von dem Benzoylessigester schwer vollkommen zu trennen ist, sodass eine häufige Destillation nothwendig wird. Am besten war folgendes Verfahren: Acetophenoxalester wurde in einem Fractionskolben auf 230—250° erhitzt, bis die lebhaft Kohlenoxydentwicklung nachliess. Hierauf wurde im Vacuum abdestillirt und das Verfahren wiederholt. Die Menge des Destillates entsprach etwa der Hälfte des angewendeten Acetophenoxalesters.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{12}O_3$

Procente: C 68.75, H 6.25.

Gef. » » 69.04, » 6.15.

Ein Theil des Esters wurde in das Diphenylpyrazolon verwandelt, das die von Knorr und Klotz<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften besitzt.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{19}N_3O$ .

Procente: N 11.9.

Gef. » » 11.7.

Auch die Acetophenoxalsäure (Benzoylbrenztraubensäure)



zeigt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt starke Gasentwicklung, wie schon Claisen<sup>2)</sup> und seine Mitarbeiter beobachtet haben. Sie spaltet aber hierbei nicht nur Kohlensäure, sondern auch Kohlenoxyd ab und zwar beträgt die Menge des letzteren etwa 80 Procent der Theorie. Der Process verläuft also ziemlich glatt nach der Gleichung:



Das Destillat besteht aus Acetophenon, das durch Schmelz- und Siedepunkt, sowie durch die Ueberführung in sein Phenylhydrazon identificirt wurde.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass auch die Ketonoxalester und Ketonoxalsäuren leicht Kohlenoxyd austreten lassen. Eine weitere Gruppe von Verbindungen, die dieser Reaction fähig sind, sind gewisse Orthodiketone, wenn auch hier die Spaltung lange nicht mehr so glatt verläuft.

Die Untersuchung erstreckte sich auf den Ketipinsäureester<sup>3)</sup>  $COOC_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ , das Oxalyldiaceton<sup>4)</sup>:  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , das Oxalyldiacetophenon<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte, 20, 2546.

<sup>2)</sup> Claisen und Beyer, diese Berichte 20, 2185. Claisen u. Brömme, diese Berichte 21, 1133.

<sup>3)</sup> Fittig, Daimler u. Keller, Ann. d. Chem. 249, 184. W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 246, 328.

<sup>4)</sup> Claisen und Stylos, diese Berichte 21, 1141.

<sup>5)</sup> Claisen und Brömme, diese Berichte 21, 1134.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_3H_5$  und das Diphenylketipin-  
säurenitril<sup>1)</sup>  $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$ .

Alle diese Substanzen entwickeln zwischen 200° und 250° Kohlenoxyd. Die Zersetzung ist indessen complicirt. Es wird gewöhnlich nur etwa die Hälfte der für ein Molekül berechneten Menge Gas abgegeben und der Rückstand verharzt oder verkohlt stark. Nur aus dem Oxalyldiaceton konnte etwas Aceton, aus dem Oxalyldiacetophenon Acetophenon isolirt werden, — Producte, die auch auf eine tiefere Zersetzung hindeuten.

So unvollkommen das Resultat dieser Versuche ist, so zeigt sich doch, dass es Ketongruppen sind, die unter gewissen Verhältnissen als Kohlenoxyd aus dem Molekül ausgestossen werden. So darf man wohl auch beim Oxalessäureester, Dioxobernsteinester u. s. w. annehmen, dass nicht das Carbonyl der Carbäthoxygruppe beim Erhitzen austritt, sondern dass die mittelständigen Carbonylgruppen sich als Kohlenoxyd abspalten. Anschütz und Pauly<sup>2)</sup> erinnern dagegen daran, »dass man unter geeigneten Bedingungen aus Oxalester Kohlenoxyd abspalten und Kohlensäureester gewinnen« könne. Ich glaube nicht, dass sich daraus ein Einwand gegen die obige Annahme ergibt, da die Bedingungen, unter denen Oxalester Kohlenoxyd abspaltet, ganz andere sind. Soviel mir bekannt, erfolgt diese Zersetzung nur bei Anwesenheit von Natriumäthylat<sup>3)</sup>, welches letztere sich bekanntlich mit Oxalester zuerst verbindet. Ich habe mich überzeugt, dass Oxalester sehr weit über seinen Siedepunkt erhitzt werden kann, ohne dass er sich zersetzt. Erst wenn man seine Dämpfe in einem Rohr der beginnenden Rothgluth aussetzt, so wird er plötzlich vergast. Es entsteht dabei allerdings Kohlenoxyd, aber in beträchtlicher Menge zugleich Kohlenwasserstoffe, wie aus dem leuchtgasähnlichen Geruch und der leuchtenden Flamme beim Verbrennen hervorgeht. Diese Art der vollständigen Zersetzung und Vergasung bei sehr hoher Temperatur theilt der Oxalester aber mit den meisten organischen Verbindungen.

Es liegt nahe, zu vermuthen, dass Polyketone mit benachbarten Carbonylgruppen im Allgemeinen um so leichter Kohlenoxyd ausstossen, je grösser die Zahl der Carbonylgruppen ist, falls nicht durch besondere Verhältnisse, z. B. Ringbildung, das Gebilde sehr stabil ist.

<sup>1)</sup> Volhard, Ann. d. Chem. 282, 2.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1306.

<sup>3)</sup> Geuther, Zeitschr. f. Chem. 1868, 656. Armstrong, diese Berichte 7, 129.

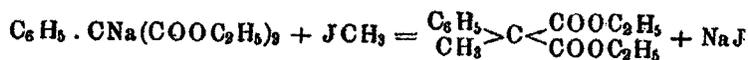
170. Wilhelm Wislicenus und Karl Goldstein:  
Synthesen mit Phenylmalonsäureester.

(I. Mittheilung.)

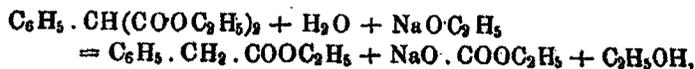
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 16. April.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> ist die Darstellung des Phenylmalonsäureesters,  $C_6H_5 \cdot CH(COOC_2H_5)_2$ , beschrieben worden, der durch die Kohlenoxydspaltung des Phenyloxalacetates entsteht. Der Ester ist dadurch zu einer leicht zugänglichen Substanz geworden und es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob und in wie weit er für die bekannten Malonsäureestersynthesen befähigt sei. Es hat sich ergeben, dass er sich nach der Methode von Conrad und Limpach<sup>2)</sup> mit alkoholischem Natriumäthylat und Halogenalkylen leicht alkyliren lässt. Die Ausbeuten betragen bei der in dieser Abhandlung beschriebenen Methylierung und Benzylirung etwa 60 pCt. der Theorie an reinem Product. Die Umsetzung:



verläuft also nicht ganz glatt. Da bei der fractionirten Destillation der Reactionsproducte gewöhnlich etwas Phenylacetat gefunden wird, so erklärt sich dieser Umstand durch eine Nebenreaction, bei welcher der Phenylmalonsäureester eine Carboxylgruppe verliert. Da er gegen Alkali sehr empfindlich ist und sich ausserordentlich leicht verseift, so können kleine Mengen Wasser diese Spaltung herbeiführen:



zumal da die Anwesenheit der negativen Phenylgruppe nach vielfachen Erfahrungen die Abspaltung von Carboxyl begünstigen muss.



Die Darstellung dieses Esters geschah nach der von Conrad a. a. O. gegebenen Vorschrift. Das vom Alkohol befreite Rohproduct wurde im Vacuum der fractionirten Destillation unterworfen. Ausbeute an reinem Ester 60 pCt. Siedepunkt 165—166° bei 16 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{18}O_4$ .

Procente: C 67.20, H 7.20.

Gef.     >     > 66.76,     > 7.25.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1091.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 192, 153; 204, 129.



Die Verseifung des Esters wurde in der Weise vorgenommen, dass die alkoholische Lösung mit den berechneten Mengen von Natrium (in Alkohol gelöst) und Wasser auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Trotz dieses vorsichtigen Verfahrens war das in weissen glänzenden Blättchen ausfallende Natriumsalz nicht frei von kohlensaurem Natrium. Es wird filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und wiederholt ausgeäthert. Der Aether hinterlässt nach dem Verdunsten eine öldurchtränkte Krystallmasse. Der feste Antheil ist die Phenylmethylmalonsäure, die sich nach dem Antragen auf Thon aus sehr wenig heissem Wasser leicht umkrystallisiren lässt. Sie schmilzt bei 157° unter Kohlendioxydentwicklung.

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

Procente: C 61.86, H 5.15.

Gef. » » 61.90, » 5.31.

Die Salze wurden aus der mit Ammoniak neutralisirten wässrigen Lösung der Säure durch die betreffenden Metallsalze gefällt.

Das Kalksalz,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , fällt in der Hitze als körnigkrystallinischer Niederschlag, der in lufttrockenem Zustande ein Molekül Krystallwasser enthält.

Analyse: Ber. Procente: Ca 16.66.

Gef. » » 16.59.

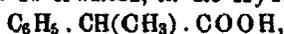
Das Silbersalz,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Ag}_2$ , ist ein weisser unlöslicher käsiger Niederschlag.

Analyse: Ber. Procente: Ag 52.94.

Gef. » » 52.66.

Das Kupfersalz fällt nur aus ganz concentrirten Lösungen von phenylmalonsaurem Ammon und Kupferchlorid als schön blauer Niederschlag, der in heissem Wasser löslich ist, beim Erkalten aber nicht ankrystallisirt.

Beim Schmelzen verliert die Phenylmethylmalonsäure Kohlendioxyd und geht, wie zu erwarten, in die Hydratropasäure,

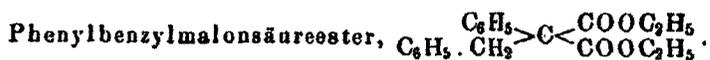


über. Das Silbersalz krystallisirte aus heissem Wasser in büschelartig vereinigten Nadeln.

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

Procente: Ag 42.03.

Gef. » » 41.98.



Der Ester wird, wie angegeben, aus den berechneten Mengen Phenylmalonsäureester, Natriumäthylat und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung bereitet und das ölige Rohproduct im Vacuum destillirt.

Als Vorlauf erhält man etwas unverändertes Benzylchlorid und Phenyl-essigester.

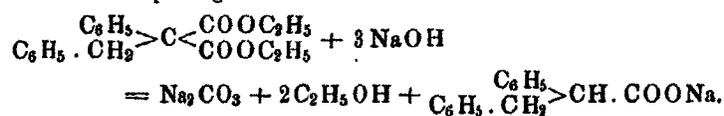
Der Phenylbenzylmalonsäureester ist ein geruch- und farbloses Oel, das in der Winterkälte erstarrt und dann aus wenig Alkohol umkrystallisirt werden kann. In reinem Zustande schmilzt er bei 48—49° und bleibt dann bei gewöhnlicher Temperatur lange flüssig. Unter 19 mm Druck siedet er bei 224°. Er ist sehr leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Ausbeute 55 pCt. der Theorie an reinem Ester.

Analyse<sup>1)</sup>: Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>.

Procente: C 73.62, H 6.75.  
Gef. \* 73.23, 73.18, \* 6.94, 7.26.

#### Verseifung des Esters.

Die Verseifung des Esters wurde in derselben Weise durchgeführt, wie es beim Phenylmethylmalonsäureester beschrieben ist. Es gelingt aber nur, kleine Mengen benzylphenylmalonsauren Natriums zu erhalten. Ein ebenfalls nur geringer Theil des Esters bleibt unverändert, während die Hauptproducte kohlen-saures Natrium und benzylphenyl-lessigsaurer Natrium sind. Die Verseifung ist also zugleich mit Kohlensäureabspaltung verbunden:



Da weniger als die in der Gleichung zur Wirkung kommende Menge Natron zur Anwendung gebracht worden war, so musste ein Theil des Esters unverändert bleiben, was mit dem thatsächlichen Resultat übereinstimmt. Bei der Verseifung in alkoholischer Lösung scheiden sich das kohlen-saure und die geringe Menge des benzylphenylmalonsauren Natriums ab, während unveränderter Ester und das benzylphenyl-lessigsaurer Natron im Alkohol gelöst bleiben. Beim Ansäuern und Ansäthern des Niederschlages erhält man die

#### Benzylphenylmalonsäure

als krystallinische Masse. Die Säure lässt sich aus heissem Wasser, in dem sie sich nicht sehr leicht löst, umkrystallisiren, zersetzt sich aber hierbei schon zum Theil. Der Schmelzpunkt scheint bei 144° zu liegen, dabei spaltet die Säure Kohlendioxyd ab und geht in die Benzylphenyl-lessigsäure über. Zur Analyse reichte die Menge nicht aus.

<sup>1)</sup> Die Analysen im offenen Rohr gaben meist etwa 1 pCt. Kohlenstoff zu wenig, erst bei Anwendung des Bajonetrohres wurden bessere Zahlen erhalten.

Das alkoholische Filtrat von den ausgeschiedenen Natriumsalzen lässt nach dem Einengen unveränderten Benzylphenylmalonsäureester auskristallisieren. Filtrirt man von diesem ab und dampft vollständig ein, so hinterbleibt das Natronsalz der

Benzylphenyllessigsäure (Dibenzylcarboxylsäure),  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$ ,

die man durch Ansäuern und Ansäuthern gewinnt. Sie besitzt die angegebenen Eigenschaften <sup>1)</sup>, schmolz zunächst bei 84° und erst nach oft wiederholtem Umkrystallisieren aus heissem Wasser bei 91°. Sie siedet zwischen 330 und 340°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}O_2$ .

Procente: C 79.64, H 6.19.

Gef. » » 79.11, » 6.49.

Auch der Allylphenylmalonsäureester ist auf dem angegebenen Wege darstellbar, während die Einwirkung von Jod auf den Natriumphenylmalonsäureester nicht in der einfachen Weise, wie beim Malonsäureester, von Statten zu gehen scheint. Ueber diese und einige andere Versuche soll später berichtet werden.

#### 171. Carl Goldschmidt: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf das Oxim des Benzylidenacetons.

(Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Vor einem Jahre habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Bamberger in Zürich durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Zimmtaldoxim Isochinolin dargestellt. Es war eine Umlagerung der Gruppe OH gegen  $C_6H_5CH:CH$  vor der Wasserabspaltung eingetreten <sup>2)</sup>.

Es lag nun nahe, die Versuche Zelinsky's zu wiederholen <sup>3)</sup> und das homologe Oxim des Benzylidenacetons mit Phosphorpentoxyd zu behandeln.

Nach den Angaben von Zelinsky stellte ich das Oxim her; es schmolz bei 116°.

50 g des Oxims wurden mit Infusorienerde gemengt und die doppelte Menge Phosphorpentoxyd zugesetzt. Beim Erwärmen trat eine starke Reaction ein. Die braune Masse wurde in Natronlauge gegossen, mit Wasserdampf übergetrieben und ausgeäthert. Das nach Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel wurde mit Pikrinsäure

<sup>1)</sup> Würtz, Ann. d. Chem. Suppl. 8, 51. Oglialoro, diese Berichte 12, 926. A. Meyer, diese Berichte 21, 1311.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1954.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 922.

versetzt. Das ausgeschiedene Pikrat wurde öfter aus Wasser umkry-  
stallisirt. Es schmolz bei 223°.

Analyse: Ber. Procente: C 50.29, H 2.8.

Gef. » » 50.57, » 2.96.

Die aus dem reinen Pikrate abgechiedene Base wurde in Eis-  
wasser fest. Ihr Quecksilbersalz zersetzte sich bei 216°.

Statt Methylisochinolin entsteht Isochinolin.  $C_6H_5CH:CH.C.CH_3$

lagert sich um in  $C_6H_5CH:CH.N$ , welches  $C_6H_4$   $\begin{matrix} HO.N \\ CH:N \\ CH:CH \end{matrix}$  liefert.

Physikalischer Verein Frankfurt a. M.

### 172. A. Angeli und E. Rimini: Ueber einige Bromderivate der Campherreihe.

(Eingegangen am 11. April.)

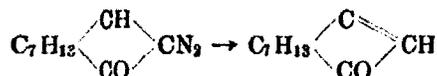
Der Eine von uns hat vor Kurzem gezeigt <sup>1)</sup>, dass das Mono-  
ketazocamphadion,  $C_{10}H_{14}N_2$ , durch theilweisen oder gänzlichen Ver-  
lust des Stickstoffs in zwei Verbindungen übergeht, welche nach der  
v. Baeyer'schen Nomenclatur <sup>2)</sup>

Azocamphanon,  $C_{10}H_{14}O:N.N:C_{10}H_{14}O$  und

Camphenon,  $C_{10}H_{14}O$ .

zu benennen sind.

Entsprechend der Umwandlung des Diazobernsteinsäureesters in  
Fumarsäureester kann man die Bildung des Camphenons aus Mono-  
ketazocamphadion folgendermaassen deuten:



Das Camphenon hat durchweg das Verhalten einer ungesättigten  
Verbindung, es entfärbt Permanganatlösung und wird durch nascenten  
Wasserstoff zu Campher reducirt. Bromwasserstoff (in Eisessiglösung)  
wird nach mehrtägiger Einwirkung addirt und es entsteht dabei eine  
neue, bei 114° schmelzende Verbindung, welche die folgende Zu-  
sammensetzung hat

$C_{10}H_{14}O.HBr$ .

Der Körper ist demnach mit dem gewöhnlichen Bromcampher  
(Schmp. 76°) isomer und bildet durch Behandlung mit alkoholischem

<sup>1)</sup> Gazzetta chimica 24, 44.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 436.

Kali das Camphenon zurück. Die Verschiedenheit der beiden Bromcampher findet in den Formeln

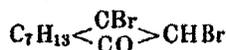


gewöhnlicher Bromcampher, Schmp. 76°    neue Verbindung, Schmp. 114°  
ihren Ausdruck.

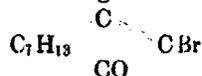
Das Camphenon addirt auch Brom in Chloroformlösung; dabei entsteht ein öliges Product, das auch nach wochenlangem Stehen nicht fest wird, mit alkoholischem Kali spaltet dasselbe jedoch leicht Bromwasserstoff ab und liefert eine prachtvolle Verbindung von grossem Krystallisationsvermögen, die bei 70° schmilzt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel eines Bromcamphenons



Die Entstehung dieser Verbindung kann so gedeutet werden, dass zunächst sich das Additionsproduct



bildet, welches durch die nachherige Bromwasserstoffabspaltung in



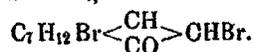
übergeht.

Auch aus Monoketazocamphadion lässt sich durch Einwirkung von Brom unter Stickstoffentbindung eine flüssige Bromverbindung erhalten, welche nach dem analogen Verlauf derartiger Vorgänge folgende Constitution besitzen dürfte



Sie liefert mit alkoholischem Kali Substanzen, die ebenfalls flüssig sind und bis jetzt nicht weiter untersucht wurden.

Der gewöhnliche Bibromcampher (Schmp. 61°), der aus Monobromcampher entsteht und bei Behandlung mit alkoholischem Kali denselben Bromcampher zurückbildet, muss eine von den beiden angeführten Bibromverbindungen verschiedene Constitution besitzen und ist es daher sehr wahrscheinlich, dass die Lage der Bromatome darin durch die folgende Formel dargestellt werden kann:



Der experimentelle Theil, auf den sich diese Abhandlung bezieht, wird demnächst in der Gazzetta chimica erscheinen.

Bologna, April 1895.

## 173. E. Gilson: Das Chitin und die Membranen der Pilzzellen.

(Eingegangen am 8. April.)

Von verschiedener Seite werden zur Zeit das Chitin und die chemischen Bestandtheile der Pilzzellenmembranen untersucht.

Da ich selbst, seit März 1893<sup>1)</sup>, mehrere Notizen über diese Frage geliefert habe, möchte ich Folgendes darüber bemerken:

1. Ich habe zuerst in den Membranen der Pilze das Vorkommen eines Körpers bewiesen, welcher dieselben charakteristischen Umwandlungsproducte liefert, wie Chitin, und also mit Chitin aller Wahrscheinlichkeit nach identisch ist. Und zwar, nachdem ich im Juli 1894<sup>2)</sup> auf die zahlreichen Analogien hingewiesen hatte, welche zwischen der stickstoffhaltigen Gerüstsubstanz der Pilze und dem Chitin und zwischen Mycosin und Glucosamin existiren, habe ich in einer Notiz, welche am 9. November 1894<sup>3)</sup> der Société chimique de Paris mitgeteilt wurde, angezeigt, dass die Gerüstsubstanz der Pilze, mit concentrirter Salzsäure behandelt, Glucosamin sowie Chitin liefert, und dass dieses, nach Schmelzung mit Aetzkali (180—190°), Mycosin erzeugt, gleich wie die Gerüstsubstanz der Pilze.

Erst in der Lieferung der Berichte vom 26. November 1894 hat Winterstein<sup>4)</sup> mitgeteilt, dass er Glucosamin durch Einwirkung von Salzsäure auf Pilzcellulosepräparate erhalten hatte. In einer Notiz, welche im August 1893<sup>5)</sup> publicirt wurde, hatte Winterstein nur behauptet, dass Pilzcellulosepräparate bei der hydrolytischen Spaltung mit Schwefelsäure Traubenzucker, Essigsäure und einen dunkelgefärbten, in Weingeist unlöslichen Rückstand, welcher sich als stark stickstoffhaltig erwies, ergeben.

2. Ich habe zuerst den stickstoffhaltigen Körper, welchen man durch Schmelzung von Chitin mit Aetzkali (180—190°) erhält, in reinem Zustande isolirt, analysirt und unter dem Namen Mycosin beschrieben.

In der That habe ich Mycosin zum ersten Male im Juli 1894<sup>6)</sup> beschrieben, und in der Notiz, welche ich am 9. November 1894<sup>7)</sup> der Société chimique de Paris mittheilte, habe ich angezeigt, dass das

<sup>1)</sup> E. Gilson, La cristallisation de la cellulose etc. »La cellule« T. IX, 2. fascicule. 1893.

<sup>2)</sup> E. Gilson, Recherches chimiques sur la membrane cellulaire des champignons. »La cellule« T. XI, 1. fascicule. 1894.

<sup>3)</sup> E. Gilson, Bulletin de la société chimique de Paris. No. 23. 1894.

<sup>4)</sup> Winterstein, Ueber ein stickstoffhaltiges etc. Diese Berichte 27, 3113.

<sup>5)</sup> Winterstein, Zur Kenntniss der Pilzcellulose. Berichte der D. Botanischen Gesellschaft 11, Heft 7.

<sup>6)</sup> E. Gilson, l. c.

<sup>7)</sup> E. Gilson, l. c.

Chitin nach Schmelzung mit Aetzkali (180–190°) Mycosin liefert, gleich wie die Gerüstsubstanz der Pilze.

Nun hat Hoppe-Seyler<sup>1)</sup> in den Berichten vom 14. Januar 1895 unter dem Namen Chitosan dasjenige Product beschrieben, welches man nach Schmelzung von Chitin mit Aetzkali (180–190°) erhält, und welches ich also schon früher mit dem Namen Mycosin bezeichnet hatte.

Hoppe-Seyler beschäftigte sich bereits mit den Unterschieden zwischen Cellulose und Chitin in der Sitzung vom 3. Februar 1893 des naturwissenschaftlich-medicinischen Vereins in Strassburg. Der Bericht über diese Sitzung in der Deutschen medicinischen Wochenschrift (1. Juni 1893) enthält jedoch nur folgende Anzeige: »Er (Hoppe-Seyler) spricht schliesslich über Unterschiede der Cellulose und des Chitins im Verhalten gegen Reagentien.«

Meine vorhergehenden Untersuchungen über die Membranen der Pilzzellen richteten sich nur auf zwei Arten: *Agaricus campestris* und *Claviceps purpurea*. Seitdem habe ich auch folgende Arten untersucht: *Amanita muscaria*, *Cantharellus cebarius*, *Polyporus officinalis*, *Polyporus fumosus*, *Hyptoloma fasciculare*, *Russula*, *Boletus*, *Tricholoma*, *Bovista*.

In keinem Falle habe ich das Vorkommen von Cellulose feststellen können; dagegen erhielt ich stets Glucosamin und Mycosin, welche charakteristische Umwandlungsproducte des Chitins sind.

Ich bemerke zuletzt, dass die Membranen aller dieser Pilzarten stets neben Chitin oder dem diesem analogen Körper Kohlenhydrate in grösserer oder kleinerer Menge enthalten. Diese sind besonders in zahlreicher Menge vorhanden in den harten Pilzen, wie *Polyporus*.

Gent, Pharmaceut. Laboratorium der Universität, 5. April 1895.

#### 174. S. Ruhemann und A. P. Sedzwick: Weiteres über den Dicarboxyglutaconsäureester.

(Eingegangen am 13. April.)

Aus einer früheren Mittheilung<sup>2)</sup> geht hervor, dass die Einwirkung von Anilin auf den Dicarboxyglutaconsäureester derjenigen des Ammoniaks auf den Ester analog ist; derselbe wird unter Bildung von Aethylmalonat und Anilinoäthylendicarbonsäureester gespalten. Die Zersetzung des Dicarboxyglutaconsäureesters vollzieht sich in diesem Sinne allgemein unter dem Einflusse primärer Amine der aromatischen

<sup>1)</sup> Hoppe-Seyler, diese Berichte 27, 3329.

<sup>2)</sup> Ruhemann und Morrell, diese Berichte 27, 2743.

sowohl, wie der Fettreihe. Sie wurde in der letzteren besonders an dem Methylamin geprüft.

#### Methylaminoäthylendicarbonsäureester.

Bringt man den Dicarboxyglutaconsäureester mit einem Ueberschuss von Methylamin in wässriger Lösung zusammen, so löst er sich unter Erwärmung. Die Einwirkung ist nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur beendigt und die Flüssigkeit enthält nunmehr das Methylamid der Malonsäure und Methylaminoäthylendicarbonsäureester, deren Trennung durch Aether erfolgt, welcher die letztere Verbindung leicht aufnimmt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels verbleibt ein Oel, welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und in Wasser und schmilzt bei 34°. Ihre Zusammensetzung  $\text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  wurde durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_4$ .

Procente: N 6.96.

Gef. » » 7.12.

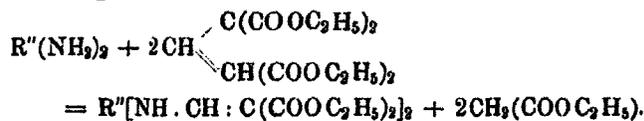
Die von der ätherischen Lösung des Esters getrennte wässrige Schicht hinterlässt beim Abdampfen einen festen Rückstand, welcher aus Alkohol in Nadeln krystallisirt. Durch den Schmelzpunkt (136°) und eine Stickstoffbestimmung wurde die Substanz mit dem Methylamid der Malonsäure identificirt.

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

Procente: N 21.53.

Gef. » » 21.42.

Wie Ammoniak und primäre Monamine, so wirken auch Diamine zersetzend auf den Dicarboxyglutaconsäureester und es erfolgt Spaltung zweier Moleküle des Esters durch ein Molekül des Diamins im Sinne der Gleichung:



Als Repräsentanten der Diamine wählten wir das Aethylendiamin und das *m*-Phenylendiamin.

#### Aethylendiamino-diäthylentetracarbonsäureester.

Der Dicarboxyglutaconsäureester wird von einer wässrigen Lösung von Aethylendiamin aufgenommen, nach einigen Stunden scheiden sich farblose Krystalle ab, deren Menge nach eintägigem Stehen zunimmt. Die Verbindung löst sich wenig in kaltem, leicht jedoch in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in bei 126° schmelzenden Prismen.

Die Analyse lieferte folgende der Formel:



entsprechende Werthe:

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{28}N_2O_8$ .

Procente: C 54.00, H 7.00, N 7.00.

Gef. » » 54.14, 53.91, » 7.22, 7.11, » 7.19.

Ausser diesem Ester entsteht bei der Einwirkung von Aethylen-diamin auf das Glutaconsäure-Derivat Aethylenmalonamid, welches in dem wässrigen Filtrate der bei  $126^\circ$  schmelzenden Verbindung enthalten ist und auf Zusatz von Alkohol zu der eingengten Lösung als weisses, bei ca.  $280^\circ$  unter Zersetzung schmelzendes Pulver gefällt wird.

Analyse: Ber. für  $CH_2 \begin{matrix} \text{CONH} . CH_2 \\ \text{CONH} . CH_2 \end{matrix}$

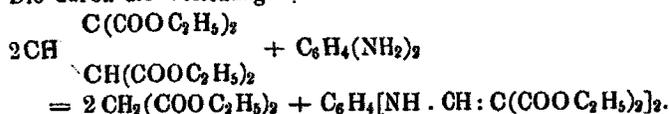
Procente: N 21.87,

Gef. » » 21.37, 21.70.

Zum Vergleich wurde überdies diese bereits vor längerer Zeit von M. Freund<sup>1)</sup> beschriebene Verbindung aus Malonsäureester mit Aethylendiamin dargestellt.

*m*-Phenylendiamino-diäthylentetracarbonsäureester.

Die durch die Gleichung:



ausgedrückte Reaction erfolgt beim Erhitzen einer Mischung von *m*-Phenylendiamin und Dicarboxylglutaconsäureester auf dem Wasserbade. Das Product wird nach einstündiger Digestion mit Wasserdampf destillirt; mit diesem geht ein Oel über, welches aus dem Destillate mit Aether extrahirt und durch den Siedepunkt mit dem Malonsäureester identificirt wurde.

Durch Ansäuern des in dem Destillirkolben verbleibenden Rückstandes wird der *m*-Phenylendiaminodiäthylentetracarbonsäureester gefällt, welcher in Aether und in Alkohol löslich ist und aus letzterem in bei  $110^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{28}N_2O_8$ .

Procente: C 58.92, H 6.25, N 6.25.

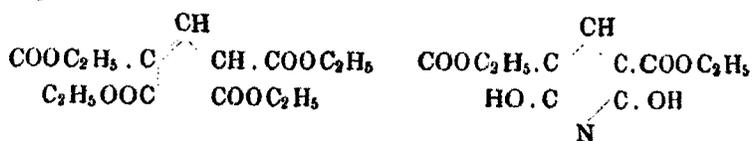
Gef. » » 58.69, » 6.32, » 6.36.

Einwirkung von Formamid auf den Dicarboxylglutaconsäureester.

Dieser Versuch wurde unternommen, um zu prüfen, ob Amide den Ester in analoger Weise spalten, wie Amine. Es hat sich dabei herausgestellt, dass das Formamid als Ammoniak-Quelle wirkt und den Dicarboxylglutaconsäureester in das Ammoniumsalz des Dioxy-

<sup>1)</sup> M. Freund, diese Berichte 17, 137.

dinicotinsäureesters überführt. Diese Transformation wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



Dicarboxyglutaconsäureester.

Dioxydinicotinsäureester.

Das Ammoniumsalz des Pyridinderivates bildet sich beim Erhitzen des Dicarboxyglutaconsäureesters mit einem Ueberschuss von Formamid auf dem Wasserbade. Nach einiger Zeit scheiden sich farblose Nadeln ab, deren Menge nach mehrstündiger Digestion zunimmt. Die Krystalle werden durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, welche bei weiterem Erwärmen mit Formamid mehr von jener Verbindung liefert. Aus 5 g Dicarboxyglutaconsäureester erhält man ungefähr 1.5 g des Pyridinderivates.

Dasselbe ist nur wenig löslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol; für die Analyse wurde es mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_6, \text{NH}_3$ .

Procente: C 48.52, H 5.88, N 10.29.

Gef. » » 48.34, 48.68, » 5.86, 5.70, » 10.03, 10.56.

Der Körper wird von kalter concentrirter Salzsäure aufgenommen unter Bildung von Ammoniumchlorid und Dioxyipyridindicarbonsäureester, welcher letzterer aus der salzsauren Lösung durch Zusatz von Wasser in feinen, farblosen, bei 201° schmelzenden Nadeln gefällt wird.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_6$ .

Procente: C 51.76, H 5.10, N 5.49.

Gef. » » 51.82, » 5.15, » 5.61.

Der Ester ist sehr spärlich löslich in Wasser und die Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

Auf Zusatz von Brom zu der Lösung des Esters in concentrirter Salzsäure wird ein gelbgefärbtes Additionsproduct gefällt, welches nur wenig beständig ist und bereits in vacuo, schneller bei 100° das Halogen verliert; das zurückbleibende weisse Pulver ist bromfrei, es wurde durch seinen Schmelzpunkt und eine Stickstoffbestimmung (welche 5.68 pCt. Stickstoff ergab) mit dem Dioxydinicotinsäureester identificirt. Diesem Ester entspricht das in geringer Menge bei der Einwirkung von Ammoniak auf den Dicarboxyglutaconsäureester entstehende Amid der Dioxydinicotinsäure, über welches vor längerer Zeit<sup>1)</sup> berichtet wurde.

Cambridge, Gonville and Caius College.

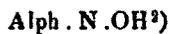
<sup>1)</sup> Ruhemann und Morrell, Journ. chem. Soc. 1891, 745.

176. Eug. Bamberger: Weitere experimentelle Beiträge zur Chemie der Diazokörper.

[XIX. Mittheilung über Diazokörper.]

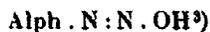
(Eingegangen am 8. April.)

Je mehr ich die unlängst<sup>1)</sup> von mir entwickelte Theorie der Diazoverbindungen geprüft habe, welche in den Formeln:



N

norm. Diazobenzol.



Isodiazobenzol.

kurz zusammengefasst ist, um so mehr hat sich in mir die Ueberzeugung befestigt, dass sie der zweckmässigste Ausdruck aller zur Zeit auf dem Diazogebiet bekannten Erscheinungen ist.

Ich werde diese Formeln daher von jetzt ab benutzen, obwohl ich weit entfernt bin, sie für »bewiesen« zu halten.

Was zunächst die

»Umlagerung« der Isodiaz- zu normalen Diazokörpern

betrifft, so habe ich beobachtet, dass bei dieser unter der Einwirkung von Säuren stattfindenden Reaction salpetrige Säure gebildet wird. Die Versuchsanordnung war folgende:

3 g *p*-Nitroisodiazobenzolnatrium, in 40 g Eiswasser gelöst, werden in 50 g Schwefelsäure (von 60 pCt.) langsam unter starker Kühlung und Schütteln eingetragen; darauf wurde sofort ein mit Natronlauge gewaschener, kräftiger Luftstrom durch den beständig mit Eis umgebenen Krystallbrei des Isohydrats hindurchgetrieben. Nach einigen Minuten bereits färbte der Luftstrom eine hinter das Zersetzungsgefäss geschaltete saure Jodkaliumstärkelösung violett, nach 10 Minuten rein blau; die an passender Stelle eingestellte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 44.

<sup>2)</sup> resp. OMe, SO<sub>3</sub>K, Cl, HSO etc. Das metallartige Phenylazonium (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N : N) entspricht in den ionisirbaren Salzen (z. B. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N : N) etwa

Cl

den Ammoniumsalzen, in den nicht ionisierbaren Verbindungen aber scheint es (soweit solche bisher bekannt sind) den nicht ionisierbaren Metallverbindungen (etwa des Hg, Ag) zu entsprechen — abgesehen natürlich von der Färbung u. dergl. physikalischen Eigenschaften. So ist beispielsweise C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N : N

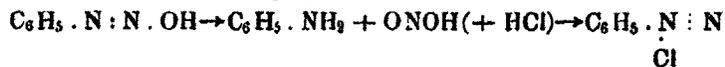
SO<sub>3</sub>K

analog Hg. SO<sub>3</sub>K. Ich fand auch, dass sich *p*-Nitrodiazobenzol gegen Natriumthiosulfat ganz ähnlich verhält wie Silber; das als prächtig krystallinischer Niederschlag ausfallende Diazothiosulfat löst sich spielend im Ueberschuss des Fällungsmittels. Ich lasse diese Verhältnisse jetzt näher studiren.

<sup>3)</sup> resp. OMe, SO<sub>3</sub>K, NH<sub>4</sub>, Alph, Alk etc.

Controllösung blieb vollkommen farblos. Nicht minder scharf liess sich salpetrige Säure mit anderen Reagentien (Diphenylamin, Benzylaminsulfat etc.) nachweisen.

Dies Resultat legt die Vermuthung nahe, dass jene »Umlagerung« der Isodiazohydrate — wenigstens theilweise — in zwei Phasen verläuft, deren erste der Zerfall in Basis und salpetrige Säure, deren zweite ihre Wiedervereinigung zu normalem Diazosalz ist:

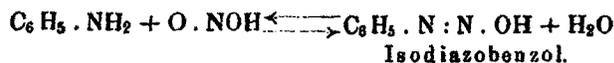


Isodiazok.

Normaler Diazok

Daher erfordert die »Isomerisation« nicht nur messbare, sondern zuweilen verhältnissmässig lange Zeit.

Eine derartige Hydrolyse ist die Umkehrung desjenigen Vorgangs, von welchem ich im vergangenen Jahre<sup>1)</sup> zeigte, dass er als primärer bei der Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und (primären) aromatischen Basen auftritt:



Isodiazobenzol.

Die Reaction findet im Sinne des oberen Pfeilstrichs bei Abwesenheit, im Sinne des unteren bei Anwesenheit von Säuren statt. Der Nachweis des correlativ zur salpetrigen Säure entstehenden *p*-Nitranilins ist allerdings nicht<sup>2)</sup> möglich gewesen — statt dessen aber der einer anderen Substanz, welcher für die vorliegende Frage wohl dieselbe Bedeutung zukommt (denn sie setzt die Bildung von *p*-Nitranilin voraus): des Dinitrodiazoamidobenzols  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ . Dasselbe ist leicht mit Hilfe des charakteristischen Natriumsalzes<sup>3)</sup> erkennbar und isolirbar. Dieselbe Beobachtung (des Diazoamidokörpers) ist übrigens schon vor mir von Schraube und Schmidt<sup>4)</sup> gemacht worden, ohne dass ihre Bedeutung indess bisher genügend beachtet worden wäre.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1948.

<sup>2)</sup> Als ich, um die primär gebildete salpetrige Säure sofort zu zerstören und dadurch die zweite Phase zu verhindern, die Zersetzung des Isonatriumsalzes durch Schwefelsäure bei Anwesenheit von stark verdünntem Jodkalium — ein anderes Mal von Schwefelwasserstoff — vor sich gehen liess (beide wurden sofort zu Jod resp. Schwefel oxydirt) war *p*-Nitroanilin auch als solches isolirbar; der Versuch hat aber keine Beweiskraft, weil dasselbe durch Reduction gebildet worden sein kann. Ich habe bei dieser Gelegenheit eine eigenthümliche Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Isohydrat beobachtet, welche ich später genauer zu studiren beabsichtige.

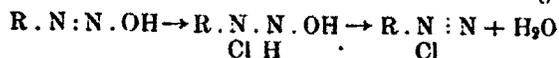
<sup>3)</sup> Dieses charakteristische Salz (diese Berichte 27, 1952) ist schon von den Herren Meldola und Streatfeild beobachtet worden, worauf mich Ersterer freundlichst aufmerksam machte. (Journ. chem. Soc. 1886, 627 und 1887, 445.)

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 520.

Ebenso konnte die Abspaltung geringer Mengen salpetriger Säure nachgewiesen werden bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Isodiazobenzol, *o*-Nitroisodiazobenzol und *m*-Nitro-*p*-isodiazotoluol ( $\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3, \overset{3}{\text{NO}}_2, \overset{4}{\text{N}}_2\text{OH}$ ). Letztere beiden Versuche wurden von Hrn. Voss ausgeführt. Die entsprechenden normalen Diazolösungen ergaben unter gleichen Bedingungen keine salpetrige Säure (Diazobenzol und *p*-Nitrodiazobenzol).

Ich will durchaus nicht behaupten, dass obige zwei Phasen ein erschöpfendes Bild des ganzen Isomerisationsvorgangs darstellen; freie salpetrige Säure (und ebenso die Diazoamidoverbindung) wird nämlich nur in äusserst geringer Menge erzeugt: als beispielsweise saure Benzylanilinlösung zum Nachweis derselben benutzt wurde, waren selbst nach mehrstündiger Versuchsdauer nur einige Flocken des Nitrosamins abgeschleudert, zwar genug, um die Liebermann'sche Reaction mit typischer Schärfe zu geben, aber kaum hinreichend für eine Schmelzpunktbestimmung.

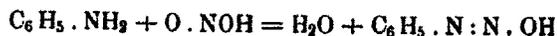
Das liegt wohl zum Theil daran, dass die Wiedervereinigung der salpetrigen Säure und der Basis zum Diazosalz zu schnell erfolgt, als dass die erstere der Lösung in hinreichendem Maasse durch einen Luftstrom entzogen werden könnte. Zum grösseren Theil aber mag sich neben der Hydrolyse eine Addition der Säureelemente vollziehen, welcher dann der Zerfall in Wasser und Diazosalz nachfolgt:



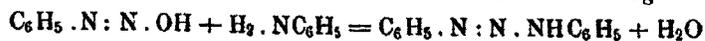
#### Der Diazotirungsprozess

d. h. der bei der Einwirkung salpetriger Säure auf primäre aromatische Basen stattfindende Vorgang lässt sich folgendermaassen darstellen.

I. a) Bei Anwendung der *freien Base* (mit  $\text{N}^{\text{III}}$ ) entsteht primär das Isodiazohydrat (ebenfalls mit  $\text{N}^{\text{III}}$ ):

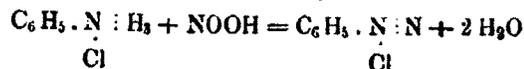


b) Bei der üblichen Versuchsanordnung vereinigt sich derselbe sofort mit einem zweiten Mol. Base zur Diazoamidoverbindung:



Beide Vorgänge (a und b) habe ich — jeden für sich — experimentell nachgewiesen. (Bezüglich b) siehe die folgende Mittheilung.)

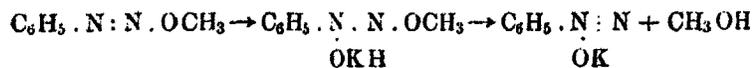
II. Bei Anwendung eines *Salzes* (mit  $\text{N}^{\text{V}}$ ) entsteht (primär) ein normaler Diazokörper (ebenfalls mit  $\text{N}^{\text{V}}$ ):



Auf diese Weise erklärt sich vielleicht die Beobachtung v. Niementowski's<sup>1)</sup>, dass die Entstehung der Diazoamidverbindungen in saurer Lösung bei denjenigen Aminen begünstigt ist, welche »neutralen oder nur wenig ausgesprochenen chemischen Charakter besitzen«, während die stark basischen »und solche, welche saure Gruppen (wie COOH) am Kern enthalten« normale Diazoverbindungen bilden. Gewiss: denn sehr schwache Basen, wie das von Niementowski benutzte Amidonitril, dessen Salze durch Wasser zerlegt werden, bestehen auch in verdünnt saurer Lösung zum grossen Theil als Basen (mit N<sup>III</sup>) und liefern daher (Isodiazohydrate resp.) Diazoamidverbindungen. Die von stärkerer Affinitätsgrösse aber existiren unter gleichen Bedingungen als Salze (mit N<sup>V</sup>) und erzeugen daher Diazokörper. Dasselbe ist der Fall bei Amidocarbonsäuren, möglicher Weise weil sie ebenfalls als »innere« Salze (z. B. Niementowski's  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{V}}{\text{CO}} \langle \text{NH}_3 \rangle \text{O}$ ) reagieren<sup>2)</sup>.

Auch die Bemerkung desselben Autors, dass Alkohol dieselbe Wirkung ausübe wie Mineralsäuren (die Bildung der Diazoamidverbindung hindert, die des Diazosalzes begünstigt) erklärt sich nach gleichem Princip, denn Alkohol wirkt bekanntermaassen der hydrolytischen Spaltung der Salze entgegen, schützt also das fünfwerthige Stickstoffatom.

Was die Diazoester betrifft, so lässt sich ein abschliessendes Urtheil noch immer nicht fällen; aus theoretischen Gründen scheint es mir jetzt wahrscheinlicher, dass sie der Isoreihe angehören obwohl man bisher veranlasst war, sie auf Grund ihres Verhaltens der normalen zuzuweisen<sup>3)</sup>. Allein ihre Kupplungsfähigkeit theilen sie ja auch mit den (freien) Isohydraten und ihre Verseifbarkeit zu normalem Diazokaliumsalz liesse sich auf vorherige Addition<sup>4)</sup> der Elemente des Alkalis zurückführen:



Dieselbe Betrachtung ist auf das Nitrosoacetanilid anwendbar, für das ich schon früher die Tautomerieformeln  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{NO}$  und  $\text{COCH}_3$

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 49.

<sup>2)</sup> Diese werden selbstredend (bei möglichstem Ausschluss von Mineralsäuren) auch Diazoamidverbindungen liefern können, welche als Product der Vereinigung von Diazosalz und Amidosäure entstehen.

<sup>3)</sup> Bamberger, diese Berichte 27, 3412 und 28, 225; v. Pechmann und Frobenius ib. 28, 173.

<sup>4)</sup> Ich beabsichtige daher, die Additionsfähigkeit der Isodiazohydrate (Salze und Ester) experimentell zu untersuchen.

$C_6H_5.N:N.OCOCH_3$  (Isodiazobenzolacetat) in Vorschlag brachte. Ich hoffe auf diese Frage später zurückkommen zu können.

*Zur Geschichte der Diazoverbindungen.*

Gelegentlich der Wiederholung einiger Versuche von Griess<sup>1)</sup> überzeugte ich mich, dass dieser geniale Beobachter sowohl die Isodiazokörper als die v. Pechman n'schen<sup>2)</sup> Bisdiazamidverbindungen bereits vor 30 Jahren entdeckt hat.

Das nach Griess'scher Vorschrift dargestellte *p*-Bromdiazobenzolkalium<sup>c</sup> ist in Wirklichkeit das Isosalz. Man verfährt zweckmässig folgendermaassen zu seiner Bereitung:

20 g Bromanilin werden in 11 g Salzsäure (36 pCt.) und 50 ccm Wasser gelöst, nach dem Erkalten mit einigen Eisstückchen und weiteren 17 g Salzsäure versetzt und mit 8.8 g Natriumnitrit unter äusserer Eiskühlung diazotirt. Die klare Lösung wird darauf unter Umrühren ohne Kühlung in 500 g 60 procentiger Kalilauge eingetragen; ein anfangs entstehender, hellgelber Niederschlag — vermuthlich bereits Isosalz — löst sich beim Erwärmen, zumal wenn man nachträglich noch ein wenig Wasser hinzugefügt hat, leicht auf. Wird diese Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade weiter erhitzt, so geseht sie alsbald zu einem steifen Krystalibrei, welcher scharf abgesaugt und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen schwach tricotfarbig ist. Dieses Product ist identisch mit dem Griess'schen *p*-Bromdiazobenzolkalium<sup>c</sup>. Bei der Oxydation liefert es — in einer Ausbeute von etwa 74 pCt. —

*p*-Bromdiazobenzolsäure,  $C_6H_4.Br.(NH.NO_2)$ .

Man oxydirt in der Kälte mit etwas mehr als der berechneten Menge Ferridcyanalkalium in wässriger, mit Kaliumhydroxyd versetzter Lösung. Nach eintägigem Stehen wird die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Isodiazoreaction vollständig verschwunden ist. Bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure zur filtrirten, mit Eis gekühlten Lösung scheidet sich die Säure als glänzend krystallinischer Niederschlag ab; der Rest wird durch Ausschütteln mit Aether gesammelt, dem Aether wieder mit Ammoniak entzogen etc.

*p*-Bromdiazobenzolsäure krystallisirt in glasglänzenden, farblosen Nadeln vom Schmp. 102° — besonders schön aus erkaltendem, hochsiedendem Ligroïn —, ist leicht in Aether, absolutem Alkohol, warmem Benzol und kochendem Ligroïn löslich und scheidet sich beim Abkühlen der zuletzt genannten Solventien in reichlicher Menge wieder aus. Auch siedendes Wasser, welches die gelöste Substanz beim Erkalten fast vollständig in prächtigen Nadeln absetzt, ist zum Um-

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. V, 69 (1867). Phil. Trans. Vol. 154, III, 698 (1865).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 703.

krystallisiren — aber nur kleiner Mengen (Zersetzung!) — gut anwendbar.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4BrN_2O_2$ .

Procente: Br 36.86.

Gef. „ „ 36.55.

Die Säure erwies sich identisch mit dem von Hoff und mir aus *p*-Bromdiazobenzolnitrat mittels Essigsäureanhydrid hergestellten Nitr-amin.

Setzt man — berichtet Griess — zur Lösung des von ihm für Bromdiazobenzolkalium gehaltenen Salzes verdünnte Essigsäure, so scheidet sich »Diazobrombenzol« in glänzenden, hellgelben Nadeln aus. Dieselben sind natürlich das freie Isobromdiazobenzol  $i-C_6H_4 \cdot Br \cdot (N_2 \cdot OH)$ . Sonderbarer Weise hält Griess das letztere für identisch mit einem anderen Körper, welchen ich ebenfalls nach seinen Angaben dargestellt und als eine der v. Pechmann'schen Bisdiazoamidverbindungen<sup>1)</sup>, nämlich als



erkannt habe. Griess sagt: »Diazobrombenzol wird in glänzend hellgelben Nadeln durch Zusatz verdünnter Essigsäure zu Diazobrombenzolkalium oder als hellgelber amorpher Niederschlag beim Hinzufügen verdünnter Kalilauge zur wässrigen Lösung von *p*-Bromdiazobenzolnitrat erhalten.« Die nun folgende Charakteristik bezieht sich auf beide, von ihm für identisch gehaltene Körper.

In Wahrheit sind dieselben aber verschieden und jene Charakteristik trifft zum Theil für den einen, zum Theil für den anderen zu. Nur das *p*-Bromisodiazobenzol, die »Nadeln«, lösen sich in Alkalien und in Säuren auf; in letzteren übrigens auch nicht momentan, denn der Lösungsvorgang beruht auf vorangegangener »Isomerisation«, welche immerhin kurze Zeit in Anspruch nimmt.

Der »hellgelbe Niederschlag« aber, welchen Kalilauge aus Bromdiazobenzolnitratlösung ausfällt, löst sich im Gegensatz zu Isodiazohydrat nicht sofort in verdünnten Laugen auf. Ihm allein ist die ausserordentliche Explosivität<sup>2)</sup> eigen, welche Griess beiden Substanzen zuschreibt. Seine Eigenschaften lassen auch ohne Analyse kaum einen Zweifel darüber, dass hier das Bis-*p*-bromdiazobenzol-*p*-bromanilid  $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot NC_6H_4Br \cdot N_2 \cdot C_6H_4Br$  vorliegt, welches

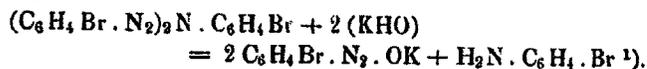
<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 703.

<sup>2)</sup> Diese Verbindung ist die explosivste unter den mir bekannten Diazokörpern. Eine Menge von 2–3 g explodirte einmal von selbst, scheinbar ohne alle äussere Veranlassung, unter lautem Knall, indem der Thonteller, auf welchem sie lag, einige Meter in die Höhe geschleudert wurde. Möglich, dass die Detonation durch den von einem Vorübergehenden erregten Luftzug veranlasst wurde.

auch Hantzsch unter Händen gehabt und für »*p*-Brombenzolsyn-  
 $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}$   
 diazobromanilid«,  $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \ddot{\text{N}}$ , gehalten hat.

Wahrscheinlich identisch mit diesem Körper ist der von Griess erwähnte »gelbliche Niederschlag«, welcher bei Zusatz von Kalilauge zu einer concentrirten Bromdiazobenzolnitratlösung ausfällt, sich in überschüssiger Lauge (aber nur in heisser und concentrirter!) auflöst und beim Erhitzen auf dem Wasserbade *p*-Bromisodiazobenzolkalium liefert. Ich habe diese von Griess für »Bromdiazobenzol« gehaltene Fällung nach gründlichem Auswaschen mit Eiswasser in warme 60procentige Kalilauge eingetragen und auf dem Wasserbade erwärmt. Anfangs entstand unter schwacher Gasentwicklung eine braune Lösung, welche jedoch nach kurzem Erwärmen einen reichlichen krystallinischen Niederschlag abschied. Derselbe enthielt ein Gemenge von Bromisodiazobenzolkalium und (wenig) *p*-Bromanilin. Die wässrige Lösung wurde ausgeäthert und dem ätherischen Extract die Base durch verdünnte Salzsäure entzogen. Durch Alkalisiren, Ausäthern etc. war sie leicht zu isoliren. Sie schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem verdünnten Alkohol constant bei 63° und zeigte auch alle übrigen Eigenschaften des *p*-Bromanilins.

Diese Zersetzung ist vielleicht durch folgende Gleichung auszudrücken:



*Ueber die Kupplung normaler Diazoverbindungen.*

Dass starke Mineralsäuren — in hinreichender Menge angewendet — die Kupplungsfähigkeit der in der Ueberschrift bezeichneten Körper abschwächen, beziehungsweise aufheben, ist zwar meines Wissens nirgends angegeben, dürfte aber gleichwohl Vielen bekannt sein<sup>2)</sup>. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man z. B. eine concentrirte *p*-Nitrodiazobenzolchloridlösung einerseits mit Wasser,

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit sei auch ein Irrthum berechtigt, welcher den Herren Culman und Gasiorowski (Journ. für prakt. Chem. 40, 107) begegnet ist. Das von ihnen untersuchte »wenig lösliche Diazobenzolformiat« ist nichts Anderes als Diazoamidobenzol, was man von vornherein wegen der Darstellungsbedingungen vermuthen konnte.

<sup>2)</sup> Ich gab kürzlich (Diese Berichte 28, 448) einen Erklärungsversuch, indem ich hydrolytische Spaltung annahm, welche nach Shields (Zeitschr. physikal. Chem. 12, 167) »wahrscheinlich in allen wässrigen Salzlösungen« in geringem Betrag stattfindet. Vielleicht kann man die Erscheinung besser vom Standpunkt der elektrolytischen Dissociationstheorie aus verstehen, wenn man als Träger der Kupplungserscheinung bei normalen Diazosalzen (vgl. Goldschmidt, diese Berichte 23, 3220) die Ionen  $(\text{Alph} \cdot \text{N}_2)^+$  betrachtet,

andererseits mit rauchender Salzsäure auf gleiches Volumen verdünnt und dann mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthylamin (Dimethylanilin etc.) zusammenbringt. Der schwächer saure Theil kuppelt momentan, der andere kaum oder garnicht. Setzt man aber Wasser hinzu, so tritt allmählich — schneller bei gelindem Erwärmen — auch bei letzterem die Farbstoffbildung ein. Die Erscheinung ist besonders deutlich beim  $\beta$ -Naphthylamin:

Ich fand, dass diese hemmende Wirkung nicht nur Mineralsäuren, sondern auch concentrirten Alkalien eigen ist, welche zu diesem Zweck in reichlicher Menge anzuwenden sind; auch hier kann der Diazolösung durch nachträglichen Wasserzusatz ihr Kupplungsvermögen wiedergegeben werden.

#### I. Kupplung mit $\beta$ -Naphthol.

Die für alle folgenden Versuche <sup>1)</sup> dienende Diazobenzolchloridlösung wurde aus 2 g Anilin, 5.4 g Salzsäure von 36 pCt. und 1.5 g Natriumnitrit hergestellt; nach dem Diazotiren wurde bis auf 20 cem verdünnt. Stets wurde 1 cem in die Kalilauge von jedesmal angegebener Concentration und Menge unter Eiskühlung eingetragen und dann erst das betreffende Reagens hinzugefügt.

1. 1 cem Diazo wurden in 10 cem 60procentigen Kalis gegeben und mit 1 cem  $\beta$ -Naphthollösung vermischt; im ersten Moment trat überhaupt keine, nach einigen Secunden eine ganz schwache Röthung ein, welche auch nach vielständigem Stehen nicht wesentlich zunahm. (Bisweilen schied sich etwas  $\beta$ -Naphtholnatrium aus). Diese Lösung wurde getheilt in A und B:

A. Mit 90 cem Wasser verdünnt. Nach einigen Minuten scheidet sich der Farbstoff in reichlicher Menge aus.	B. Mit 90 cem 30procentiger Natronlauge verdünnt. Aeusserst schwache Rothfärbung. Selbst nach 20 Stunden keine merkbare Farbstoffabscheidung.
---	---

2. 1 cem Diazo wurden in 10 cem sechsprocentigen Kalis eingetragen und dann mit 1 cem  $\beta$ -Naphthollösung versetzt. Sofort intensive Rothfärbung, nach wenigen Secunden äusserst reichliche Farbstoffabscheidung.

3. Wiederholung des vorigen Versuchs, nur dass statt 10 cem 100 cem Lauge angewendet wurden. Die sich sofort röthende Lösung bleibt anfangs klar, wird nach etwa 5 Minuten trüb und scheidet nach 8—9 Minuten deutlich, nach 30 Minuten reichlich Farbstoff ab.

deren Anzahl bei Zusatz von Säure zurückgeht; das Ion der Isodiazosalze (Alph. N<sub>2</sub>O) würde als an der Kupplung nicht betheilig anzusehen sein. Die Frage ist — wie ich schon sagte — noch nicht spruchreif. Auch obiger Annahme stehen gewisse Bedenken entgegen.

<sup>1)</sup> Alle Versuche wurden bei 0° durchgeführt. Unter »Diazo« ist stets die nach obiger Vorschrift bereitete Lösung verstanden. Die » $\beta$ -Naphthollösung« wurde hergestellt durch Auflösen von 3 g Naphthol in 30 cem 10procentiger Natronlauge.

4. 1 ccm Diazo in 10 ccm 60procentigen Kalis gegeben, mit 1 ccm Naphtol vermischt und nun sofort in 90 ccm Wasser gegossen. Erscheinungen wie bei 3. Man vergleiche mit 1A und 1B.

Die Versuche sprechen so deutlich, dass es keines Commentars bedarf. Ebenso die folgenden:

#### II. Kupplung mit R-Salz.

1. 1 ccm Diazo, 10 ccm Kali von 60 pCt., 1 ccm R-Salzlösung (letztere stets 15procentig). Auch nach längerem Stehen keine Färbung. Halbirt in A und B:

A. Mit 20facher Wassermenge verdünnt. Sofort Rosafärbung, welche nach und nach dunkler wird und nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden in tiefes Bordeaux umgewandelt ist.

B. Mit 20facher Menge 30procentiger Natronlauge verdünnt. Die Lösung blieb auch nach 20 stündigem Stehen hellgelb.

2. 1 ccm Diazo, 20 ccm Kali von 3 pCt., 1 ccm R-Salz. Sofort bordeaux-roth, nach wenigen Minuten sehr intensiv.

3. 1 ccm Diazo, 40 ccm Kali von 1.5 pCt., 1 ccm R-Salz. Sofort starke Röthung, auch nach längerem Stehen nicht zunehmend.

#### III. Kupplung mit Resorcin.

»Resorcin« bedeutet im Folgenden eine Lösung, hergestellt aus 10 ccm 15procentiger Natronlauge und 1.5 g Resorcin.

1. 1 ccm Diazo, 10 ccm Kali von 60 pCt., 1 ccm Resorcin. Auch nach längerem Stehen gar keine Färbung. Getheilt in A und B:

A. Mit 90 ccm Wasser verdünnt. Sofort tiefe Orangefärbung, welche nach etwa 15 Minuten nicht mehr zunahm.

B. Mit 90 ccm Natronlauge von 30 pCt. verdünnt. Aeusserst schwache, kaum bemerkbare Röthung, welche auch nach 20 stündigem Stehen nicht stärker war.

2. 1 ccm Diazo, 100 ccm Kali von 6 pCt., 1 ccm Resorcin. Sofort dunkel-orangerothe Färbung.

3. 1 ccm Diazo, 10 ccm Kali von 6 pCt., 1 ccm Resorcin. Resultat wie beim vorigen Versuch.

Die Wirkung concentrirten Alkalis und ihr Verschwinden durch nachträglichen Wasserzusatz ist besonders deutlich bei den Versuchen IA und B und IIA und B zu sehen.

#### Nachtrag.

Der diese Mittheilung einleitende Satz bleibt auch bestehen, nachdem ich soeben von den interessanten Diazocyaniden Kenntniss erhalten habe. Hr. Hantzsch ist es auch diesmal nicht gelungen, einen Structuridentitätsbeweis zu erbringen. Die Formeln R.N:N resp.

CN

R.N:N.CN werden, — hoffe ich — jeden Unbefangenen befriedigen, wenn sie auch zur Zeit nicht streng bewiesen werden können. Der von Hr. H. angestellte Vergleich des normalen Diazo-

cyanide mit Cyankalium in Bezug auf Farbe, Löslichkeit und Zersetzbarkeit durch Säuren (welcher Vergleich nach meiner Theorie — so meint Hr. H. — berechtigt sein soll) zeigt von Neuem, wie der genannte Autor die Sachlage verkennt, denn: es ist Kaliumcyanid — nicht aber (nach seinen eigenen Worten) Diazobenzolcyanid ionisierbar; letzteres ist also gar kein »Salz« (vielmehr ein organisches Cyanid) und aus diesem Grund mit Cyankalium nicht zu vergleichen. Dass es mit Essigsäure keinen Cyanwasserstoff abscheidet (was nach Hrn. H. ein Beweis gegen die Formel  $R \cdot N : N$  ist), ist daher selbst-

CN

verständlich; das (ebensowenig ionisierbare) Quecksilbercyanid wird nicht einmal durch Schwefelsäure unter Blausäureentwicklung zersetzt<sup>1)</sup>. Ebensowenig wie das Verhalten gegen Säuren (und aus gleichem Grund) ist die Farbe oder die Schwerlöslichkeit der Diazocyanide gegen meine Formeln zu verwerthen. Hr. H. scheint übrigens seine eigenen Ansichten über das (gleichfalls nicht ionisierbare) labile Diazosulfonat wieder vergessen zu haben, sonst hätte er diese Argumente nicht vorbringen können. Das sind alle von Hrn. H. gegen meine Strukturformeln vorgebrachten Argumente. Im Uebrigen betrachtet er als »weitere Stütze« für die Stereoformeln »die Uebergänge der labilen in die stabilen Isomeren, welche sich hier geradezu spontan, schon bei den festen Cyaniden bei gewöhnlicher Temperatur oder in indifferenten Lösungsmitteln vollziehen«. Die Umwandlung  $R \cdot N \cdot CH \rightarrow R \cdot N : N \cdot CH$

N

»entbehre unter den obwaltenden Bedingungen, ohne Vermittlung dritter Körper, jeder Analogie und Wahrscheinlichkeit«. Ich erinnere Hrn. H. nur daran, dass sich Rhodanäther in Senföle, Cyanur- in Isocyanursäureester, Diazobenzolsäure und ihr Chlorimid in Nitranilin resp. Chlornitranilin auch »ohne Vermittlung anderer Körper« umwandeln; letztere 2 auch bei gewöhnlicher Temperatur, das Chlorimid schon im Dunkeln.

Ebenfalls als ein Zeichen unrichtiger Beurtheilung erscheint mir der (häufiger wiederkehrende) Vergleich der v. Pechmann'schen Tetrazo-

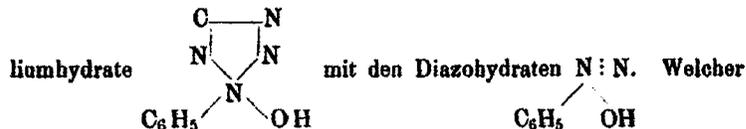
<sup>1)</sup> Dass das Radical der normalen Diazokörper mit gewissen Complexen (z. B.  $SO_3K$ ) zu nicht ionisierbaren Verbindungen (ähnlich wie Hg, Ag) zusammentreten kann, ist ja bereits früher von mir vermuthet und dann von Hrn. H. bewiesen worden. Die Cyanidformel  $R \cdot N : N$  ist ebenso berechtigt

CN

wie die Sulfonatformel  $R \cdot N : N \cdot SO_3K$ . Durch die isomeren Diazocyanide ist über-

$SO_3K$

haupt der Diazofrage kein neues Moment zugeführt worden; sie sind nur ein weiteres Beispiel einer schon bekannten Isomerieerscheinung.



Chemiker wird wohl erwarten, die eigenartigen Diazoreactionen in ersteren wiederzufinden? Man wird in beiden die Eigenschaften starker Basen voraussetzen dürfen, welche sie ja auch thatsächlich besitzen; eine weitere Aehnlichkeit ist aus den Formeln nicht zu entnehmen. Dass das Tetrazoliumcyanid sich ähnlich wie Kaliumcyanid verhält, ist ebensowenig merkwürdig wie die entgegengesetzte Thatsache beim Diazocyanid, denn ersteres ist zweifellos ionisirt (d. h. ein blausaures Salz), letzteres aber nicht.

Hr. H. beweist durch seinen Vergleich der Diazo- mit den Tetrazoliumverbindungen, dass er das Wesentlichste der Blomstrand'schen Formeln verkennt. (Das ist das eigenartig — trivalent an pentavalenten N — gebundene, dreiwertige Stickstoffatom  $\text{N}:\text{N}<$ , auf welchem nach B. der spezifische Diazocharakter beruht).

Hr. H. verlangt, dass ich nach meiner Ammoniumhydratformel die Erklärung dafür gebe, dass normale Diazohydrate (d. h.  $\text{R}:\text{N}:\text{N}$ )

$\text{OH}$

direct in ringförmige Verbindungen  $\text{C}_6\text{R}_4\left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{N}$  übergehen, ohne

ihre typischen Diazoreactionen einzubüßen; diese »sehr wichtige Thatsache (Hr. H. druckt sie gesperrt und nennt sie »eine der wichtigsten Stützen« für die bisherigen Formeln) hätte ich in meiner Theorie völlig übergangen oder übersehen«. Die Antwort ist so selbstverständlich, dass ich fast zögere, sie niederzuschreiben:

Wenn die Hydratformeln von  $\text{R}:\text{N}:\text{N}:\text{OH}$  in  $\text{R}:\text{N}:\text{N}$  umge-

$\text{OH}$

ändert werden, so theilen dies Schicksal alle Salze, also auch die ringförmigen; Diazosulfanilsäure z. B. vertauscht das bisherige Symbol



selbstverständliche Schlussfolgerung glaubte ich allerdings »übergehen« zu dürfen.

Dass die Ringform die Diazoreactionen nicht aufhebt, ist bei der neuen Formel zum mindesten so plausibel wie bei der älteren.

Auch die ringförmigen Diazoamidverbindungen



zeigen übrigens nach Busch's interessanten Beobachtungen Diazoamidocharakter<sup>1)</sup>.

Damit glaube ich die wesentlich neue Thatsache, welche sich in den jüngsten<sup>2)</sup> Diazoarbeiten des Hrn. H. findet, hinreichend besprochen zu haben. Alles Uebrige lasse ich — meiner früheren Erklärung gemäss — vorläufig auf sich beruhen. Die ringförmigen Diazokörper habe ich nur auf ausdrückliches »Verlangen« von Hrn. H. erörtert<sup>3)</sup>.

Meinen Assistenten, den HH. Dr. Meimberg und Böcking, danke ich herzlich.

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

176. Eug. Bamberger: Isomerieerscheinungen auf dem Gebiet der Azokörper.

[XX. Mittheil. über Diazokörper.]

(Eingeg. am 8. April.)

Die Frage, ob sich die eigenartigen Isomeriebeziehungen der Diazo- und Isodiazohydrate auch bei anderen Körperklassen wiederfinden — insbesondere, ob sie bei der Umwandlung in Derivate verschiedener Art (Azofarbstoffe, Diazoamidverbindungen . . .) erhalten bleiben, ist für die Beurtheilung jenes Isomerieverhältnisses von Wichtigkeit.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 51, 122.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 243.

<sup>3)</sup> Vielleicht erklären sich die erheblichen Unterschiede zwischen Diazosulfiden und Azimiden einerseits und Diazoxyden andererseits (Jacobson, Lieb. Ann. 277, 212) durch verschiedenartige Constitution  $R \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown S \end{array} N$ ,

$R \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown NH \end{array} N$ ,  $R \begin{array}{c} \diagup N:N \\ \diagdown O \end{array}$ ; ich bin übrigens im Anschluss an meine Naphtylen-

diazoxyde mit der Untersuchung ringförmiger Diazo- resp. Isodiazoverbindungen beschäftigt und beabsichtige vor allem, die von mir entdeckte Isodiazosulfanilsäure zu studiren. Möglicherweise existiren normale und Isodiazoxyde:

$R \begin{array}{c} \diagup N:N \\ \diagdown O \end{array}$  und  $R \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown O \end{array} N$ .

Ich habe mich zunächst mit dem zweiten Theil dieser Frage beschäftigt. Man wird aus dem Folgenden ersehen, dass die Isomerie der beiden Diazohydrate bei den bisher untersuchten Umsetzungen verschwindet, d. h., dass aus normalen und Isoverbindungen identische Reactionsproducte entstehen. Nur in zwei Fällen <sup>1)</sup> ist die Identitätsfrage noch nicht endgültig entschieden; die Unterschiede sind indess auch hier von so feiner Art, dass ich zu der Ansicht neige, dieselben beruhen nur auf der Anwesenheit spurenweis vorhandener Fremdkörper, welche keinen Einfluss auf den Schmelzpunkt, sondern nur auf die Farbe ausüben.

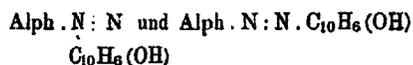
Im Uebrigen hat die vorliegende Untersuchung eine Art von Isomerie kennen gelehrt (s. den Schluss der Mittheilung), welche — zum mindesten, was die Entstehungsweise der Isomeren betrifft — meines Wissens auf dem Gebiet der Azofarbstoffe noch nicht beobachtet worden ist. Diese Isomerie kann <sup>2)</sup> von gleicher Art sein wie diejenige der Diazohydrate, ohne es sein zu müssen; man erhält ein Gemenge der isomeren Reactionsproducte sowohl aus der normalen, wie aus der Isodiazoverbindung.

### I. Diazoamidverbindungen

wurden einerseits aus normalem, andererseits aus Iso-*p*-nitrodiazobenzol dargestellt, ohne dass Isomerien beobachtet worden wären.

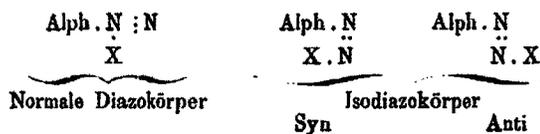
<sup>1)</sup> Die Einwirkung von Resorcin auf *n*- und *i-p*-Nitrodiazobenzol scheint verschiedene Producte zu ergeben; indess sind die Versuche noch nicht weit genug gediehen.

<sup>2)</sup> Die Möglichkeit der Existenz von Azofarbstoffen dieses Isomerieverhältnisses z. B.:



ergibt sich ohne Weiteres aus meinen neulich (diese Berichte 28, 444) veröffentlichten Ansichten über die Natur der Diazo- und Isodiazokörper. Um jedes Missverständnis zu vermeiden, füge ich die (eigentlich selbstverständliche) Bemerkung hinzu, dass ich innerhalb der Isodiazoverbindungen Raumisomerie für möglich halte, obwohl bisher keine darauf hindeutenden Beobachtungen vorliegen.

Es sind also im Ganzen drei Isomeriefälle verauszusehen:



*p*-Nitrodiazoamidobenzol,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot NH C_6H_5$  <sup>1)</sup>

ist aus *p*-Nitrodiazobenzolchlorid und Anilin bereits von Noelting <sup>2)</sup> erhalten worden.

Ein damit identisches Product entsteht aus *p*-Nitroisodiazobenzolhydrat  $i. C_6H_4 \cdot \overset{NO_2}{N_2} OH$  (1 g) und Anilin (0.55 g) in absolut alkoholischer Lösung.

*p*-Nitrodiazoamidotoluol,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ 

entsteht aus *p*-Nitrodiazobenzolnitrat und *p*-Toluidin in alkoholischer, mit Natriumacetat versetzter Lösung. Es schmilzt unter Zersetzung — je nach der Schnelligkeit des Erhitzens — bei 158.5—161.5°. Beim Erkalten der nicht zu concentrirt alkoholischen Lösung krystallisirt es in dicken, kurzen, diamantglänzenden Prismen von hell granatrother Farbe und violettem Oberflächenschimmer oder aber in goldgelben, haarfeinen, seideglänzenden Nadeln, welche bisweilen zu wawellitartigen Gruppen angeordnet sind. Beide (sehr von einander verschiedene, aber gleich schmelzende) Formen sind durch geeignete

<sup>1)</sup> Für diesen und alle folgenden Diazoamidkörper werden — ohne Rücksicht auf Tautomerie — die aus der Darstellungsweise sich ergebenden Formeln benützt.

Ob und in welchem Maasse die Farbreaction der Diazoamidkörper gegenüber eisessigsauerm  $\alpha$ -Naphthylamin auftritt, hängt (worauf ich bei dieser Gelegenheit aufmerksam machen möchte) von der Stabilität des Moleküls und diese wiederum (*oeteris paribus*) von der Gegenwart elektronegativer Radicale ab. Ich stellte z. B. Folgendes fest: Diazoamidobenzol und -toluol . . . und sonstige, nicht sehr stark negativ substituirte, aromatische Diazoamidverbindungen geben sofort in der Kälte intensive Färbung. Ebenso *p*-Bromdiazoamidobenzol,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 Br$  und Di-*p*-Bromdiazoamidobenzol,  $C_6H_4 Br \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 Br$ . Paranitrodiazoamidobenzol,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH C_6H_5$ , das Homologe,  $C_6H_3 \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{NO_2} \cdot \overset{1}{N_2} \cdot NH \cdot C_6H_5$  und *p*-Nitrodiazoamidomesitylen,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ , geben zwar schon in der Kälte nach wenigen Secunden eine rothe Färbung, dieselbe wird aber beim Erwärmen ausserordentlich viel intensiver. Endlich Di-*p*-nitrodiazoamidobenzol,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (das Homologe,  $C_6H_3 \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{NO_2} \cdot \overset{1}{N_2} \cdot NH \cdot C_6H_3 \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{NO_2}$  (welches Hr. Seitz gelegentlich beschreiben wird) kuppelt etwas intensiver) zeigt in der Kälte selbst nach einstündigem Stehen keine irgend erhebliche Farbenänderung und färbt sich auch beim Kochen erst nach einigen Augenblicken intensiv.

*p*-Bromdiazoamidobenzol schmilzt übrigens nicht bei 90—91° (Noelting und Binder, diese Berichte 20, 3012), sondern langsam erhitzt bei 99.5 bis 100.5°, schnell erhitzt bei 102—102.5°. Hr. Noelting war so freundlich, seine früheren Angaben zu controliren und meine Beobachtung zu bestätigen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 3013.

Wahl der Krystallisationsbedingungen gegenseitig in einander überführbar; oft krystallisiren sie aus derselben Lösung (z. B. erkaltendem Ligroin oder Alkohol) nebeneinander aus. Sie sind leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, kochendem Alkohol und kochendem Benzol, ziemlich leicht in siedendem Ligroin, wenig in kaltem.

Analyse der gelben Krystalle:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}.N_4O_2$ .

Procente: N 21.88.

Gef. » » 22.04.

Aus *p*-Nitroisodiazobenzolhydrat (1 g) und *p*-Toluidin (0.64 g), welche sich in alkoholischer Lösung befanden, wurde ein mit dem eben beschriebenen identisches Product erhalten.

*p*-Nitrodiazoamidomesitylen,  $NO_2.C_6H_4.N_2.NH.C_6H_2.(CH_3)_3$ ,

scheidet sich als gelber Niederschlag ab, wenn eine eiskalte wässrige Lösung von *p*-Nitrodiazobenzolnitrat (2 g) mit einer alkoholischen von Mesidin (1.2 g) und Natriumacetat (3 g) versetzt wird. Es krystallisirt aus erkaltendem Alkohol in goldgelben, seideglänzenden, verfilzten Nadeln, welche — je nachdem man langsamer oder schneller erhitzt — unter Zersetzung und Bräunung bei  $133^{\circ}$  resp.  $135-136^{\circ}$  schmelzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Ligroin, kaltem Aceton und Chloroform und warmem Eisessig. Zeigt die typischen Diazoamidoreactionen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}N_4O_2$ .

Procente: N 19.72.

Gef. » » 20.20.

Dieselbe Diazoamidoverbindung ging hervor aus der Wechselwirkung von *i*-*p*-Nitrodiazobenzolhydrat (4 g) und Mesidin (3.2 g), welche in absolut alkoholischer Lösung (80 cem) bei  $-5^{\circ}$  mit einander reagirten. Der nach 48 Stunden abgesaugte Krystallbrei (4.5 g) — ungereinigt bei  $131-132^{\circ}$  schmelzend — zeigte alle oben angegebenen Eigenschaften, nachdem er aus Ligroin und dann aus Alkohol umkrystallisirt war.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}N_4O_2$ .

Procente: N 19.72.

Gef. » » 19.80.

*p*-Nitrodiphenylbuzylen,  $NO_2.C_6H_4.N:N.NH.NH.C_6H_5$ ,

entsteht, wenn *p*-Nitrodiazobenzolnitrat (4 g) in 50 cem Wasser mit einer Lösung von Phenylhydrazin (2 g) und Natriumacetat (2.5 g) in 50 procentigem Alkohol bei  $0^{\circ}$  versetzt wird. Der braune, anfangs harzige Niederschlag zeigt — nach halbstündigem Stehen abgesaugt, auf Thon gestrichen und mit Ligroin gewaschen — den unscharfen Schmelzpunkt  $85-95^{\circ}$ . Durch wiederholte Krystallisation aus Ligroin, dann aus Alkohol, steigt der Schmelzpunkt auf die constante Höhe

von 104.5°. Aus Ligroin krystallisirt die Substanz in orangegelben Nadelchen, aus Alkohol aber in dunkel rothbraunen, diamant-glänzenden Nadeln mit stahlblauem Reflex. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in Aether und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Ligroin, sehr schwer in Petroläther löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid braunschwarz. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelbgrüner Farbe.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{11}N_5O_2$ .

Procente: C 56.03, H 4.28, N 27.23.

Gef. » » 55.73, » 4.41, » 27.17—27.18.

Dieselbe Substanz entsteht aus *p*-Nitroisodiazobenzolhydrat. 6 g wurden in fein gepulvertem Zustand einer eisgekühlten Lösung von 4 g Phenylhydrazin in 140 ccm absolutem Alkohol hinzugefügt. Der nach fünfständigem Stehen (bei 0°) abgeschiedene Krystallbrei (4 g) ist unmittelbar rein (Schmelzpunkt 104—105°); aus der Mutterlauge ist leicht eine weitere Menge zu erhalten. Zur Darstellung empfiehlt sich, wie man sieht, die Isodiazoverbindung mehr als die normale <sup>1)</sup>.

*p*-Nitrodiazoamidopiperidin,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot N(C_5H_{10})$ ,

ist bereits von Wallach <sup>2)</sup> aus diazotirtem *p*-Nitranilin und Piperidin erhalten worden.

Der erste Versuch, die nämliche Substanz aus *p*-Nitroisodiazobenzol zu erhalten, ergab ein von dem Wallach'schen verschiedenes Product, welches sich sehr bald als Piperidinsalz des Isohydrats zu erkennen gab. Dasselbe zerfällt äusserst leicht in Wasser und die Diazoamidoverbindung.

2 g Isodiazohydrat wurden in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 1.5 g Piperidin bei 0° versetzt. Die alsbald beginnende und sich schnell vermehrende Krystallausscheidung wurde nach 5 Stunden abgesaugt und aus ca. 40° warmem Aceton umkrystallisirt. Man erhält so citronengelbe Blättchen, welche bei 102—103° unter Zersetzung schmelzen, sich leicht in Wasser, Aceton, Chloroform und Alkohol, etwas weniger in Aether und Benzol, schwer in Ligroin lösen und sich durch ihr gesamtes Verhalten als *p*-Nitroisodiazosalz

<sup>1)</sup> Ich habe die Untersuchung dieser Substanz mit Rücksicht auf die Publication von Wohl (diese Berichte 26, 1587) unterlassen, welcher eine offenbar analoge Verbindung schon früher aus Diazobenzol und Phenylhydrazin erhalten hat. Mir war es nur um Constatirung der Thatsache zu thun, dass die aus normalem und Isodiazokörper zu erhaltenden Substanzen identisch sind. In der Nomenclatur bin ich dem Vorschlag von Curtius (diese Berichte 26, 1266) gefolgt.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 235, 263. Ich fand den Schmelzpunkt zu 98° (Wallach 96—97°).

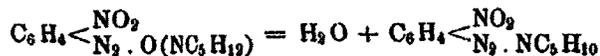
erweisen. Essigsäure fällt aus der wässrigen Lösung die freie Säure in hellgelben Blättchen vom Verpuffungspunkt 55°<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4(NO_2) \cdot N_2 \cdot O(C_6H_{11}N)$ .

Procente: N 22.22.

Gef. » » 22.30.

Der Uebergang des Piperidinsalzes in die Diazoamidoverbindung:



vollzieht sich schon in wässriger Lösung ohne Wärmezufuhr. Bereits nach einigen Minuten tritt Trübung ein und nach kurzem Stehen scheiden sich feine Krystallblättchen der Wallach'schen Substanz in reichlicher Menge ab. Die Identität war zweifellos, sodass Analysen unterbleiben konnten.

## II. Azofarbstoffe.

*p*-Nitrophenylazo- $\alpha$ -naphthylamin,  $C_6H_4(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ ,

ist von Meldola aus diazotirtem *p*-Nitranilin und  $\alpha$ -Naphthylamin erhalten worden (Beilstein's Handb. III. 1163). Ein damit identischer Farbstoff bildet sich aus *p*-Nitroisodiazobenzolhydrat. 1 g<sup>2)</sup> desselben wurde bei 0° in eine Benzollösung von 0.85 g Naphthylamin eingetragen. Das nach 12stündigem Stehen abgesaugte Reactionsproduct zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Nitrobenzol den Schmp. (252°) und alle sonstigen Eigenschaften des Meldola'schen Präparats.

*p*-Nitrophenylazodimethylanilin,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ ,

ist ebenfalls von Meldola (Beilstein III. 1135) aus normalem Diazosalz erhalten worden. Auch hier resultirt bei Anwendung des Isodiazohydrats dasselbe Product. 2 g wurden in 50 ccm Benzol eingetragen, in welchem sich 1.5 g Dimethylanilin befanden.

Die sich allmählich ausscheidenden violettbraunen Nadelchen schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in Uebereinstimmung mit den vorliegenden Angaben bei 229—230°. Auch im Uebrigen ist kein Unterschied erkennbar<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Bei raschem Erhitzen 56.5°. Das aus dem Natriumsalz gefällte Isodiazohydrat schmolz stets einen Grad niedriger.

<sup>2)</sup> Es wurde hier und bei allen vorigen und folgenden Versuchen in fein gepulvertem Zustande angewandt. Sämmtliche Versuche wurden bei 0° durchgeführt. Arbeitet man in Benzollösung, so wird sich die Bildung von Diphenylderivaten (diese Berichte 28, 403) kaum ganz vermeiden lassen.

<sup>3)</sup> Die Reactionsproducte aus normalen Diazoverbindungen wurden stets — auch wenn sie schon bekannt waren — vergleichshalber von mir dargestellt. Obiger Farbstoff ist auch von Noeltig erhalten worden, welcher den Schmp. 225—226° angiebt (diese Berichte 20, 2994).

*p*-Nitrophenylazodiäthylanilin,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ , entsteht aus *p*-Nitrodiazobenzolnitrat (4 g in 60 ccm  $H_2O$ ) und Diäthylanilin (2.8 g in 30 ccm verd. Salzsäure). Der nach 12stündigem Stehen abgesaugte Farbstoff schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol constant bei  $151^{\circ}$ ; aus letzterem Lösungsmittel erschien er in dunkel stahlblauen, diamantglänzenden Nadeln, aus Alkohol in rothbraunen, intensiv bronceglänzenden Blättchen. Leicht löslich (mit tieferer Farbe) in Chloroform, schwer in Aether, Aceton, kaltem Alkohol und kaltem Benzol.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{18}N_4O_2$ .

Procente: C 64.43, H 6.04.

Gef. » » 64.30, » 6.10.

Derselbe Farbstoff wurde aus dem Isodiazohydrat erhalten, von welchem 5 g in eine Lösung von 4 g Diäthylanilin in 100 ccm. absoluten Alkohols eingetragen wurden. Die schon nach wenigen Minuten sich abscheidenden Krystalle wurden nach 12stündigem Stehen abgesaugt und erwiesen sich als identisch mit den zuvor beschriebenen. Insbesondere zeigte auch die gelbrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure die Eigenschaft, auf Zusatz von Wasser eine prächtig eosinrothe Farbe anzunehmen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{16}N_4O_2$ .

Procente: N 18.80.

Gef. » » 18.88.

*p*-Nitrophenylazodimethyl-*o*-toluidin,



entsteht als hellrothe Fällung, wenn man *p*-Nitranilin (2 g) diazotirt und in eine verdünnt alkoholische Lösung von 2 g Dimethyltoluidin und 7 g Natriumacetat<sup>1)</sup> einträgt. Krystallisirt aus Alkohol in braunrothen, intensiv bronceglänzenden Blättchen vom Schmp.  $121-122^{\circ}$ . Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Benzol und Ligroin.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}N_4O_2$ .

Procente: N 19.72.

Gef. » » 20.00.

Die bisherigen (übrigens wieder aufzunehmenden) Versuche, denselben oder event. einen isomeren Farbstoff aus *p*-Nitroisodiazobenzol zu erhalten, führten zu dem unerwarteten Resultat, dass aus diesem überhaupt kein krystallisirter Farbstoff zu isoliren ist, wenn man es der Einwirkung von Dimethyl-*o*-toluidin überlässt. 2.2 g des letzteren wurden in 80 ccm absoluten Alkohols gelöst und mit 3 g des Isodiazohydrats versetzt; die Lösung färbte sich nur braun und schied auch

<sup>1)</sup> Darunter ist stets krystallisirtes zu verstehen.

nach 24 Stunden nichts ab. Als Rückstand freiwilliger Verdunstung hinterblieb ein harzdurchsetztes, stark nach der Base riechendes Oel, aus welchem Krystalle nicht zu erhalten waren.

*p*-Nitrophenylazonomethylanilin,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NHCH_3$ .

Ein Farbstoff von dieser Zusammensetzung ist aus normalem Diazosalz und Monomethylanilin bereits von Noelting und Binder<sup>1)</sup> dargestellt worden. Er bildet hell orangerothe (N. u. B. rothe) Blättchen oder Nadelchen vom Schmp.  $133^\circ$  (N. u. B.  $134^\circ$ ).

Als ich *p*-Nitroisodiazobenzolhydrat (2 g) auf eine Lösung von Methylanilin (1.3 g) in absolutem Alkohol (40 ccm) einwirken liess, erhielt ich einen sich alsbald in reichlicher Menge<sup>2)</sup> freiwillig abscheidenden Farbstoff, welcher den gleichen Krystallhabitus (sowohl aus Alkohol wie aus Ligroin) und den gleichen Schmelzpunkt<sup>3)</sup> zeigte wie derjenige Noelting's, indess von goldgelber Farbe war. Dass beide gleich zusammengesetzt sind, beweist folgende mit dem meinigen ausgeführte Stickstoffbestimmung:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}N_4O_2$ .

Procente: N 21.90.

Gef. » » 22.06.

In der Vermuthung, dass die Farbendifferenz der Krystalle auf eine Beimengung zurückzuführen sei, wurden sowohl die orangen wie die gelben einer eifmaligen Krystallisation theils aus Alkohol, theils aus Ligroin unterworfen, ohne dass dadurch etwas Wesentliches geändert wurde. Man erhielt in beiden Fällen aus Alkohol nadel-förmige, aus Ligroin blättchenförmige Krystalle — allein die aus normalem Diazosalz behielten ihre orange, die aus Isosalz ihre rein gelbe Nuance.

Wohl aber lässt sich die erstere mittels Salzsäure beseitigen: 1.5 g orangerother Farbstoff wurde in 15 ccm concentrirter Salzsäure gelöst und die hell gelbrothe Flüssigkeit nach halbstündigem Stehen mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt; die von ausgeschiedenem Chlorhydrat abfiltrirte Lösung schied, in eiskaltes Ammoniak gegossen, rothe Flocken ab, welche nach dreimaliger Krystallisation eine rein goldgelbe Farbe zeigten.

Die Frage, ob die aus normaler und aus Isodiazoverbindung erhaltenen Reactionsproducte isomer oder identisch sind, möchte ich erst definitiv beantworten, wenn die (bald wieder aufzunehmende) Untersuchung weitere Anhaltspunkte<sup>4)</sup> geliefert haben wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 3017.

<sup>2)</sup> Nach 6 Stunden bei  $0^\circ$  2.2 g.

<sup>3)</sup> Der Schmelzpunkt blieb auch der gleiche ( $133^\circ$ ), als gelbe und orange Krystalle gemischt wurden.

<sup>4)</sup> Insbesondere auch, wenn die goniometrisch-optische Untersuchung beendet ist, welche mein College, Herr Prof. Grubenmann, freundlichst übernommen hat.

*p*-Nitrophenylazomonoäthylanilin,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$ .

Aus einer wässrigen Lösung von *p*-Nitrodiazobenzolnitrat (4 g) und einer verdünnt alkoholischen, mit Natriumacetat (4 g) versetzten Lösung von Monoäthylanilin (2.3 g) scheidet sich ein rother Farbstoff ab, welcher durch Krystallisation aus kochendem Ligroin oder Alkohol die Form hell orangeroth, sehr stark glänzender, häufig verfilzter Nadeln vom Schmp. 114—115° annimmt. Leicht in Aether, Benzol, Chloroform, heissem Alkohol, etwas schwieriger in siedendem Ligroin löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_4O_2$ .

Procente: C 62.22, H 5.28, N 20.74.

Gef. » » 61.96, » 6.41, » 21.2.

Trägt man *p*-Nitroisodiazobenzolhydrat (5 g) in eine Lösung von Äthylanilin (3.5 g) in absolutem Alkohol (100 ccm) ein, so beginnt sehr bald eine Krystallausscheidung, welche nach 12 stündigem Stehen 4.3 g beträgt. Das bei 110—112° schmelzende Rohproduct bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol seideglänzende Nadeln vom constanten Schmp. 114—115° — genau wie der obige Farbstoff, von welchem es sich indes wiederum durch seine rein gelbe Farbe unterscheidet<sup>1)</sup>. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die oben angegebenen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_4O_2$ .

Procente: N 20.74.

Gef. » » 20.77.

Die Identitätsfrage muss auch in diesem Fall vorläufig offen gelassen werden; ich halte die Verschiedenheit für unwahrscheinlich. Beide Farbstoffe (der Methyl- resp. Äthylreihe) entstehen auch aus *p*-Nitrodiazobenzolmethylester,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot OCH_3$ , wenn man denselben in absolut-alkoholischer Lösung bei niedriger Temperatur der Einwirkung von Methyl- resp. Äthylanilin überlässt. Die Löslichkeits- und Schmelzpunktsverhältnisse (133° resp. 114—115°) lassen an der Identität mit den eben beschriebenen Farbstoffen keinen Zweifel.

*p*-Nitrophenylazophenol,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ 

ist zuerst von Meldola<sup>2)</sup>, dann von Noelting<sup>3)</sup> erhalten worden. Ersterer giebt den Schmp. zu 183—184°, letzterer zu 211° an. Ich fand — nach Meldola's Vorschrift arbeitend — 212—213°, also Noelting's Angabe fast genau bestätigt. Meldola's Methode (er

<sup>1)</sup> Eine zweite, freilich auch nur äusserst geringfügige Differenz besteht darin, dass die citronengelbe Farbe, welche den Lösungen beider Farbstoffe in concentrirter Schwefelsäure eigen ist, beim orangen durch Wasserzusatz in ein etwas intensiveres Hellrosa umschlägt als beim gelben.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 47, 658.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 2997.

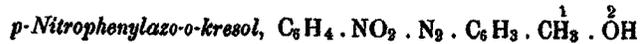
arbeitete mit einer alkalischen Phenollösung<sup>1)</sup>) ist weniger empfehlenswerth als folgende:

0.5 g *p*-Nitrodiazobenzolnitrat, gelöst in 30 g Wasser, werden unter Eiskühlung mit einer Lösung von 0.22 g Phenol in wenig Alkohol versetzt. Der nach einigem Stehen in glänzenden Blättchen abgeschiedene Farbstoff — ungereinigt sich bei 209° verflüssigend — besitzt, aus Alkohol umkrystallisirt, den constanten Schmp. 212—213°.

Der Farbstoff zeigt (z. B. wenn er aus Toluol herauskommt) je nach den Krystallisationsbedingungen verschiedene Formen; entweder erscheint er in bordeaux-rothbraunen, diamantglänzenden Prismen mit stahlblauem Reflex oder (anscheinend besonders bei schneller Abkühlung) in goldgelben Blättchen. Charakteristisch ist das in kaltem Wasser schwer lösliche Natriumsalz, welches in laugen, bronceglänzenden, braunen Nadeln krystallisirt.

Ein mit dem beschriebenen identischer Farbstoff entsteht aus *p*-Nitrosodiazobenzolhydrat, von welchem 3 g mit 1.8 g Phenol in absolut-alkoholischer Lösung zusammengebracht wurden. Der nach fünfständigem Stehen durch Wasser gefällte Krystallbrei — roh bei 205° schmelzend — zeigte alle oben angegebenen Eigenschaften, nachdem er aus Alkohol umkrystallisirt war.

Mit Rücksicht auf die unten beim  $\alpha$ -Naphtol mitgetheilten Resultate wurde der Versuch unter Anwendung von Benzol<sup>2)</sup> (statt Alkohol) wiederholt, ohne dass ein anderer Farbstoff als der beschriebene aufzufinden war.



scheidet sich beim Vermischen einer wässrigen Lösung von *p*-Nitrodiazobenzolnitrat (1 g) mit einer alkoholischen von *o*-Kresol (0.5 g) nach einigen Minuten ab. Der nach halbstündigem Stehen abgesaugte Krystallbrei bedarf kaum weiterer Reinigung.

Der Farbstoff krystallisirt aus erkaltendem Alkohol oder Toluol in schweren gelbbraunen Warzen vom Schmp. 200—201°, welche sich in den meisten Solventien (Aether, Chloroform, Aceton, Benzol, Ligroin) in der Kälte nicht allzu leicht lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{11}N_3O_3$ .

Procente: N 16.34.

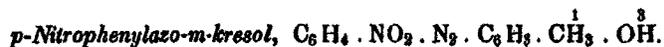
Gef. » » 16.08.

<sup>1)</sup> Ich habe es auch in andern Fällen zweckmässiger gefunden, das neutrale Diazosalz mit einer alkoholischen (nicht alkalischen) Phenollösung zu vermischen. Vermischt man eine saure *p*-Nitrodiazosalzlösung mit Phenol, so tritt zunächst gar keine Fällung und nur schwache Färbung ein; nach Zusatz von Natriumacetat scheidet sich aber sofort der Farbstoff ab. Derselbe sintert übrigens einige Grade vor dem Schmelzpunkt.

<sup>2)</sup> Darunter ist (auch im Folgenden) stets natriumtrocknes zu verstehen.

Derselbe Farbstoff bildet sich aus *p*-Nitroisodiazobenzolhydrat. Letzteres (2 g) wurde in eine Lösung von *o*-Kresol (1.3 g) in 100 ccm Benzol<sup>1)</sup> eingetragen. Nach vierstündiger Digestion wurde das Lösungsmittel verdunstet und der etwas harzige Rückstand vermittels des Natriumsalzes gereinigt. Das resultierende Product zeigte alle oben angegebenen Eigenschaften.

Man erhält den nämlichen Körper auch — und zwar weniger durch Harz verunreinigt — wenn man in alkoholischer Lösung arbeitet.



Eine aus 2 g *p*-Nitranilin in üblicher Weise hergestellte (saure) Diazolösung wurde in eine verdünnt alkoholische von 1.6 g *m*-Kresol und 7 g Natriumacetat eingetragen. Der sofort anfallende, braune Niederschlag wird nach halbstündigem Stehen abgesaugt und aus Spirit umkrystallisirt.

Aus erkaltendem Toluol erscheint er in violettbraunen, bronceglänzenden Nadelchen, welche bei etwa 160° sintern und bei 162.5 bis 163.5° schmelzen, aus wässrigem Alkohol (85–90%igem) aber in siegel-orangerothern, langen, häufig verfilzten Nadeln<sup>2)</sup>. In Aether, Alkohol, Chloroform ist er leicht, in kaltem Benzol und besonders Ligroin schwer löslich.

Analys: Ber. für  $C_{12}H_{11}N_3O_3$ .

Procente: N 16.34.

Gef. » » 16.24.

Das Natriumsalz — dunkelbraune, seideglänzende, verfilzte Nadeln — ist (mit tieferer Farbe) in kaltem Wasser schwer und in Laugen fast garnicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt den Farbstoff mit orangerother Farbe auf.

Dasselbe Product geht aus der Behandlung des *p*-Nitroisodiazobenzolhydrats (3 g) mit *m*-Kresol (2 g) hervor, wobei es wiederum gleichgültig ist, ob absoluter Alkohol oder Benzol als Lösungsmittel verwendet wird. Die innegehaltene Temperatur war zufällig sehr niedrig (– 8°).

<sup>1)</sup> Besser ist die später befolgte Vorschrift: 2.6 g Kresol in 50 ccm Benzol und 4 g Isohydrat. Die nach 12 Stunden abgesaugten Krystalle werden aus Toluol umkrystallisirt. Die Mutterlauge liefert noch mehr derselben Substanz.

<sup>2)</sup> Wenn die aus Toluol erhaltene, constant bei 162.5–163.5° schmelzende Substanz aus Alkohol umkrystallisirt wurde, sank der Schmp. ein wenig (etwa 1–1/2°). Es ist also möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, dass hier zwei leicht in einander überführbare Isomere vorliegen. Ich behalte mir vor, diese Verhältnisse noch einmal genau zu studiren. Bei der angegebenen Schmelzpunktabeobachtung wurde die Substanz auf das bis etwa 158° vorgeheizte Bad getaucht.

*Isomere p-Nitrophenylazo- $\alpha$ -naphthole, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>.N<sub>2</sub>.C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.OH.*

Bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthol sowohl auf normales wie auf Iso-*p*-nitrodiazobenzol entsteht ein Gemisch zweier gleich zusammengesetzter, in ihren Eigenschaften sehr von einander verschiedener Farbstoffe, deren Isomerieverhältnisse sicherlich ein anderes ist als dasjenige der Hewitt'schen<sup>1)</sup> Chlorbenzolazophenole. Ich bezeichne den höher schmelzenden Farbstoff (277--279°) vorläufig als  $\alpha$ , den anderen (235°) als  $\beta$ .

Eine wässrige Lösung von 0.75 g krystallisirtem *p*-Nitrodiazobenzolnitrat scheidet, in eine alkoholische Lösung von 0.5 g  $\alpha$ -Naphthol gegossen, ein ziegelrothes Pulver aus, welches bei 275--277° schmilzt und im Wesentlichen aus dem  $\alpha$ -Körper besteht, welchem nur sehr geringe Mengen des  $\beta$ -Isomeren beigemischt sind — so geringe Mengen, dass sie bei zu kleinem Versuchsmaassstab leicht übersehen werden können. Um sie zu entfernen, wurden 10 g des Rohproducts zwei Mal mit je 140 g Amylalkohol ausgekocht; dabei bleibt der  $\alpha$ -Farbstoff in reinem Zustand zurück, während der isomere vollständig in Lösung geht, um beim Erkalten zum weitaus grössten Theil (0.8 g) wieder auszukrystallisiren. Ebensogut kann Xylol zur Trennung benutzt werden, dessen Lösungsvermögen gegenüber den beiden Farbstoffen etwa das gleiche ist wie das des Amylalkohols.

Wendet man statt des neutralen (krystallisirten) Diazonitrats eine in üblicher Weise mit Natriumnitrit hergestellte, saure Chloridlösung an, so sinkt der Gehalt an  $\beta$ -Farbstoff beträchtlich herab. In einem Fall wurden aus 35 g Rohproduct nur 0.7 g des niederschmelzenden Körpers durch Extraction mit siedendem Amylalkohol erhalten, in einer andern Operation aus der gleichen Menge überhaupt keine wägbar Quantität.

$\alpha$ -*p*-Nitrophenylazo- $\alpha$ -Naphthol krystallisirt in dunkel braunrothen, diamantglänzenden Nadelchen, welche im reflectirten Licht intensiv stahlblauen Schimmer zeigen, der namentlich unter dem Druck des Spatels deutlich hervortritt. Sie schmelzen bei 277--279° (wegen Schwärzung schwierig erkennbar) und zersetzen sich unter Gasentwicklung bei etwa 290°. In den üblichen Solventien (Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton etc.) sind sie selbst bei Kochhitze nur sehr wenig löslich, viel leichter in siedendem Nitrobenzol, welches die gelöste Substanz beim Erkalten grossentheils wieder abscheidet und als Krystallisationsmittel allein in Frage kam<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2975. Nachträglich: Soeben erhalte ich von Hrn. Hewitt die briefliche Mittheilung, dass die vermeintliche Isomerie seiner Azofarbstoffe von der Anwesenheit resp. Abwesenheit von Wasser in den Krystallen herrührt. Dasselbe wurde früher von ihm übersehen.

<sup>2)</sup> Um Zersetzung zu vermeiden, krystallisire man nicht zu grosse Mengen auf ein Mal um.

50 ccm kochender Amylalkohol entzogen einem halben Gramm des Farbstoffs bei 10 Minuten langer Einwirkung nur 0.02 g. Conc. Schwefelsäure löst mit rothstichig-violetter Farbe.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{11}N_3O_3$ .

Procente: C 65.53, H 3.75, N 14.33.

Gef. » » 65.34—65.45, » 4.04—3.80, » 14.44—14.45.

Das Natriumsalz bildet grünbraune, bronceglänzende Nadeln, welche aus einer heissen Lösung des Farbstoffs in verdünnter (4procentiger) Natronlauge auskrystallisiren; es löst sich mit tiefvioletter Farbe in (alkalihaltigem) Wasser; durch reines Wasser wird es dissociirt: suspendirt man es in letzterem, so färbt sich dieses nur hellbraun, wird aber beim Erwärmen intensiv violett unter gleichzeitiger Abscheidung des rothen Farbstoffs. Beim Erkalten entfärbt sich die Lösung, um auf Zusatz eines Tropfens Lauge die frühere Farbe wieder anzunehmen.

$\beta$ -*p*-Nitrophenylazo- $\alpha$ -naphthol, welches zweckmässiger aus der Isodiazoverbindung als aus der normalen dargestellt wird (s. unten), bildet lange, ziegelrothe, verfilzte Nadeln, welche im reflectirten Licht — besonders unter dem Druck des Spatels — grünen Metallglanz zeigen. Sie schmelzen bei 234—235°, zersetzen sich aber erst bei etwa 255—260° unter Gasentwicklung.

In Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig sind sie selbst bei Kochhitze nur wenig löslich, etwas mehr in siedendem Toluol und noch reichlicher in siedendem Amylalkohol oder Xylol, welche sich sowohl zum Umkrystallisiren wie zur Trennung vom Isomeren eignen. Während 50 ccm siedender Amylalkohol innerhalb 10 Minuten aus 0.5 g  $\alpha$ -Farbstoff nur 0.02 g lösten, wurde unter denselben Bedingungen die Gesamtmenge des  $\beta$ -Farbstoffs (0.5 g) aufgenommen, um sich beim Erkalten fast vollständig (0.45 g) wieder abzuscheiden. Annähernd gleiche Löslichkeitszahlen ergab kochendes Xylol. Conc. Schwefelsäure löst mit bordeauxrother Farbe.

Analysen: Ber. für  $C_{16}H_{11}N_3O_3$ .

Procente: C 65.53, H 3.75, N 14.33

Gef. » » 65.22, » 3.91, » 14.34—14.60.

Das Natriumsalz krystallisirt beim Erkalten der Lösung des Farbstoffs in heisser (vierprocentiger) Lauge in Form grünschwarzer, verfilzter Nadelchen, welche reinem Wasser in der Kälte nur eine sehr schwache, in der Hitze aber (unter gleichzeitiger Farbstoffabscheidung) eine intensiv rothviolette<sup>1)</sup> Färbung ertheilen; dieselbe verschwindet beim Abkühlen, um auf Zusatz von Natronlauge wieder zurückzukehren. Das Salz wird also in ähnlicher Weise durch Wasser zerlegt wie das Isomere.

<sup>1)</sup> Beim  $\alpha$ -Körper ist die Nuance etwas weniger rothstichig.

Während bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Naphtol auf normales Nitrodiazobenzolsalz ein Gemenge der isomeren Farbstoffe gebildet wird, in welchem (unter den verschiedenen, bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen) der höher schmelzende ( $\alpha$ ) stets weitaus überwiegend ist, führt das Iso-*p*-nitrodiazobenzolhydrat zu einem Gemisch, in welchem je nach der Wahl des Lösungsmittels entweder der  $\alpha$ - oder der  $\beta$ -Körper vorherrscht. Alkohol begünstigt die Entstehung des ersteren, Benzol die des letzteren:

1. 7.2 g  $\alpha$ -Naphtol wurden in 120 ccm Benzol gelöst und mit 8 g Isodiazohydrat versetzt. Die nach 12stündigem Stehen abgesaugten, dunkelziegelrothen Nadelchen bestanden aus etwa 90 pCt.  $\beta$ - und 10 pCt.  $\alpha$ -Farbstoff, welche mittels Amylalkohol von einander getrennt wurden.

2. 4 g Isohydrat, auf 3.6 g  $\alpha$ -Naphtol und 100 ccm käuflichen absoluten Alkohol<sup>1)</sup> wirkend, führten (nach 12stündigem Stehen) zu einem Gemenge von etwa 93 pCt.  $\alpha$ - und 7 pCt.  $\beta$ -Farbstoff.

3. Bei einer Wiederholung des Versuchs unter Anwendung über Natrium destillirten Alkohols verschob sich das Verhältniss etwas zu Gunsten des  $\beta$ -Körpers, von welchem ca. 17 pCt. aus dem Rohproduct isolirt wurden.

4. Noch günstiger für die Bildung des  $\beta$ -Farbstoffs verlief ein Versuch, bei welchem auf 4 g Isodiazohydrat 3.6 g Naphtol, 100 ccm Sprit von 85 pCt. und 2 g Natriumacetat in Anwendung kamen. Die nach 12 Stunden abgesaugten, ziegelrothen Nadeln enthielten etwa 22 pCt.  $\beta$ -Körper.<sup>2)</sup>

Versuche einer Ueberführung des einen Farbstoffs in den andern sind bisher resultatlos verlaufen. So wurde z. B. jeder von ihnen aus seiner Lösung in conc. Schwefelsäure unverändert abgeschieden, als man nach einstündigem Stehen mit Eiswasser vermischte. Das Gleiche war der Fall, als man sie in Alkali löste und durch Säure wieder abschied. Dadurch unterscheiden sich diese Isomeren von denjenigen Hewitt's<sup>3)</sup>, deren gegenseitige Umwandlung sehr leicht

<sup>1)</sup> Ein einziges Mal erhielt ich auch mit diesem weitaus überwiegend  $\beta$ -Farbstoff; trotz oftmaliger Wiederholung liess sich dieses Resultat nicht wieder erreichen: es entstand immer vorwiegend  $\alpha$ -Körper.

<sup>2)</sup> Parallelversuch: 4 g Nitrodiazobenzolnitrat, 2.7 g Naphtol, 2.6 g Natriumacetat und 150 ccm Sprit (85 pCt.) schieden nach halbstündiger Einwirkung 6 g Farbstoffkrystalle ab, welchen durch Amylalkohol 0.6 g, also 10 pCt.,  $\beta$ -Körper entzogen wurden.

Normales Diazonitrat wurde auch in feinpulvrigem Zustand mit einer benzolischen Lösung von  $\alpha$ -Naphtol unter Zusatz krystallisirten Natriumacetats in Reaction gebracht, ohne dass sich etwas andres als  $\alpha$ -Farbstoff hätte nachweisen lassen.

<sup>3)</sup> Vergl. indess die frühere Fussnote.

erfolgt. Ein weiterer Unterschied besteht in der Wirkungsweise acetylirender Agentien, welche bei Hewitt's Substanzen zu identischen Producten, hier aber zu

Isomeren *p*-Nitrophenylazo- $\alpha$ -naphtholacetaten,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{N}_2 \end{matrix} \cdot C_{10}H_6 \cdot OC_2H_5O$

führen, aus welchen durch Verseifung wieder die beiden ursprünglichen Naphtolfarbstoffe zurückerhalten werden.

$\alpha$  - Acetat:

3 g des hochschmelzenden wurden 4 Stunden mit einem Gemisch gleicher Theile Essigsäureanhydrid- und Chlorid am Rückflusskühler erhitzt, wobei sie allmählich mit dunkel-rothbrauner Farbe in Lösung gehen. Die Solventien, durch Eindampfen mit Alkohol auf dem Wasserbad entfernt, hinterlassen einen Krystallrückstand, welcher aus erkaltendem acetanhydridhaltigem<sup>1)</sup> Eisessig (oder Toluol) in zolllangen, rubinrothen, bei 165—166° schmelzenden Nadeln von intensivem Diamantglanz und stahlblauem Oberflächen-schimmer anschießt. Sie sind dem Formazylmethylketon zum Verwechseln ähnlich.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{13}N_3O_4$ .

Procente: C 64.48, H 3.91, N 12.54.

Gef. » » 64.54, » 4.16, » 12.20.

Zum Zweck der Verseifung wurden 0.5 g unter Zusatz von Essigsäureanhydrid bei 30° in 40 ccm Aceton gelöst und tropfenweis einer Mischung von 50 ccm 8procentiger Natronlauge und 50 ccm Alkohol unter Eiskühlung hinzugefügt; die anfangs grüne, nach wenigen Minuten tiefviolette, fast klare Lösung schied auf Schwefelsäurezusatz den ursprünglichen Farbstoff (0.3 g) in rothen Flocken ab, welche unmittelbar bei 277°, aus Nitrobenzol umkrystallisirt bei 277—279° constant schmolzen.

$\beta$  - Acetat:

wurde in gleicher Weise wie das eben beschriebene aus 1.5 g Farbstoff vom Schmp. 235° und 10 g einer Mischung gleicher Theile Essigsäureanhydrid- und Chlorid bereitet. Es krystallisirt aus (acetanhydridhaltigem) Eisessig in seideglänzenden, ziegelrothen, aus Toluol in etwas helleren Nadelchen vom Schmp. 179.5°.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{13}N_3O_4$ .

Procente: C 64.48, H 3.91, N 12.54.

Gef. » » 64.42, » 4.17, » 12.27.

Die Verseifung erfolgte unter Anwendung von 0.5 g in gleicher Weise wie beim Isomeren. Hier aber schied sich beim Eintröpfeln in die alkoholische Lauge ein hellgrüner Niederschlag<sup>2)</sup> ab und auch

<sup>1)</sup> Dieser Zusatz soll partielle Entacetylirung verhindern.

<sup>2)</sup> Vermuthlich Acetat, welchem etwas Natriumsalz des Farbstoffs beige-mischt ist.

die Flüssigkeit färbt sich anfangs schwach grün, um erst nach etwa 10 Min. einen violetten Ton anzunehmen. Die alsdann abgesaugte Fällung wird mit Wasser gewaschen, wobei sie roth wird, auf Thon getrocknet (0.3 g) und aus Toluol unter Essigsäureanhydridzusatz umkrystallisirt. Sie erweist sich als unverändertes Acetat.

Das Filtrat scheidet auf Zusatz von Schwefelsäure rothe Flocken ab (0.06 g), welche constant bei 234—235° schmelzen und auch im Uebrigen die Eigenschaften des  $\beta$ -Naphtholfarbstoffs zeigen.

Das  $\beta$ -Acetat wird also wesentlich schwieriger verseift als das Isomere.

#### Isomere *p*-Nitrophenylazo- $\alpha$ -naphthole aus *p*-Nitrodiazobenzolester.

Die Frage nach der Natur des in der Ueberschrift bezeichneten Esters  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot OCH_3$  legte es nahe, zu untersuchen, ob auch er mit  $\alpha$ -Naphthol beide Farbstoffe und event. in welchem Mengenverhältniss zu liefern vermag.

1.5 g Ester, gelöst in 20 ccm Benzol, erzeugten mit 1.2 g Naphthol (im Verlauf einer halben Stunde) ausschliesslich den  $\beta$ -Farbstoff, welcher ohne weitere Reinigung bei 235° constant schmolz und sich vollständig in Amylalkohol auflöste.

Als dagegen bei der Wiederholung des Versuchs die 20 ccm Benzol durch 100 ccm abs. Alkohol ersetzt wurden, ergab sich ein Gemenge etwa gleicher Theile beider Isomeren. Uebrigens erfolgt die Kupplung in letzterem Fall erheblich langsamer<sup>1)</sup>.

Der Ester verhält sich als dem Isodiazokörper ähnlicher wie dem normalen<sup>2)</sup>.



Wie erwartet wurde, haben sich die beim  $\alpha$ -Naphthol beobachteten Isomerieverhältnisse beim  $\beta$ -Naphthol nicht auffinden lassen. Der bekannte, aus normalem *p*-Nitrodiazosalz erhältliche Farbstoff vom Schmp. 249—250° entsteht — und zwar allein — auch aus Isonitrodiazobenzolhydrat, wenn man Benzol als Lösungsmittel verwendet.

Die oben geschilderten Isomerieerscheinungen, welche die beiden *p*-Nitrodiazobenzole bei der Farbstoffbildung gegenüber  $\alpha$ -Naphthol er-

<sup>1)</sup> In Benzollösung trat momentan Röthung und nach 2 Min. Krystallabscheidung ein; nach  $\frac{1}{2}$  Stunde war die Lösung breiartig erstarrt. Die alkoholische Lösung zeigte dagegen erst nach etwa 15 Min. schwache Rothfärbung und nach  $\frac{3}{4}$  Stunden begann Krystallabscheidung. Das Reactionsproduct wurde erst nach 15 Stunden abgesaugt.

<sup>2)</sup> Darauf ist indess nicht viel Werth zu legen, weil die Bedingungen beim Ester viel mehr denen beim Isodiazohydrat entsprechen (Ausschluss von Säure).

kennen lassen, haben sich in gleicher Weise gezeigt, als man ihre Homologen zur Reaction brachte. Es entstanden

*Isomere p-Nitro-o-tolylazo- $\alpha$ -naphthole*,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$

für deren Darstellung die beim Nitrodiazobenzol gemachten Erfahrungen in folgender Weise verwerthet wurden:

$\alpha$ -p-Nitro-o-tolylazo- $\alpha$ -naphthol, dargestellt aus p-Nitrotoluidin (Schmp. 127°) (3 g), indem dasselbe in wässrig-salzsaurer Lösung diazotirt und mit einer alkoholischen Lösung von  $\alpha$ -Naphthol (2.9 g) vermischt wurde. Das sofort ausfallende ziegelrothe Pulver wird nach mehrstündigem Stehen abgesaugt. In den üblichen Solventien — Amylalkohol und Xylol nicht ausgenommen — selbst bei Kochhitze sehr schwer löslich, wird es am besten aus kochendem Nitrobenzol umkrystallisirt.

Der Farbstoff bildet prachtvoll violetbraune, stark glänzende Nadeln mit intensiv stahlblauem metallischen Reflex, deren Schmelzpunkt wegen frühzeitigen Dunkeln nicht scharf feststellbar ist; dagegen ist die Zersetzung, welche unter Aufschäumen bei 247° (bei langsamem Erhitzen 245°) eintritt, gut zu beobachten. Concentrirte Schwefelsäure nimmt mit violetter, heisse verdünnte Natronlauge mit ganz ähnlicher Farbe auf; letztere Lösung setzt beim Erkalten so reichliche Substanzmengen ab, dass sie sich dabei nahezu entfärbt.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}N_3O_3$ .

Procente: C 66.45, H 4.23, N 13.68.

Gef. » » 66.63, » 4.39, » 13.87.

Nach den beim Homologen (s. oben) gemachten Erfahrungen ist es möglich, dass der  $\alpha$ -Farbstoff von geringen Mengen des gleich zu beschreibenden Isomeren begleitet ist; doch war der Letztere<sup>1)</sup> — vielleicht wegen zu kleinen Versuchsmaassstabs — nicht nachweisbar.

$\beta$ -p-Nitro-o-tolylazo- $\alpha$ -naphthol wurde erhalten, als p-Nitroisodiazotoluolhydrat (3.5 g) mit einer Lösung von  $\alpha$ -Naphthol (2.8 g) in Benzol (40 ccm) in Reaction gebracht wurde. Das nach 12stündigem Stehen abgesaugte Krystallpulver wurde aus kochendem Xylol umkrystallisirt.

Der Farbstoff bildet dunkelziegelrothe, verfilzte, seideglänzende Nadeln, welche bei etwa 245° schmelzen<sup>2)</sup>, sich aber bei 260° noch nicht zersetzen. Auf Thon zerdrückt, zeigen sie im reflectirten Licht intensiv grünen Metallglanz (das Isomere dagegen stahlblauen).

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich entsteht mehr davon, wenn man neutrales (krystallisirtes) Diazosalz anwendet oder Natriumacetat hinzufügt, s. oben.

<sup>2)</sup> »etwa«, weil der Schmelzpunkt wegen Bräunung schwierig zu erkennen ist.

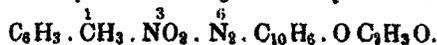
Sie sind sehr schwer löslich in den üblichen Solventien (selbst bei Siedetemperatur), ziemlich leicht in kochendem Amylalkohol und besonders Xylol löslich, ebenso in heissem Nitrobenzol. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit eigenthümlich grünlich-braunrother, warme verdünnte Natronlauge mit violetter Farbe auf, deren Nuance rothstichiger ist wie beim Isomeren.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}N_3O_3$ .

Procente: C 66.45, H 4.23, N 13.68.

Gef. » » 66.32, » 3.87<sup>1)</sup>, » 13.94, 13.67.

*Isomere p-Nitro-o-tolylazo- $\alpha$ -naphtholacetate,*



$\alpha$ -Acetat:

1.5 g  $\alpha$ -Farbstoff wurden mit 5 g Essigsäureanhydrid und ebensoviel Chlorid etwa vier Stunden unter Rückflusskühlung erhitzt, wobei derselbe allmählich mit dunkel-rothbrauner Farbe in Lösung geht. Die erkaltete, mit Krystallen des Acetats durchsetzte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad unter Alkoholzusatz von den Solventien befreit.

Die Substanz krystallisirt aus erkaltendem (anhydridhaltigem) Eisessig in braunen mattglänzenden Nadeln vom Schmp. 163°, welche leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether sind.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{15}N_3O_4$ .

Procente: N 12.03.

Gef. » » 12.18.

$\beta$ -Acetat:

ebenso hergestellt wie das Vorige. Das Acetylchlorid wurde erst hinzugefügt, nachdem die Substanz im siedenden Anhydrid gelöst war. Dunkel-ziegelrothe, glänzende Nadeln vom Schmp. 172—173° von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie das  $\alpha$ -Isomere.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{15}N_3O_4$ .

Procente: C 65.33, H 4.29, N 12.03,

Gef. » » 65.22, » 4.45, » 12.07, 12.22.

Die nabeliegenden Erwägungen über die Ursachen dieser Isomerieerscheinungen verschiebe ich auf später. Stereoisomerie erscheint mir nicht wahrscheinlich.

Den Herren Dr. Meimberg und Böcking danke ich herzlich für ihre vortreffliche Hilfe.

Zürich. Chem.-analyt. Labor. des eidgen. Polytechnicums.

<sup>1)</sup> Das geringe Manco erklärt sich dadurch, dass nachweislich eine Spur Wasser verloren ging.

## 177. H. v. Pechmann: Ueber Diazomethan.

(2. Mittheilung.)

[Aus dem chem. Laborat. der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. April.)

Da ich wegen der toxischen Wirkungen, welche das Diazomethan speciell auf mich, weniger z. B. auf meinen bisherigen Assistenten ausübt, nur zeitweise darüber arbeiten konnte und mich deshalb seit der letzten Publication<sup>1)</sup> nur kurze Zeit damit beschäftigt habe, bringe ich erst heute einige weitere Mittheilungen über jenen interessanten Körper.

Diazomethan entsteht bei der Einwirkung wässriger oder alkoholischer Alkalien auf nitrosirte Acylderivate des Methylamins,  $\text{CH}_3\text{N} \cdot \text{NO} \cdot \text{Ac}$ , ebenso wie Diazobenzol aus nitrosirten Acylderivaten des Anilins, z. B. Nitrosoacetanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NO} \cdot \text{COCH}_3$ . Dieses Verhalten wurde beobachtet am Nitrosomethylharnstoff v. Brünning's<sup>2)</sup>, am Nitrosomethylurethan Klobbie's<sup>3)</sup>, ferner an dem bisher noch unbekanntem Nitrosomethylbenzamid<sup>4)</sup>. Zur Darstellung geht man nach den bisherigen Erfahrungen am zweckmässigsten von dem Nitrosomethylurethan aus.

## Methylurethan.

Nach Schreiner<sup>5)</sup> durch Eintropfen der doppelmolecularen Menge käuflicher 33 procentiger Methylaminlösung in abgekühlten Chlorameiseneater dargestellt. Die nach dem Abheben des gebildeten Urethans hinterbleibende Methylaminchlorhydratlösung liefert eine zweite, ebenso grosse Portion Urethan, wenn sie mit soviel Chlorameiseneater als vorher verarbeitet wurde, und hierauf allmählich und unter Schütteln solange mit 25procentiger Natronlauge versetzt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1888.      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 253, 6.

<sup>3)</sup> In Folge eines Versehens beim Niederschreiben meiner 1. Mittheilung über Diazomethan heisst es dort auf Seite 1888 zweimal Franchimont statt Klobbie, was ich zu entschuldigen und zu corrigiren bitte.

<sup>4)</sup> Nitrosomethylbenzamid,  $\text{CH}_3\text{N} \cdot \text{NO} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ , wurde durch Uebersättigen einer ätherischen Lösung von Methylbenzamid mit salpetriger Säure und Waschen der blauen Flüssigkeit mit Wasser und Soda dargestellt. Röthlichgelbes Oel von stechendem Geruch. Siedepunkt nach Siwoloboff 196–197°. Bei dem Versuch 3–4 g unter einem Druck von 25 mm zu rectificiren fand Explosion statt, als bei 80° die Destillation begann. Zeigt alle Reactionen der Nitrosourethane von Klobbie.

Bei dem Versuch Nitrosomethylacetamid aus Methylacetamid und salpetriger Säure darzustellen wurde statt der gesuchten Verbindung das salpetersaure Methylacetamid von Franchimont, Schmp. 53°, erhalten.

<sup>5)</sup> Journ. für prakt. Chem. 21, 124.

wird, bis bleibende alkalische Reaction eingetreten ist. Weitere Behandlung nach Schreiner.

#### Nitrosomethylurethan.

Klobbie erhielt diese von ihm entdeckte Verbindung durch Behandlung des Urethans mit Nitrit und Schwefelsäure. Zur Darstellung grösserer Mengen des Körpers ist es zweckmässiger, die aus Arsenik und Salpetersäure entwickelten rothen Dämpfe unter Kühlung in das mit dem gleichen Volum Aether verdünnte reine Urethan zu leiten, bis die Flüssigkeit eine schmutziggraue Farbe angenommen hat. Dann wird mit Wasser und Soda gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eventuell im Vacuum rectificirt. Letzteres ist behufs Darstellung von Diazomethan nicht erforderlich. Beim Arbeiten mit der Nitrosoverbindung kann man wegen ihrer schon von Klobbie erwähnten Gefährlichkeit für Haut, Lungen und Augen nicht vorsichtig genug sein. Wie mir Hr. Klobbie freundlichst mittheilte, ruft die Substanz auf der Haut rothe juckende Stellen und Blasen hervor, das Einathmen ihrer süsslich riechenden Dämpfe bewirkt hartnäckigen Bronchialkatarrh, sowie schmerzhaft Entzündungen und Akkomodationsstörungen der Augen. Auch ich hatte anfänglich unter der gefährlichen Wirkung des Körpers auf Augen und Bronchien zu leiden. Da die dabei auftretenden Erscheinungen den Symptomen der Diazomethanvergiftung nicht unähnlich sind, so liegt die Vermuthung nahe, dass die Giftigkeit des Nitrosourethans auf seiner im Organismus stattfindenden Verwandlung in Diazomethan beruht.

#### Diazomethan.

In einem mit absteigenden Kühler verbundenen Kölbchen wird ein Raumtheil Nitrosourethan (mehr als 1—5 ccm wurden bisher nicht auf einmal verarbeitet) nebst einer beliebigen, ca. 30—50 ccm betragenden Menge reinen Aethers, und 1.2 Raumtheile 25procentiger methylalkoholischer Kalilösung auf dem Wasserbad erwärmt. Alsbald färbt sich die Flüssigkeit gelb und Kölbchen und Kühler füllen sich mit gelben Dämpfen, während der bald darauf übergehende Aether ebenfalls gelb gefärbt ist. Man unterbricht die Operation, wenn Destillationsrückstand und abtropfender Aether farblos sind. Das Destillat enthält in der Regel ca. 50 pCt. von der theoretisch möglichen Menge Diazomethan, in seltenen Ausnahmefällen unter noch nicht festgestellten Bedingungen auch mehr. 1 ccm Nitrosoäther liefert 0.18—0.2 g Diazoverbindung. Dieselbe lässt sich, wie früher angegeben, leicht durch Titration mit Jod bestimmen. Es ist noch nicht gelungen, die Ausbeute zu erhöhen. Indessen ist die Ursache des Fehlbetrages nicht verborgen geblieben. Im Destillationsrückstand hinterbleibt neben Alkalicarbonat ein farbloses Salz, welches

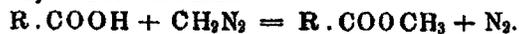
durch Wasser unter vorübergehender Gelbfärbung und Stickstoffentwicklung zerlegt wird. Das Studium desselben bot Schwierigkeiten, welche bei den Homologen des Diazomethans voraussichtlich überwunden werden können.

Die ätherische Lösung des Diazomethans ist schon bei einem Gehalt von 3—5 pCt. intensiv gelb. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verbindung ein gelbes Gas, welches sich nach einem vorläufigen Versuch durch Kälte condensiren lässt. Zu dem Zweck wurde wie oben verfahren, an Stelle von Aether aber wasserfreies Glycerin verwendet und durch das ganze System ein Wasserstoffstrom gedrückt. Die entweichenden Gase hinterliessen in einer Schneechlorcalciummischung dunkelgelbe Tröpfchen, welche aus der Kältemischung herausgenommen bei ungefähr 0° in lebhaftes Kochen geriethen.

Im Verein mit den früheren Angaben über das chemische Verhalten des Diazomethans soll durch die folgenden Beobachtungen, deren Ausarbeitung und Ausdehnung bevorsteht, der Umfang des zu erschliessenden Gebietes zum Theil abgesteckt werden.

#### Verhalten gegen Säuren.

Gegen Wasser und Säuren zeigt, wie schon früher ausgeführt, Diazomethan das typische Verhalten der fetten Diazokörper, nur finden diese Reactionen meist schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Säuren, und zwar sowohl anorganische als organische, werden in ihre Methyläther verwandelt:



Cyanwasserstoff liefert Acetonitril,



was für die Nitrilformel der freien Blausäure spricht.

#### Verhalten gegen Phenole.

Gegen Alkohol ist Diazomethan beständiger als anfänglich angenommen wurde, und eine alkoholische Diazolösung bleibt selbst in der Wärme längere Zeit gelb. Phenole werden dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger leicht in die entsprechenden Anisole verwandelt.

Phenol selbst wirkt langsam ein. Trägt man die berechnete Menge Phenol in eine verdünnte ätherische Diazolösung ein, so findet scheinbar keine Reaction statt. Lässt man, zweckmässig in gelinder Wärme, einige Zeit stehen und destillirt dann den Aether ab, so hinterbleibt eine beträchtliche Menge Anisol neben unverändertem Phenol und einem festen, noch nicht untersuchten Körper.

Pikrinsäure. Das Verhalten der Pikrinsäure gegen Diazomethan wurde untersucht — schon vor der Publication von E. Buchner<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3250.

über die übrigens analoge Einwirkung dieser Verbindung auf Diazoesäureester —, um ein möglicherweise analysierbares Pikrat des Diazomethans zu erhalten. In der That scheint ein solches zu existiren, denn beim Zusammengiessen der Componenten in ätherischer Lösung schied sich, allerdings unter gleichzeitiger nicht zu umgehender Gasentwicklung, ein gelber Niederschlag ab. Rasch abfiltrirt und gewaschen verwandelte er sich alsbald in ein blasenbildendes Harz, welches langsam krystallinisch erstarrte. Der Körper erwies sich als identisch mit Trinitroanisol, krystallisirte aus Alkohol in gelblichen Tafeln vom Schmp.  $63^{\circ}$  und konnte in grösserer Menge noch aus dem Filtrat von dem vermuthlichen Pikrat gewonnen werden.

#### Verhalten gegen Basen.

Gegen Basen verhält sich Diazomethan wie Diazoesäureester. *p*-Toluidin z. B. liefert im Reagenzrohr mit ätherischer Diazolösung behandelt Methyltoluidin, welches durch sein Nitrosamin und dessen Reactionen identificirt wurde. Auf die Entstehung von Dimethyltoluidin ist leider nicht geprüft worden.

#### Methylierung mittels Diazomethan.

Aus vorstehenden Versuchen folgt, dass wahrscheinlich die meisten Säuren, Phenole und ähnliche Verbindungen, ferner Basen, so weit sie überhaupt alkylierbar sind, durch Diazomethan in ihre Methyl-derivate verwandelt werden können. Von den gebräuchlichen Methoden der Methylierung unterscheidet sich die Reaction dadurch, dass sie in Abwesenheit dritter Körper, meist bei gewöhnlicher Temperatur — vielleicht lässt sie sich daher zu Constitutionsbestimmungen benutzen — und in der Regel quantitativ vor sich geht. Eine praktische Bedeutung als Darstellungsmethode wird sie in solchen Fällen haben, wo andere Methoden versagen oder wo es sich um Operationen im kleinsten Maassstab handelt. Als Beleg für das Gesagte mögen einstweilen folgende Beispiele angeführt werden.

Phenylhydrazonmesoxaldimethylester,  $C_6H_5NH.N:C:(COOCH_3)_2$ . R. Meyer<sup>1)</sup> hat vergebens versucht, den normalen Aethylester der Phenylhydrazonmesoxalsäure durch Behandlung ihres Silber-salzes mit Jodäthyl darzustellen; statt der verlangten Verbindung erhielt er den sauren Ester. Ohne Schwierigkeit gelingt die Darstellung des normalen Methylesters mittels Diazomethan. 1 g des sauren Methylesters der genannten Säure, — er bildet gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp.  $125^{\circ}$ , nicht  $129^{\circ}$ , wie früher einmal angegeben —, rief, in die aus 1 ccm Nitrosourethan bereitete Diazolösung eingetragen, eine lebhafte Reaction hervor. Als später der Aether abdestillirt wurde, hinterblieb eine gelbe Krystallmasse, welche sich aus Aether

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1243.

in grossen, wohlausgebildeten Prismen, aus Aetherligroin oder verdünntem Alkohol in gelben, concentrischen Nadeln abschied. Schmp. 61—62°. Sehr leicht löslich in Aether und Alkohol. Ausbeute 1 g.

Dass die Verbindung wirklich der normale Ester der Phenylhydrazonmesoxalsäure ist, folgt aus ihrer Unlöslichkeit in Soda und aus ihrer Verseifbarkeit zu dieser Säure, welche aus Alkohol umkrystallisirt in Uebereinstimmung mit E. Fischer und Elbers bei 163—164° unter Gasentwicklung schmilzt. Der Ester wird von verdünnter Natronlauge mit intensiv gelber Farbe gelöst, und durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Diese Eigenschaft steht mit der Hydrazonformel nicht in Widerspruch, weil bekanntlich auch andere notorische Hydrazone von Alkalien gelöst werden. Die Lösung der Verbindung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid nicht, durch Dichromat violett gefärbt.

**$\beta$ -Methylumbelliferonmethyläther.** Dieser Körper, welcher von Pechmann und Duisberg<sup>1)</sup> durch Erhitzen von  $\beta$ -Methylumbelliferon mit Kali und Jodmethyl erhalten worden ist, kann auf die bequemste Weise mit Diazomethan dargestellt werden. Eine Lösung von 0.9 g Umbelliferon wurde in die aus 1 ccm Nitrosourethan bereitete Diazolösung eingetragen, wodurch sofort lebhaftere Reaction und schliesslich Entfärbung der Flüssigkeit eintrat. Alsbald schieden sich weisse Krystalle ab, welche abfiltrirt, mit verdünnter Natronlauge gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Glänzende flache Nadeln, welche durch Schmp. 158° und Eigenschaften mit obigem Methyläther identificirt wurden.

Methylphtalimid wurde von Gräbe und Pictet<sup>2)</sup> durch Erhitzen von Phtalimidkalium mit Jodmethyl auf 150° dargestellt. Sehr einfach und quantitativ erhält man die Verbindung auf dem neuen Weg. 0.7 g fein gepulvertes Phtalimid wurden in die ätherische Diazolösung aus 1 ccm Nitrosourethan eingetragen und in gelinde Wärme gestellt. Nach einiger Zeit wurde der Aether abdestillirt und der feste, fast 0.8 g betragende krystallinische Rückstand, welcher an Natronlauge nichts abgab, aus Alkohol umkrystallisirt. Glänzende weisse Nadeln, Schmp. 132—133°.

#### Verhalten gegen Reductionsmittel.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam und Alkohol wird die ätherische Lösung des Diazomethans entfärbt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein zerfliesslicher Rückstand, welcher die Reactionen des Methylhydrazins zeigt: Reduction Fehling'scher Lösung bei Zimmertemperatur und Orangefärbung eines Fichtenspahnens.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2124.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 1173.

## Verhalten gegen chinoide Verbindungen.

Mit Benzochinon und ähnlichen Verbindungen reagirt, wie Dr. Loose zuerst gefunden hat, Diazomethan mit auffallender Leichtigkeit. Versetzt man die ätherische Diazolösung mit einer Auflösung von Benzochinon in demselben Lösungsmittel, so entsteht ein gelber mikrokrySTALLINISCHER, bald roth werdender Niederschlag, dessen Untersuchung an seiner Unbeständigkeit scheiterte. Eine Portion von einigen Decigrammen verwandelte sich unter dem Exsiccator nach wenigen Minuten plötzlich unter Ausstossung eines dichten stinkenden Rauches in eine bröckelige kohleartige Masse. Geeigneter zum Studium sind die Verbindungen, welche Diazomethan z. B. mit Nitrosophenol und Nitrosomethylanilin eingeht: schön krystallisirende, gut charakterisirte rothe Substanzen von saurem, resp. basischem Charakter, deren Untersuchung bevorsteht.

Im Anschluss an diese Versuche wurde, vorläufig nur im Reagenrohr, das Verhalten des Diazomethans gegen Diketone, wie Diacetyl und Benzil geprüft, welche sämmtlich dadurch angegriffen zu werden scheinen. Methylphenylpyrazolon und sein Isonitrosoderivat werden ebenfalls verändert (methylirt?). Nitrosobenzol reagirt mit grosser Lebhaftigkeit.

## Verhalten gegen ungesättigte Verbindungen.

Durch die schönen Untersuchungen von E. Buchner ist bekanntlich festgestellt worden, dass Diazoessigester sich an gewisse Kohlenstoff in der Aethylen- oder Acetylenbindung enthaltende Körper unter Bildung des Pyrazolin- resp. Pyrazolringes addirt. Ein analoges Verhalten legt Diazomethan an den Tag, und zwar wird es, wie auch sein Carbonester, am leichtesten von ungesättigten Säuren, resp. deren Estern aufgenommen, in welchen das Carboxyl den mehrfach gebundenen Kohlenstoffatomen zunächst steht. Wie Fumarester (siehe die frühere Mittheilung) so liefern schon bei gewöhnlicher Temperatur Condensationsproducte: Aconitester, Benzoyloxymethylenessigester,  $\text{CH} \cdot \text{O}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , Carbäthoxyl- $\beta$ -oxycrotonester,  $\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{O}(\text{COOC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  u. s. w. Cumarin wird nicht oder nur schwierig angegriffen; nach 24stündiger Einwirkung war es zum Theil unverändert geblieben, zum Theil in ein klebriges Harz verwandelt worden. Acetylendicarbonester liefert ein aus Alkohol in grossen glänzenden Prismen krystallisirendes Additionsproduct, Schmelzpunkt  $70-71^\circ$ , wahrscheinlich den Aether einer neuen Pyrazolorthodicarbonsäure. Dagegen schienen ohne bemerkbare Einwirkung Aethylen, Stilben, Natriumformylessigester und Natriumacetessigester, Pr-2-Methylindol, ferner Acetylen und Tolan zu sein.

Auch auf Verbindungen, welche mehrfache Kohlenstoff-Stickstoffbindung enthalten, wirkt Diazomethan ein. Phenylisocyanat liefert ein öliges Product.

Phenylsenföl dagegen eine aus Alkohol oder Aceton in silberglänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 172.5°. Nach der Analyse:

Ber. für  $C_8H_7N_3S$ .

Procente: N 23.7, S 18.1

Gef. » » 23.9, » 18.3

fand Addition statt. Das Product ist eine schwache Säure, vielleicht ein Triazolderivat:



Für die Thiophenolnatur spricht die Bildung eines Quecksilbersalzes mit alkoholischer Sublimatlösung.

Andere die Gruppe C : N enthaltende Substanzen, wie die stickstoffhaltigen Abkömmlinge des Benzaldehydes, Benzalanilin, Benzalazin u. s. w. blieben unverändert. Auch bei Benzonitril konnte keine Reaction beobachtet werden, Phenylcarbylamin ist noch zweifelhaft. Die Azogruppe zeigte sich, wie die Existenz des monomolecularen Diazomethans im Voraus vermuthen liess, indifferent, Azobenzol und Stickoxydul wurden nicht angegriffen. Stickoxyd gab, was hier erwähnt sei, geringe Mengen eines festen Reactionsproductes, welches, unlöslich in Lösungsmitteln, durch Wasser zerlegt wird und edle Metallsalze reducirt.

Bei vorstehenden Versuchen hat mich Hr. Dr. Loose auf's Eifrigste unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

#### 178. H. v. Pechmann: Ueber Benzolsulfinsäurederivate des Diazobenzols.

[Notiz aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. April.)

Kürzlich hat Hantzsch gefunden, dass bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Alkalisulfit vor dem von E. Fischer entdeckten gelben beständigen benzoldiazosulfonsauren Salz ein oranges labiles Salz von der nämlichen Zusammensetzung entsteht, welches sich alsbald in das gelbe Salz umlagert. Hantzsch betrachtet die beiden Ver-

bindungen als structuridentisch und stereoisomer. Der vielseitige Widerspruch, welchen diese Anschauung bekanntlich findet, entspringt zum Theil der nicht widerlegten Möglichkeit, dass die Verschiedenheit der beiden Salze durch die Structur der mit dem Diazobenzol verbundenen schwefligen Säure hervorgerufen wird. Zur Entscheidung der Frage verdienen daher die Verbindungen des Diazobenzols mit möglichst einfach constituirten Körpern den Vorzug, während namentlich Substanzen, welche wie Cyanwasserstoff, Cyansäure u. a. tautomer reagiren können, weniger geeignet erscheinen.

Vor mehreren Jahren hat W. Koenigs<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Diazobenzol auf Benzolsulfinsäure in essigsaurer Lösung das prächtig krystallisirende sogenannte benzolsulfinsaure Diazobenzol,  $C_6H_5N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , dargestellt, welches sowohl in seiner Structur als in seiner relativen Beständigkeit gegen Alkalien und Säuren dem benzoldiazosulfonsauren Kalium,  $C_6H_5N:N \cdot SO_3K$ , von E. Fischer gleicht. Jene Verbindung erscheint nun einerseits ebenso befähigt zur Bildung stereoisomerer Formen wie die Benzoldiazosulfonsäure, andererseits ist die Zahl der möglichen Structurformeln auf ein Minimum beschränkt, weil die Benzolsulfinsäure nur in einer Form reagiren kann. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend habe ich die Versuche von Koenigs unter wechselnden Bedingungen unter besonderer Rücksichtnahme auf die Bildung einer isomeren Verbindung wiederholt. Das Auftreten einer solchen würde, wenn man von der neuerdings von Bamberger<sup>2)</sup> wieder aufgegriffenen Blomstrand-Strecker-Erlenmeyer'schen Diazobenzolformel absieht, die Existenz stereoisomerer Diazoverbindungen höchst wahrscheinlich machen.

Bei der Ausführung des Versuches ergab sich zunächst, dass, wie übrigens vorauszusehen, Benzolsulfinsäure im Gegensatz zur schwefligen Säure in einer Lösung, welche freies Alkali enthält, mit Diazobenzol nicht kuppelt. Dagegen tritt Vereinigung ein sowohl in stark mineral-saurer als in überschüssiges Alkalicarbonat enthaltender Lösung. Unter keinen Bedingungen wurde aber die Bildung einer anderen als der von Koenigs entdeckten Verbindung wahrgenommen.

Da die Festigkeitsverhältnisse aromatischer Substanzen durch eine in der Parastellung befindliche Nitrogruppe begünstigt werden, schien trotz jenes negativen Resultates die Existenz des

Benzolsulfo-*p*-nitrodiazobenzols,  $NO_2 \cdot C_6H_4N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , in zwei isomeren Formen nicht ausgeschlossen. Der Versuch bestätigte aber diese Voraussetzung nicht. Die Vereinigung der Componenten verläuft am glattesten in essigsaurer Lösung, etwas langsamer in stark salzsaurer und in überschüssiges Alkalicarbonat enthaltender Lösung und führt unter allen Bedingungen zu dem nämlichen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1532.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 444.

Product, einem gelbrothen Niederschlag, welcher aus kaltem Chloroform beim Verdunsten oder aus der heissgesättigten Lösung in demselben Lösungsmittel in granatrothen, zu Büscheln vereinigten Prismen krystallisirt. Schmelzpunkt  $136^{\circ}$ , wobei in der Regel Verpuffung eintritt. Die Schwefel- und die 1. Stickstoffbestimmung wurden mit einem in salzsaurer, die 2. Stickstoffbestimmung einem in Gegenwart von überschüssigem Alkalicarbonat dargestellten Präparat ausgeführt.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_9N_3SO_4$ .

Procente: N 14.4, S 11.0.

Gef. » » 14.3, 14.4, » 11.0.

Schwer löslich in organischen Solventien. Die Lösung in kaltem Chloroform erstarrt, mit überschüssigem Brom versetzt, im Laufe von 24 Stunden zu den rothen Nadeln des *p*-Nitrodiazobenzolperbromides, welches an der Luft ohne Veränderung der Form unter Bromabgabe in gelbes Diazobromid übergeht.

Charakteristisch ist folgende Reaction: Erhitzt man das Sulfo-derivat mit alkoholischem Kali, so entsteht eine grüne Lösung, aus welcher sich schon beim Kochen ein Kalisalz in rothen Prismen abscheidet.

Die vorstehenden Versuche sprechen nicht für die Hantzsch'sche Hypothese von der Raumisomerie der beiden benzoldiazosulfonsauren Salze.

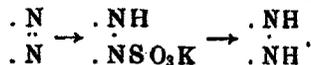
Hrn. Dr. A. Loose habe ich für seine Unterstützung bei der Ausführung vorstehender Versuche bestens zu danken.

#### 179. H. v. Pechmann: Ueber das Verhalten aromatischer Diazoverbindungen gegen schwefligsaure Alkalien.

[Aus dem chemischen Laborat. d. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 4. April.)

Einige am Diazomethan gemachte Beobachtungen, worüber später berichtet wird, erweckten die Vermuthung, dass die Diazogruppe ebenso wie nach Spiegel <sup>1)</sup> die Azogruppe die Fähigkeit besitzt, mit schwefligsauren Alkalien Additionsproducte einzugehen, welche beim Kochen mit Säuren in Schwefelsäure und ein Hydrazin zerfallen:



Dahin zielende sowohl in der aromatischen als in der Fettreihe — in dieser vorläufig nur im Reagensglas — angestellte Versuche

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1479.

haben diese Vermuthung bestätigt. Ueber das Verhalten des Diazobenzols und der *p*-Diazobenzolsulfosäure soll in den nachfolgenden Zeilen berichtet werden.

Trägt man Diazobenzol in eine kühl gehaltene Lösung von schwefligsaurem Kalium ein, welche soviel überschüssiges Kaliumcarbonat enthält, dass die Reaction alkalisch bleibt, so erhält man als Endproduct bekanntlich das gelbe benzoldiazosulfonsaure Kalium von E. Fischer, welches durch neutrales oder alkalisches Sulfit bei gewöhnlicher Temperatur nicht weiter verändert wird. In der Wärme tritt dagegen eine Reaction ein. Als eine heiss gesättigte Lösung des gelben Sulfosalzes mit der molecularen Menge Potasche-Sulfit <sup>1)</sup> gekocht wurde, bis nach mehreren Stunden beim Erkalten nichts mehr auskrystallisirte, fiel aus der filtrirten Flüssigkeit auf Zusatz von überschüssiger Essigsäure und Alkohol ein farbloses Alkalisalz aus, welches wider Erwarten nicht das erwartete Additionsproduct sondern das normale Kaliumsalz einer im Kern sulfonirten Phenylhydrazidosulfonsäure, nämlich der Sulfanilsäure-hydrazo-sulfonsäure,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} SO_3K \\ \text{<} NH \end{smallmatrix} . NHSO_3K$ , war. Diese Formel ist dadurch bewiesen, dass das Salz durch kochende Säuren in Schwefelsäure und Sulfanilsäurehydrazin, d. i. die bekannte Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} SO_3H \\ \text{<} NH \end{smallmatrix} . NH_2$ , von Strecker und Römer zerlegt wird. Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd geht sie in das gelbe, prächtig krystallisirende um zwei Wasserstoffatome ärmere Kaliumsalz der Sulfanilsäure-diazo-sulfonsäure,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} SO_3K \\ \text{<} N : NSO_3K \end{smallmatrix}$ , über, welches unter Einhaltung der später angegebenen Bedingungen auch aus *p*-Diazobenzolsulfonsäure und Potasche-Sulfit mit grösster Leichtigkeit erhalten werden kann.

Die unerwartete Entstehung einer kernsubstituirtten Sulfonsäure aus Benzoldiazosulfonsäure und Alkalisulfit ist am einfachsten durch die Annahme zu erklären, dass in dem zunächst entstehenden Additionsproduct aus der Diazosulfonsäure und Sulfit die Sulfogruppe aus der Seitenkette in den Kern wandert:



Von diesem Gesichtspunkt aus bildet der Vorgang nur ein weiteres Beispiel der zuerst von A. W. Hofmann und Martius, später noch häufiger beobachteten Erscheinung, dass Substituenten der Amidogruppe unter Umständen ihren Platz mit einem Wasserstoffatome des Benzolkerns auszuwechseln vermögen. Abnorm ist die Reaction in-

<sup>1)</sup> Ich verstehe darunter eine durch festes Kaliumcarbonat neutralisirte, aus Kalilauge 1:5 dargestellte Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium.

sofern, als sie in alkalischer Lösung stattfindet. Sie legt den Gedanken nahe, dass die Sulfurierung aromatischer Basen ähnlich verläuft, indem die Sulfogruppe zuerst in die Seitenkette tritt und dann in den Kern wandert.

Nachdem das gesuchte Additionsproduct einer Diazoverbindung mit Sulfit im vorstehenden Falle nicht gefasst werden konnte, ist der Versuch mit einer parasubstituirten Diazoverbindung, in welcher die Wanderung der Sulfogruppe möglicherweise erschwert ist, wiederholt worden und zwar mit dem günstigsten Erfolg.

Das Verhalten der diazotirten Sulfanilsäure gegen schweflige-saure Alkalien ist schon von Strecker und Römer<sup>1)</sup> untersucht worden. Sie stellten fest, dass die Lösung der Diazoverbindung in saurem schwefligsaurem Alkali beim Kochen mit Salzsäure Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure liefert. Von den zwei dabei auftretenden Zwischenproducten entging das erste ihrer Beobachtung, weil sie in saurer Lösung arbeiteten, während sie das zweite wegen seiner Löslichkeit nicht fassen konnten. Zuerst entsteht dabei nämlich das gelbe, verhältnissmässig schwer lösliche Kaliumsalz der Sulfanilsäurediazosulfonsäure,  $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3K \\ N:N \end{matrix} . SO_3K$ , identisch mit dem oben erwähnten Oxydationsproduct des sulfanilsäure-hydrazosulfonsauren Kaliums,  $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3K \\ NH \end{matrix} . NHSO_3K$ . Das Diazosalz addirt dann unmittelbar Sulfit unter Bildung des farblosen Salzes einer Trisulfonsäure, der Sulfanilsäure-hydrazo-disulfonsäure  $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3K \\ NSO_3K \end{matrix} . NHSO_3K$ . Diese Formel ist durch die Spaltung des Salzes in 2 Mol. Schwefelsäure und die Strecker-Römer'sche Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure beim Kochen mit Säure bewiesen. Die Anlagerung von Sulfit an das Diazosalz erfolgt so auffallend leicht, dass man letzteres nur erhält, wenn man *p*-Diazobenzolsulfosäure mit der eben nöthigen Menge Potaschesulfit übergiesst, während bei umgekehrtem Verfahren, d. h. durch Eintragen der Diazoverbindung in die Sulfitlösung, direct das Hydrazinderivat entsteht — ein Verhalten, welches wegen der relativen Beständigkeit der im Kern nicht sulfirten Benzoldiazosulfonsäure gegen Sulfit immerhin auffallend ist. Von den bekannten Benzolhydrazosulfonsäuren unterscheidet sich die neue Hydrazodisulfonsäure durch ihr Verhalten gegen Fehling'sche Lösung, indem erstere schon bei gewöhnlicher Temperatur, letztere selbst nicht beim Kochen, sondern erst nach vorherigem Erwärmen mit Mineralsäuren reducirend wirkt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 4, 785.

Wird das sulfanilsäurehydrazodisulfonsaure Salz mit etwas Kaliumsulfid gekocht, so gewinnt die Lösung bald die Eigenschaft, Fehling'sche Lösung zu reduciren. Als nach längerem Kochen mit Salzsäure zerlegt wurde, konnte neben Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure eine leicht lösliche, in schönen Prismen krystallisirende, Fehling'sche Lösung reducirende Säure isolirt werden — wahrscheinlich eine durch Wanderung der Sulfogruppe entstandene kerndisulfonirte Hydrazindisulfonsäure. Die Reaction wurde zwar nur im Kleinen ausgeführt, doch folgt daraus, dass auch bei besetzter Parastellung Wanderung der Sulfogruppe in den Benzolkern, wahrscheinlich an die Orthostelle, stattfinden kann.

Durch einen Versuch im Reagenzrohr wurde ferner das Verhalten der *m*-Diazobenzolsulfonsäure gegen Sulfid festgestellt. Zunächst entsteht dabei eine gelbe Lösung, aus welcher das darin enthaltene Diazosalz,  $1.3\text{-C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{SO}_3\text{K} \\ \text{N}:\text{NSO}_3\text{K} \end{matrix}$ , wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht ohne Weiteres isolirt werden kann. Mit überschüssigem Sulfid erhält man ein farbloses Sulfosalz, aus dessen indifferentem Verhalten gegen Fehling'sche Lösung folgt, dass Addition von Sulfid stattgefunden hat. Längere Zeit für sich gekocht und dann mit Salzsäure gespalten, entsteht eine äusserst leicht lösliche, in feinen Nadelchen krystallisirende, von der Limpricht'schen Phenylhydrazin-*m*-sulfonsäure<sup>1)</sup> verschiedene Säure, in welcher demnach höchst wahrscheinlich eine durch Wanderung der Sulfogruppe in den Kern entstandene Disulfonsäure vorliegt.

#### *Experimentelles.*

#### Sulfanilsäure-hydrazo-sulfonsaures Kalium, $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{K}.\text{NH}.\text{NH}.\text{SO}_3\text{K}.$

Benzoldiazosulfonsaures Kalium, aus 46 g Anilin dargestellt und ein Mal aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wurde in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und mit der äquimolecularen Menge Potaschesulfid 10 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wird filtrirt — als Nebenproduct entsteht etwas Diphenyl, Schmp. 69—70° —, mit Eisessig angesäuert und bei 30—40° mit Alkohol bis zur Trübung versetzt. Das nach einiger Zeit auskrystallisirende farblose Salz wird zur Reinigung nochmals aus seiner essigsauer gemachten Lösung in warmem Wasser durch Alkohol gefällt, für die Analyse war diese Behandlung zu wiederholen, bis die Krystalle weder auf schweflige noch auf Schwefelsäure reagirten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 3409.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4K_2N_2S_2O_6$ .

Procente: K 22.7, S 18.6.

Gef. » » 22.1, » 18.2<sup>1)</sup>.

Farblose Nadeln, äusserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte. Durch Quecksilberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Diazosalz oxydirt. — Die freie Säure, welche ebenfalls sehr leicht löslich ist, wurde nicht dargestellt. Wird das Salz mit starker Salzsäure erhitzt, so erstarrt die Lösung zu einem Brei von Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure, welche durch ihre Reactionen identificirt wurde. Krystallisirt aus Wasser in glänzenden Nadeln mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4SO_3H.NH.NH_2 + \frac{1}{2}H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  4.7.

Gef. » » 4.7.

Sulfanilsäure-diazo-sulfonsaures Kalium,  
 $C_6H_4SO_3K.N:N.SO_3K$ .

Wird auf zwei Wegen erhalten: 1. Aus der Hydrazosäure durch Oxydation. Digerirt man die Lösung des vorstehenden Salzes mit gelbem Quecksilberoxyd, so lange dieses verändert wird und concentrirt das Filtrat auf dem Wasserbade, so erstarrt es zu einem aus gelben Nadeln bestehenden Krystallkuchen. Wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4K_2N_2S_2O_6$ .

Procente: S 18.7.

Gef. » » 18.4.

2. Aus *p*-Diazobenzolsulfosäure und Sulfid. Die Diazoverbindung wird mit wenig Wasser zum Brei angeschlemmt und unter Kühlung portionsweise mit Potaschesulfid versetzt, bis eben Alles in Lösung gegangen ist. Die dunkelgelbe Flüssigkeit erstarrt nach einiger Zeit zu einem Brei gelber Plättchen, welche aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4K_2N_2S_2O_6$ .

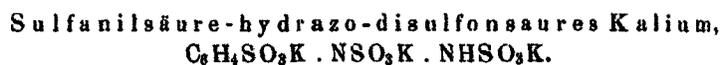
Procente: S 18.7.

Gef. » » 18.4, 18.8.

Sehr leicht löslich in heissem, weniger in kaltem Wasser. Krystallisirt in prächtigen Prismen oder Nadeln. Die freie Säure wurde nicht dargestellt. Sie ist eine sehr starke Säure, denn das Kalisalz

<sup>1)</sup> Die Schwefelbestimmung dieser und ähnlicher Substanzen wird zweckmässig nach einem schon von Liebig angegebenen Verfahren durch Schmelzen mit gepulvertem Aetzkali und etwas Salpeter im Silbertiegel und Fällen der salzsauren Lösung mit Chlorbaryum ausgeführt. Die alte Methode scheint mir in diesem Falle vor der Natriumsuperoxydmethode von Edinger, diese Berichte 28, 427, den Vorzug zu verdienen.

kann aus 20 procentiger Salzsäure ohne Veränderung umkrystallisirt werden; die zweite der oben angeführten Analysen bezieht sich auf ein solches Präparat. Durch Zinkstaub und Essigsäure findet Reduction zu der vorher beschriebenen Hydrazidosäure statt. Neutrale oder alkalische Sulfitlösung verwandeln die Diazoverbindung in



Trägt man das gelbe Diazosalz in Kaliumsulfidlösung ein, so geht es unmittelbar unter Entfärbung in Lösung. Am bequemsten stellt man das Salz dar, indem man Diazobenzolsulfosäure in überschüssiges Potaschesulfit einträgt, worin sie sich unter vorübergehender Gelbfärbung auflöst. Die entstandene Lösung muss fast farblos sein, sonst fehlt es an Sulfit. Auf Zusatz von Essigsäure und Alkohol krystallisirt ein farbloses Salz aus, welches zur Reinigung aus seiner Lösung in lauwarmem Wasser durch Alkohol wieder abgeschieden wird. Das für die Analyse verwandte Präparat war frei von schwefliger und Schwefelsäure und verhielt sich indifferent gegen Fehling'sche Lösung. Glasglänzende Prismen oder Nadeln, an der Luft beständig, über Schwefelsäure verwittornd. Bei 110° treten 3 Mol. Krystallwasser aus.

Lufttrocknes Salz. Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_9, 3\text{H}_2\text{O}$ .

Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  10.5, S 18.6.

Gef. » » 9.8, » 18.6.

Bei 110° getrocknetes Salz. Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_9$ .

Procente: S 20.8.

Gef. » » 20.9.

Aeusserst leicht löslich in Wasser, daraus allmählich in farblosen Prismen krystallisirend. Fehling'sche Lösung wird beim Kochen grün gefärbt ohne Abscheidung von Oxydul. Beim Erhitzen mit Salzsäure werden  $\frac{2}{3}$  des Schwefels als Schwefelsäure abgespalten.

Als  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgespaltenes S: Ber. Procente: 13.8.

Gef. » 13.2.

Das andere Spaltungsproduct ist Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure. Glänzende Nadeln aus Wasser, mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ .

Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  4.7.

Gef. » » 4.7.

Beim anhaltenden Kochen der mit etwas Potasche versetzten Lösung findet Umlagerung statt. Das Reactionsproduct liefert durch Zerlegung mit Salzsäure eine prismatische leicht lösliche Säure, welche die Reactionen einer kernsubstituirt, noch nicht näher identificirten Phenylhydrazinsulfonsäure, wahrscheinlich einer Disulfonsäure, zeigt.

Hrn. Dr. A. Loose habe ich für seine wirksame Unterstützung bei der Ausführung vorstehender Versuche bestens zu danken.

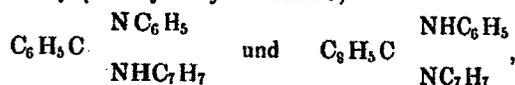
180. H. v. Pechmann: Ueber gemischte Amidine  
und Tautomerie.

[Aus dem chem. Laborat. d. k. Akademie der Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 4. April.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> wurde mitgeteilt, dass gemischte Phenyl-  
tolylformazyle<sup>2)</sup>:

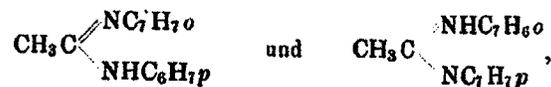


welche sich durch die relative Stellung der aromatischen Substituenten unterscheiden und nach Entstehung und Formeln verschieden sein sollten, vollkommen identische physikalische und chemische Eigenschaften besitzen. Ich habe damals daran erinnert, dass bei den gemischten Diazoamidoverbindungen, welche mit den Formazyl-derivaten eine gewisse Analogie in der Structur besitzen, eine ähnliche Erscheinung schon längst bekannt ist, und hinzugefügt, dass gewisse gemischte Amidine ebenfalls kaum Verschiedenheiten in ihren Eigenschaften erkennen lassen. Bezüglich der damals<sup>3)</sup> beschriebenen Benzenylphenyltolylamidine,



ist zu bemerken, dass, wie auch W. Marckwald laut gefälliger Privatmittheilung beobachtet hat, die nach meiner früheren Angabe differirenden Schmelzpunkte fast zusammengehen, wenn statt aus verdünntem Alkohol oder Benzol aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. Entgegen der damaligen Annahme lassen sich demnach auch die beiden gemischten Amidine, welche nach ihren Formeln verschieden sein sollten, durch ihre Merkmale nicht unterscheiden. Die Zahl bisher bekannter Analogiefälle ist, wie ich nachträglich hinzufüge, damit noch nicht erschöpft, wie aus folgenden, mir eben gegenwärtigen Beispielen aus der Amidin-Gruppe hervorgeht.

Die von Wallach beschriebenen Aethenyl-*op*-ditolylamidine,



für welche er zuerst<sup>4)</sup> übereinstimmende, später<sup>5)</sup> um 2—3° differirende Schmelzpunkte angiebt, sind wahrscheinlich identisch. W. Marck-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1679, 1693.

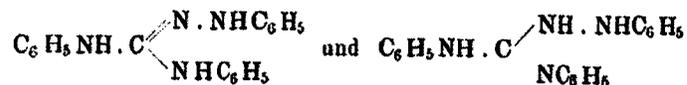
<sup>2)</sup> R = H, COOH, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N:N.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1699.

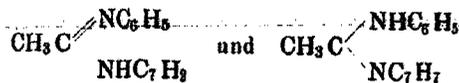
<sup>4)</sup> Ann d. Chem. 124, 209.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 16, 148.

wald und P. Wolff<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass es nur ein Diphenyl-anilguanidin giebt, während die Formeln

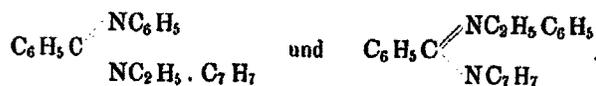


zwei Isomere voraussehen lassen. Ferner hat nach einer Privatmittheilung Marckwald bewiesen, dass die Angaben von Huhn<sup>2)</sup> über die Existenz isomerer gemischter Phenyltolylguanidine unzutreffend sind. Endlich wird im experimentellen Theil dieser Mittheilung ein gemischtes, schon von Wallach erhaltenes Aethylidenphenyltolylamidin besprochen und nachgewiesen, dass es ebenfalls nur in einer Form existirt, während die Formeln



wiederum zwei Isomere verlangen.

In der oben citirten Mittheilung über Formazylverbindungen wurde auch gezeigt, dass jede der beiden nach Entstehung und Formel verschiedenen, nach Merkmalen aber identischen Verbindungen zwei verschiedene Acetylderivate liefert, welche durch Verseifung wieder in die ursprünglichen identischen Substanzen übergehen. Aehnliche Erscheinungen treten, wie im experimentellen Theil bewiesen wird, bei Amidinen auf. Die Identität der schon erwähnten, nach beiden Formeln zusammengesetzten Benzenylamidine verschwindet, wenn der Imidwasserstoff substituirt wird. Der Nachweis dafür wurde mittels der Aethylderivate geliefert, da die Acetyl- und Benzoylverbindungen weniger geeignet waren. Das nur in einer Form existirende Benzenylphenyltolylamidin liefert zwei isomere Aethylderivate von der Zusammensetzung:



Der Versuch endlich, diese Reaction bei einer Diazoamidoverbindung zu verwirklichen, führte zu einem weniger entscheidenden Resultat, indem nur je ein Acetyl- und Benzoylderivat isolirt wurde. Trotzdem machen die Nebenproducte es sehr wahrscheinlich, dass bei der Acylierung der gemischten Diazoamidverbindungen dieselben Vorgänge wie bei den Amidinen u. s. w. stattfinden.

Von der Discussion der Resultate seien die experimentellen Beobachtungen mitgetheilt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3116.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 2404—2412.

*Benzylphenyl-p-tolylamidin.*

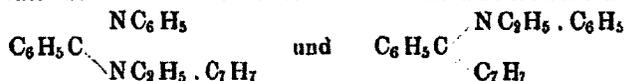
Dieses schon früher<sup>1)</sup> beschriebene Amidin, welchem nach seiner Entstehung die beiden oben angeführten Formeln zukommen können, schmolz aus absolutem Alkohol umkrystallisirt bei 132°, wenn es aus Benzanilid und Toluidin, bei 133°, wenn es aus Benztoluid und Anilin dargestellt war. Nach längerer Zeit nochmals aus Benzol oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt, differirten die Schmelzpunkte wieder um 2—3°. Trotzdem ist an der Uebereinstimmung der physikalischen Merkmale der beiden Präparate kaum zu zweifeln, weil sie — wie mir Hr. Marckwald gefälligst mittheilte — auch krystallographisch identisch sind. Ferner besitzen Chlorid und Pikrat übereinstimmende Schmelzpunkte.

*Benzoylderivate.*

Da die Acetyl-derivate keine Neigung zum Krystallisiren zeigten, wurden die Benzoylverbindungen durch Behandlung der Base in ätherischer Lösung mit Benzoylchlorid dargestellt. Die auf beiden Wegen erhaltenen Basen verhielten sich vollkommen gleich und lieferten ein Gemenge zweier Benzoylderivate, welche aus Alkohol — die eine in Prismen, die andere in Nadeln — krystallisiren und so wahrscheinlich zu trennen sind. Die Weiterführung der Untersuchung war überflüssig, weil das Studium der Alkylderivate mittlerweile das gewünschte Resultat ergeben hatte. Es können daher die beiden Benzoylverbindungen nicht näher beschrieben werden. Durch Umkrystallisiren aus Chloroformäther wurden gelbstichige Prismen vom Schmp. 142° erhalten, welche fast rein waren. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, schwer in Aether, Alkohol. Ob sie einen benzoylirten Anilin- oder Toluidinrest enthalten, wird durch Spalten mit Säuren festgestellt werden können.

*Aethyl-derivate.*

Um die bei der Aethylirung des Amidins voraussichtlich gleichzeitig entstehenden und vielleicht schwer trennbaren zwei tertiären Basen



vorher kennen zu lernen, wurden dieselben zuerst aus Benzanilid und Aethyltoluidin, resp. aus Benztoluid und Methylanilin dargestellt.

Benzyläthyl-*p*-tolylamid phenylimidin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{NC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ , 10 g scharfgetrocknetes Benzanilid und 11 g Phosphor-pentachlorid werden auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erhitzt und das Phosphoroxychlorid im Vacuum abdestillirt. Die eventuell filtrirte Lösung des Rückstandes in Ligroïn

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1699.

wird mit 13 g Monoäthyl-*p*-toluidin versetzt und  $\frac{1}{9}$  Stunde erwärmt. Dann wird abdestillirt und das erstarrende Reactionsproduct mit viel heisser verdünnter Salzsäure (1— $\frac{1}{2}$  L) ausgelaugt. Aus dem erkalteten Filtrat wird durch eine conc. Lösung von 25—30 g Jodkalium das Jodid der neuen Base als bald fest werdendes Harz gefällt. Zur Reinigung wird es aus seiner Lösung in wenig warmem Alkohol durch Aether in Form glänzender, leicht gelbstichig werdender Nadeln abgeschieden. Schmp. 226°. Ausbeute 12 g. Charakteristisch für das Salz ist, dass es in Wasser fast unlöslich, dagegen sehr leicht in Alkohol löslich ist.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{22}N_2$ , HJ.

Procente: J 28.7.

Gef. » » 28.7.

Die Base, durch Versetzen der alkoholischen Jodidlösung mit alkoholischem Kali gewonnen, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sechseitigen Plättchen, aus Aether oder besser aus kochendem Ligroin in grösseren, flachen, sechseitigen Prismen. Schmp. 102°.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{22}N_2$ .

Procente: N 8.9.

Gef. » » 8.9.

Benzenyläthylphenylamid-*p*-tolylimidin,  $C_6H_5C:NC_7H_7N C_2H_5.C_6H_5$ . Aus 10 g Benztoluid, 10 g Chlorphosphor und 12 g Monoäthylanilin wie das Isomere dargestellt und als Jodid — Ausbeute 12 g — isolirt. Das Jodid ist dem der isomeren Base ausserordentlich ähnlich, Schmelzpunkt ebenfalls 226°.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{22}N_2$ , HJ.

Procente: J 28.7.

Gef. » » 28.5.

Die Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Aether oder heissem Ligroin in farblosen Prismen. Schmp. 117°. Der Isomeren sonst sehr ähnlich, in Ligroin etwas schwerer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{22}N_2$ .

Procente: N 8.9.

Gef. » » 9.1.

Aethylirung des Benzenylphenyltolylamidins. Je 5 g des auf beiden Wegen dargestellten Amidins wurden mit 25 g Jodäthyl, welches gleichzeitig als Lösungsmittel dienen sollte, eingeschmolzen und 8—10 Stunden im Dampfbad erhitzt. Das feste Reactionsproduct, durch Erwärmen vom überschüssigen Jodäthyl befreit, wurde in heissem Alkohol aufgenommen und mit Aether versetzt. In beiden Fällen schied sich ein nadelförmiges, scheinbar homogenes Jodid aus (6 g), dessen Schmelzpunkt zwischen 220 und 230° schwankte. In alkoholischer Lösung mit Kali behandelt lieferten die Jodide bei 86° schmelzende Basen, welche nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin unter dem Mikroskop leicht die charakteristischen Formen

der beiden vorher beschriebenen äthylirten Basen nebeneinander erkennen liessen. Das Gemenge gab stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{22}N_2$ .

Procente: N 8.9.

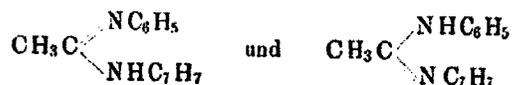
Gef. » » 8.9.

Eine aus annähernd gleichen Antheilen bestehende Mischung der bei  $102^\circ$  und  $117^\circ$  schmelzenden Basen zeigte ebenfalls den Schmp.  $86^\circ$ .

Aus diesen Beobachtungen folgt zur Genüge, dass bei der Aethy-  
lirung der reinen Amidinbase die beiden möglichen Alkylderivate in  
ungefähr gleichen Mengen gleichzeitig entstehen, so dass von deren  
Trennung Umgang genommen werden konnte.

*Aethenylphenyl-p-tolylamidin.*

Lässt man entweder Thiacetanilid auf salzsaures *p*-Toluidin oder  
*p*-Thiacetofuid auf salzsaures Anilin einwirken, so erhält man das  
nämliche Aethenylphenyltolylamidin, neben etwas Diphenyl-, resp.  
Ditolylamidin<sup>1)</sup>. Es geht daraus hervor, dass nur ein Aethenyl-  
phenyltolylamidin existirt, denn sonst hätten zwei isomere Basen mit  
den Formeln:



entstehen müssen. Die Verbindung ist schon von Wallach<sup>2)</sup> aus  
Acetanilid, Chlorphosphor und Toluidin dargestellt worden.

Die Thiamide wurden nach der Vorschrift von Jacobsen<sup>3)</sup>  
gewonnen. 162 g Acetanilid und 100 g Phosphorpentasulfid lieferten  
82 g reines Thiacetanilid, d. i. 50 pCt. der Theorie. 180 g *p*-Acet-  
toluid und 100 g Schwefelphosphor gaben 60 Thiotoluid, d. i. 30 pCt.  
der Theorie.

Darstellung des Amidins. 1. 80 g reines Thiacetanilid und  
76 g salzsaures *p*-Toluidin wurden unter Umrühren im Oelbad auf  
 $120-130^\circ$  erhitzt, bis nach ca. 9 Stunden eine Probe der Schmelze  
kein oder nur wenig Thiamid an Natronlauge abgab. Die Schmelze  
wird dreimal mit Wasser ausgekocht und aus dem Filtrat die Base  
durch Soda gefällt. Gewicht 74 g. Die Rohbase wird zur Reinigung  
zuerst zweimal aus ihrer alkoholischen Lösung durch viel Wasser  
ausgespritzt und dann durch Umkrystallisiren aus Aether-Ligroin in  
einen zuerst ausfallenden schwerer löslichen Theil, welcher ungefähr  
zwischen  $88$  und  $93^\circ$  schmilzt, und eine bei  $81-83^\circ$  schmelzende,  
etwas leichter lösliche Portion geschieden. Letztere dient zur Ge-  
winnung der reinen Base, ersterer kann durch wiederholtes Umkry-

<sup>1)</sup> Vielleicht ist es zweckmässiger, unter Zusatz von Bleioxyd in alkoho-  
lischer Lösung zu operiren.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 214, 204, 207.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 1071.

stallisiren aus Aether-Ligroin zum Theil in das gemischte und das Diphenylamidin, Schmp. 133°, zerlegt werden. Ausbeute 40 g reines gemischtes Amidin.

2. Nach demselben Verfahren lieferten 60 g reines *p*-Thiacetoluid und 46 g salzsaures Anilin bei 140° verschmolzen 52 g Rohbase, welche wie vorstehend beschrieben weiter verarbeitet wurde.

Das Aethenylphenyltolylamidin scheidet sich aus der Lösung in Aether-Ligroin in derben vierkantigen Säulen, bei sehr langsamer Krystallisation manchmal in viereckigen Tafeln ab, welche constant bei 82—83° schmelzen. Durch geringfügige Mengen anderer Amidine verunreinigt, fällt der Schmelzpunkt um mehrere Grade; möglicherweise hatte Wallach, dessen Base bei 76° schmolz, ein solches Präparat in Händen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}N_2$ .

Procente: C 80.4, H 7.1, N 12.5,

Gef. » » 80.0, » 7.2, » 12.4, 12.5.

Pikrat. Gelbe Nadeln, welche bei 146° und bei 147° schmolzen.

#### Benzoylderivate.

Lässt man zu der ätherischen Lösung des Amidins die berechnete Menge Benzoylchlorid tropfen, so fällt ein über Nacht krystallisirendes Harz aus — ein Gemenge der salzsauren Base und ihrer Benzoylverbindung. Nachdem durch warmes Wasser das salzsaure Salz entfernt ist, wird aus Aether-Ligroin oder Chloroform-Ligroin, nachher aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so kugelige, aus Nadelchen bestehende Aggregate vom Schmp. 96—97°. Zweifellos bestehen sie aus einem Gemenge der beiden möglichen, isomeren Benzoylverbindungen, denn bei der Spaltung durch 15 Minuten lauges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure waren sowohl Benzanilid als Benzotoluid entstanden. Die Analyse des Gemenges gab das erwartete Resultat:

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{20}N_2O$ .

Procente: N 8.5.

Gef. » » 8.6.

#### Diazoamidobenzotoluol.

Bei der Analogie der gemischten Amidine und Formazylverbindungen mit den gemischten Diazoamidokörpern ist zu erwarten, dass diese durch Vertretung des Imidwasserstoffes durch Säureradicale ebenfalls zwei stellungsisomere Substitutionsproducte liefern. Obwohl nun aus Diazoamidobenzotoluol weder durch Acetyliren noch durch Benzoyliren mehr als ein Säurederivat gewonnen werden konnte, so sprechen doch andere Anzeichen dafür, dass thatsächlich zwei Isomere entstehen.

Benzoldiazo-*p*-acettoluid,  $C_6H_5N:N.N.COCH_3.C_7H_7$ .

Diazoamidobenzoltoluol — sowohl aus Diazobenzol und Toluidin, als aus Diazotoluol und Anilin dargestellt — lieferte, nach der Heusler'schen<sup>1)</sup> Methode acetyliert, nur obige Acetylverbindung. Aus 70 g Diazoamidoverbindung, in 115 g Aether und 33 g Essigsäureanhydrid, waren nach 10tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nur 10 g Acetylverbindung auskrystallisiert. Durch Modification der Versuchsbedingungen konnte die unbefriedigende Ausbeute nicht verbessert werden. Auch aus den Mutterlaugen waren erhebliche Mengen nicht mehr zu gewinnen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein dunkler Syrup, aus welchem neben Acettoluid auch Acetanilid zu isoliren war — wohl ein Anzeichen dafür, dass auch das vergebens gesuchte isomere Acetylderivat entstanden war.

Farblöse Prismen aus Aether. Schmp. 140°. In den organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}N_3O$ .

Procente: N 16.6.

Gef. » » 16.6.

Die Verbindung ist kein Gemenge isomerer Acetylderivate, weil sie bei der Spaltung durch Säuren oder nach Heusler durch kochenden Alkohol nur Acettoluid, Schmp. 147°, liefert. Die Abwesenheit von Acetanilid folgt aus dem Verhalten der Lösung in concentrirter Schwefelsäure gegen festes Dichromat (Tafel), wodurch keine Farbenreaction hervorgerufen wurde. — Durch Erwärmen mit alkoholischem Kali tritt sofort Verseifung zu Diazoamidobenzoltoluol ein, welches aus Ligroin umkrystallisiert bei 89° schmilzt. Ich habe diesen Schmelzpunkt schon häufiger beobachtet, während Noeltling und Binder 85° angeben.

Benzoldiazo-*p*-benztoluid,  $C_6H_5N:N.N.COC_6H_5.C_7H_7$ .

Die Benzoylirung wurde nach dem auch von Beckh und Tafel<sup>2)</sup> erprobten Verfahren ausgeführt. Der Diazoamidokörper wurde in der zehnfachen Menge Aether mit überschüssigem Natriumdraht zuerst kalt, dann warm digerirt. Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung wurde vom Metall abgegossen und mit Benzoylchlorid versetzt bis die dunkelrothe Lösung eben in Gelb umschlug. Aus dem Filtrat vom Kochsalz krystallisiert nach dem Einstellen in eine Kältemischung obige Benzoylverbindung als weisse Krystallmasse aus, welche aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert wird. Ausbeute gut. Farblose Nadelchen, Schmp. 124—125°. In den meisten Solventien schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{17}N_3O$ .

Procente: N 13.3.

Gef. » » 13.2, 13.1.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 4157.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2315.

Die 1. Analyse bezieht sich auf ein aus Diazobenzol und Toluidin, die 2. auf ein aus Diazotoluol und Anilin dargestelltes Präparat. Die in der Ueberschrift angegebene Formel folgt aus der Spaltung der Verbindung in Diazobenzol und Benztoluid, Schmp. 156°. Die Abwesenheit von Benzanilid ist durch das Ausbleiben der Tafel'schen Reaction bewiesen.

Trotz allen Suchens konnte das isomere Benzoylderivat  $C_7H_7N : N.N.CO.C_6H_5.C_6H_5$  nicht aufgefunden werden. Seine gleichzeitige Entstehung wird aber dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, dass aus den Mutterlaugen neben Benztoluid auch nicht unerhebliche Mengen Benzanilid (Schmp. 158° und intensive Tafel'sche Reaction) isolirt werden konnten.

Vorstehende Beobachtungen lassen sich in dem Satz zusammenfassen, dass Verbindungs-paare vom allgemeinen Typus

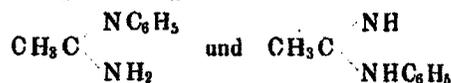


übereinstimmende physikalische und chemische Eigenschaften besitzen, und daher durch dieselben nicht unterschieden werden können. Sie existiren demnach thatsächlich nur in einer Form, obwohl die verschiedenen Bildungsweisen und obige Formeln je zwei Verbindungen erwarten lassen. Experimentell wurde dies festgestellt für  $R = N$  (Diazoamidoverbindungen),  $= CH$  (Amidine),  $= N:CH.N$  (Formazylkörper); X und Y repräsentiren einwerthige Radicale, in den beobachteten Fällen meist aromatische Kohlenwasserstoffreste.

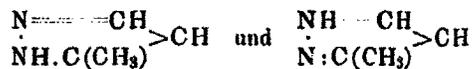
Nachdem die Erscheinung in so zahlreichen Beispielen festgestellt wurde, kann die früher speciell für die gemischten Formazylverbindungen in Erwägung gezogene Möglichkeit, dass dieselben trotz der Identität ihrer Eigenschaften isomer seien, nicht mehr in Betracht kommen — eine Auffassung, welche auch nicht einsehen liess, warum durch Substitution des Imidwasserstoffes je zwei Verbindungen von ausgeprägter Verschiedenheit entstehen sollten. Man wird vielmehr zu der Annahme gedrängt, dass jene Verbindungen thatsächlich identisch sind<sup>1)</sup>. Voraussichtlich ist diese Erscheinung nicht auf die angeführten Fälle beschränkt.  $\text{R}$  wird auch andere als die angeführten Formen annehmen können, wie z. B.  $.NH.N:$ ,  $.NH.CH:$  oder  $:N.CH_2.$ ,  $:N:CH.CH:$  u. a., was der Kürze halber nicht im Einzelnen ausgeführt werden soll. X und Y repräsentiren in den bisher beobachteten Fällen Radicale, welche sich in ihren chemischen Eigenschaften nahe stehen. Ob die Regel ihre Gültigkeit behält, wenn X und Y sehr verschieden werden, ist a priori nicht wahrscheinlich.

<sup>1)</sup> Vergl. Marckwald und Wolff, diese Berichte 25, 3116.

Zwar widersprechen z. B. für den Fall  $X = C_6H_5$  und  $Y = H$  die in der Literatur vorliegenden Angaben über die Amidine von den Formeln:



nicht der Möglichkeit, dass diese identisch sind, jedoch kann die Frage nur durch das Experiment entschieden werden. Ich erwähne, dass die allgemeine Formel auch die von Knorr<sup>1)</sup> beobachtete Identität von 3- und 5-Methylpyrazol



errathen lässt. Dass aber z. B. auch 3- und 5-Phenylpyrazol identisch sind, kann ohne Weiteres nicht daraus geschlossen werden. Knorr<sup>2)</sup> spricht sich lediglich aus Analogiegründen für die Identität aus, nach Versuchen von E. Buchner<sup>3)</sup> und v. Rothenburg<sup>4)</sup> ist es aber wahrscheinlicher, dass sie verschieden sind<sup>5)</sup>.

Nach den herrschenden Anschauungen sind jene Verbindungen, welche nur in einer Form existiren, obgleich ihre Formeln zwei Isomere erwarten lassen, am einfachsten als tautomer zu betrachten. Die Tautomerie dieser Substanzen unterscheidet sich von der Tautomerie anderer Körperklassen, wie mir scheint, in einem wesentlichen Punkt.

Die zwei Formen, in welchen tautomere Verbindungen, wie z. B. die Cyansäure, die Lactame und Lactime u. a. reagiren können, gehören — wie in manchen Fällen auch die Namen andeuten — ganz verschiedenen Körperklassen an und führen durch Substitution des die Tautomerie bedingenden Wasserstoffatoms auch wieder zu Derivaten, welche in verschiedene Körperklassen fallen. Diese Art der Tautomerie herrscht, um noch einige weitere Beispiele herauszugreifen, bei der Blausäure, indem sie als Nitril oder Imid, dem Acetessigester, welcher als Keton oder Hydroxylverbindung functioniren kann, den Azokörpern und Hydrazonen, Diazo- und Isodiazoverbindungen, den Sulfharnstoffen u. s. w. Auf Grund der verschiedenen Functionen der beiden tautomeren Formen lässt sich bei dieser Art der Tautomerie — für welche ich die Bezeichnung functionelle Tautomerie vorschlage — bekanntlich in manchen Fällen mit grosser Wahrscheinlichkeit bestimmen, nach welcher der beiden möglichen Formeln die Substanz in freiem Zustand zusammengesetzt ist.

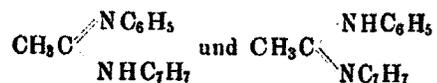
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 188.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 279, 254.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 3247.    <sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. 51, 157.

<sup>5)</sup> Nach einer während des Druckes obiger Zeilen erschienenen Mittheilung von Knorr, diese Berichte 28, 688, sind indessen die Beobachtungen von v. Rothenburg falsch.

Anders bei der zweiten Gruppe von Tautomeriefällen, welche man als virtuelle Tautomerie bezeichnen könnte. Hierher gehören die gemischten Diazoamidverbindungen, die Amidine, die Formazykörper, das Knorr'sche Methylpyrazol u. a. Die beiden Formen, in welchen diese Verbindungen auftreten können, gehören in die nämliche Körperklasse — wie z. B. die Formeln  $XN:N.NHY$  und  $XNH.N:NY$  ohne Weiteres ersichtlich machen — und functioniren daher auch identisch. Deshalb ist es in diesen Fällen der Tautomerie unmöglich, die Struktur der freien Verbindung zu bestimmen und beide Formeln sind absolut gleichwerthig, was indessen, wie schon einmal betont, möglicherweise nur für den Fall gilt, dass X und Y chemisch ähnlich functioniren.

Während das Verhalten functionell tautomerer Verbindungen — bei welchen die Tautomerie bekanntlich in Isomerie übergehen kann — durch die gebräuchlichen Formeln genügend interpretirt wird, lassen uns dieselben bei der virtuellen Tautomerie im Stich, denn sie erwecken Vorstellungen, welche durch die Beobachtung nicht bestätigt werden. Die beiden Amidine z. B.



sollen nach diesen Formeln verschieden sein, thatsächlich sind sie aber identisch. Daher können jene Formeln unmöglich als die Sinnbilder dieser Körper — und vieler Amidine überhaupt — gelten. Zu dem analogen Schluss gelangt man für alle übrigen virtuell tautomeren Verbindungen.

Zur Erklärung hat man die Wahl zwischen zwei Möglichkeiten.

Sollen die üblichen Anschauungen über die Atomverkettung nicht modificirt werden, so kann die virtuelle Tautomerie einfach durch die Annahme erklärt werden, dass virtuell tautomere Verbindungen nur in gewissermaassen racemischen Formen existiren, welche durch Vereinigung je zweier Moleküle, der den beiden desmotropen Formeln entsprechenden Isomeren entstanden sind. Eine Schwierigkeit dieser Anschauung liegt in dem dann nothwendigen Schluss, dass die racemischen Formen bei der Substitution des Wasserstoffes immer in ihre Componenten zerfallen sollen.

Andere Hypothesen zur Erklärung der Tautomerie geben bekanntlich die Anschauung einer durchweg festen Atomverkettung preis. Zur Erklärung der functionellen Tautomerie sind, wie schon angedeutet, solche Versuche nicht nothwendig, weil die üblichen Formeln Alles erklären. Die virtuelle Tautomerie drängt aber, wenn man die Theorie der racemischen Formen nicht annehmen will, zu Anschauungen, wie sie Laar in seiner Hypothese von den »wechselnden Bindungen« entwickelt und Knorr zur Erklärung des von ihm in der

Pyrazolreihe beobachteten Falles virtueller Tautomerie vertheidigt hat. Mit denselben decken sich die kürzlich von Claus<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Formeln mit central gebundenem Wasserstoffatom insofern, als der Wasserstoff bei den letzteren ebensowenig wirklich gebunden erscheint wie in den Oscillationsformeln von Laar. Die weitere Discussion dieser und anderer Hypothesen, so etwa der Annahme eines unter Umständen dreiwertig auftretenden Wasserstoffatoms, dürfte ohne breitere experimentelle Basis zunächst ohne praktischen Werth sein.

Auch bei der vorstehenden Arbeit hatte ich mich der wirkungsvollen Unterstützung des Herrn Dr. A. Loose zu erfreuen, welchem ich dafür meinen besten Dank ausspreche.

### 181. Otto Fischer und Gustav Fischer: Ueber *p*-Aminobenzylalkohol. II.

(Eingegangen am 29. März.)

Wir haben seinerzeit<sup>2)</sup> über die Reduction von *p*-Nitrobenzylacetat mit Zinnchlorür und Salzsäure eine Untersuchung angestellt und dabei durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff eine Aminoverbindung erhalten, welche wir nach der Analyse verschiedener Derivate als Aminobenzylalkohol angesprochen haben. Es kam nur bei den damaligen Versuchen hauptsächlich darauf an, festzustellen, ob diese Substanz, als das einfachste *p*-Aminocarinol, sich den Triphenylmethancarbinolen analog verhalte. Wir fanden, dass das salzsaure Salz beim Trocknen gelb wurde und dabei einen geringen Gewichtsverlust durch Wasserabgabe erlitt, nie aber fand sich dieser Verlust einem Molekül H<sub>2</sub>O entsprechend.

Bei Gelegenheit von Untersuchungen, welche theils auf Veranlassung von Kalle & Co. in deren Laboratorium in Biebrich, theils in Erlangen ausgeführt wurden, hat sich überraschender Weise herausgestellt, dass der von uns früher beschriebene, bei 95° schmelzende angebliche *p*-Aminobenzylalkohol der Hauptsache nach aus Di-*p*-Aminobenzylsulfid besteht. Da dieses Product in der procentischen Zusammensetzung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sich fast gar nicht von der des Aminobenzylalkohols unterscheidet und auch dasselbe Verhältniss bezüglich der Analysen derjenigen Derivate obwaltet, welche wir früher beschrieben haben, so wurde der Schwefelgehalt der Substanz anfangs übersehen. Erst dann, als Versuche angestellt wurden, den Aminobenzylalkohol aus Nitrobenzylalkohol

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 51, 338.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 724.

mittels Zinkstaub zu gewinnen, wobei eine Behandlung mit Schwefelwasserstoff nicht stattfand, und dabei ein Product von ganz anderen Eigenschaften gewonnen wurde, klärte sich die Sache auf. Wie wir später zeigen werden, ist der *p*-Aminobenzylalkohol so empfindlich gegen Schwefelwasserstoff, dass er dadurch unter Umständen glatt in Di-*p*-Aminobenzylsulfid übergeht. Da der wahre *p*-Aminobenzylalkohol in Wasser leicht löslich ist, so hat unser früher beschriebenes Product nur kleine Mengen desselben enthalten können, so dass die häufig umkrystallisirten früher beschriebenen Derivate bei der Controlle sich als reine Abkümmlinge des Sulfids erwiesen.

Das mehrfach mit Wasser ausgekochte Sulfid dagegen schmilzt etwas höher, als wir früher angegeben haben, nämlich bei 104–105° (statt 95°).

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{16}N_2S$ .

Procente: C 68.8, H 6.5, N 11.4, S 13.1.

Gef. (früher) » » 68.1, » 7.2, » 11.1, » —

» (neuordings) » » 68.5, » 6.9, » 11.5, » 13.28.

Das Moleculargewicht, nach Beckmann in siedendem Benzol bestimmt, gab im Mittel von 3 Bestimmungen

$M = 237$ . Ber.  $M = 244$ .

Durch qualitative Prüfung wurde auch in allen andern beschriebenen Derivaten Schwefel nachgewiesen.

Das Chlorhydrat ist also  $C_{14}H_{16}N_2S(HCl)_2$ , das Bromhydrat  $C_{14}H_{16}N_2S(HBr)_2$  zusammengesetzt. Die Acetylverbindung hat die Zusammensetzung  $C_{18}H_{20}N_2O_2S$ . Ebenso sind die Benzylverbindung und die Benzylidenverbindungen mit Benzaldehyd, Salicylaldehyd und Zimtaldehyd umzuschreiben.

Ueber eine Synthese dieses Sulfids aus *p*-Nitrobenzylchlorid und Schwefelkalium wird demnächst im Zusammenhang mit anderen Derivaten desselben berichtet werden.

*p*-Aminobenzylalkohol. Zur Darstellung dieses Alkohols kann man nach einem in der Fabrik von Kalle & Co. entdeckten Verfahren arbeiten, welches darauf beruht, dass man den *p*-Nitrobenzylalkohol in neutraler Lösung mit Zinkstaub in analoger Weise reducirt, wie A. Wohl das Phenylhydroxylamin dargestellt hat. Es bildet sich hierbei aus dem Nitroalkohol kein Hydroxylaminderivat, sondern direct der Aminoalkohol. 10 Theile *p*-Nitrobenzylalkohol werden in ein siedendes Gemisch von 40 Theilen Zinkstaub und 4 Theilen Chlorcalcium in 200 Theilen Wasser allmählich eingetragen. Nach halbstündigem Kochen wird heiss abfiltrirt. Nach dem Erkalten scheidet sich eine röthlich gefärbte Masse ab, welche neben unverändertem *p*-Nitrobenzylalkohol noch Azoxy- resp. Azokörper enthält, von denen man abfiltrirt. Die Mutterlauge wird zunächst mit etwas Sodälösung entkalkt und nun die schwach alkalische Lösung stark concentrirt, bis sich der Aminoalkohol in Form einer braunen Oel-

schicht abscheidet, welche nach dem Abkühlen krystallinisch erstarrt. Durch Destillation im Vacuum und Krystallisation aus Benzol wird der Aminoalkohol in schönen farblosen Blättern oder Tafeln vom Schmelzpunkt  $65^{\circ}$  erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9NO$ .

Procente: C 68.3, H 7.3, N 11.3.  
Gef. " » 68.2, " 7.31, " 11.4.

Das Moleculargewicht desselben wurde nach Beckmann in siedendem Benzol bestimmt und im Mittel 142 gefunden, ber.  $M=123$ .

Der Aminoalkohol ist ungemein reactionsfähig, so reagirt er schon in verdünnter wässriger Lösung mit Aldehyden. Man kann sich dieser Verbindungen sogar zur Isolirung des Aminobenzylalkohols bedienen, indem man die oben erwähnte schwach alkalische Reductionsflüssigkeit des Nitroalkohols mit Benzaldehyd oder noch besser mit Salicylaldehyd ausschüttelt. Die Benzylidenverbindung ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus Ligroin in bei  $67-68^{\circ}$  schmelzenden gelblich-weissen Blättchen.

Analyse. Ber. für  $C_{14}H_{13}NO$ .

Procente: C 79.62, H 6.16.  
Gef. " » 79.58, " 6.26.

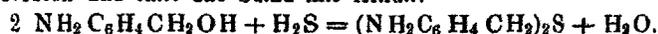
Der *o*-Oxybenzylidenaminobenzylalkohol bildet prachtvolle goldgelbe Tafeln oder flache Prismen (aus Holzgeist krystallisirt), welche bei  $155^{\circ}$  schmelzen.

Der Monobenzoylamidobenzylalkohol krystallisirt aus heissem Wasser in bei  $150-151^{\circ}$  schmelzenden Krystallen.

Analyse: Ber. Procente: N 6.17.  
Gef. " » 6.47.

Der *p*-Aminobenzylalkohol wird beim Erwärmen mit Säuren in schwerlösliche Condensationsproducte übergeführt. Giebt man z. B. zur wässrigen Lösung desselben ein Paar Tropfen Essigsäure, so färbt sich die Lösung gelb und scheidet nach kurzem Erwärmen eine voluminöse Masse ab.

Zur Ueberführung in das Di-*p*-Diaminobenzylsulfid (s. oben) löst man den Aminoalkohol in verdünnter Salzsäure, sättigt erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei Wasserbadtemperatur mit Schwefelwasserstoff und fällt das Sulfid mit Alkali:



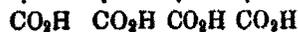
Wir hoffen, bald weitere Mittheilungen über den sehr interessanten *p*-Aminobenzylalkohol folgen lassen zu können. Unsere Mittheilung zeigt, wie man selbst bei anscheinend so einfachen Operationen, wie es das Ausfällen von Zinn mit Schwefelwasserstoff ist, nicht sicher vor Complicationen sein kann.

Erlangen und Biebrich a. Rh.

182. K. Auwers und Titus V. Bredt: Zur Kenntniss der  
Butantetracarbonsäuren.

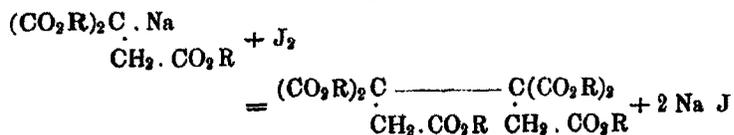
(Eingegangen am 6. April.)

Es ist früher <sup>1)</sup> gezeigt worden, dass die beiden stereoisomeren Butantetracarbonsäuren,  $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2$ , sich gegenüber



wasserentziehenden Mitteln und bei der Destillation mit Dreifachschwefelphosphor wie doppelte Bernsteinsäuren verhalten, indem sie Dianhydride und Dithiényl bilden. Die weitere Untersuchung hat gelehrt, dass auch die Einwirkung von Basen auf die Säuren oder ihre Derivate regelmässig zu Producten führt, die man sich durch Verdoppelung der analogen Bernsteinsäurederivate entstanden denken kann. So wurden ein Tetraamid und ein Diimid, ferner Diaminsäuren und Dianilsäuren, Dianile und Tetraphenylhydrazide gewonnen, Verbindungen, die sich in ihrem chemischen Verhalten im Allgemeinen eng an die entsprechenden Abkömmlinge der Bernsteinsäure anschliessen.

Die Butantetracarbonsäuren wurden in der früher beschriebenen Weise durch Condensation von Akonitsäureester mit Natriummalonsäureester in benzolischer Lösung gewonnen. Ein Versuch, die Säuren durch Verkuppelung zweier Reste von Aethenyltricarbonsäureester mit Jod nach der Gleichung



und folgende Verseifung des Hexacarbonsäureesters unter Kohlensäureabspaltung darzustellen, lieferte zwar die gewünschten Säuren, jedoch in so geringer Ausbeute, dass dieses Verfahren als Darstellungsmethode der Säuren nicht in Betracht kommen kann. Es entspricht dies ganz den Erfahrungen, die Bischoff und Hausdörfer <sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Jod auf Natriummethylmalonsäureester gemacht haben.

Derivate der *n*-Butantetracarbonsäure <sup>3)</sup>.

Tetraamid.

Erhitzt man die Säure oder ihr Anhydrid mit gesättigtem alcoholischem Ammoniak im Rohr, so erhält man je nach der Höhe und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1141, 1741.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 239, 110.

<sup>3)</sup> Einige Versuche über die Ammoniakderivate beider Säuren sind bereits früher von Hrn. Dr. A. Jacob ausgeführt und in dessen Inauguraldissertation (Heidelberg 1894) beschrieben.

der Dauer des Erhitzens verschiedene Producte. Bei Temperaturen gegen  $200^{\circ}$  und darüber bilden sich Schmierer, aus denen nur wenig Krystallinisches isolirt werden kann. Bei niedrigerer Temperatur bleibt dagegen viel Ammoniumsalz unverändert. Am vorteilhaftesten ist es, 0.5 g Säure mit 3–4 ccm alkoholischem Ammoniak 4 bis 5 Stunden auf  $135^{\circ}$ – $145^{\circ}$  zu erhitzen. Der Röhreninhalt bildet dann eine gelbe Schmiere, die beim Verreiben mit Wasser einen krystallinischen Rückstand, etwa 0.2 g, hinterlässt, während unangegriffenes Ammoniumsalz in Lösung geht. Die rückständige Krystallmasse ist ein Gemisch zweier Körper, denn sie besteht, wie man unter dem Mikroskop erkennt, zum Theil aus dünnen Rhomben, zum Theil aus sechseitigen Blättchen von wechselnder Form. Zur Trennung kocht man das Gemisch einige Stunden mit Nitrobenzol: hierbei gehen die sechseitigen Krystalle in Lösung, die Rhomben bleiben zurück und können durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein gewonnen werden.

Bequemer und in besserer Ausbeute erhält man diesen Körper durch Einwirkung von concentrirtem wässrigem Ammoniak auf den neutralen Methylester der Säure. Uebergiesst man 1 g Ester mit 4–5 ccm Ammoniak und lässt das Gemisch in einem fest verschlossenen Gefäss an einem  $50^{\circ}$ – $60^{\circ}$  warmen Ort stehen, so verschwindet der Ester allmählich, und an seiner Stelle setzt sich ein schweres Pulver zu Boden, dessen Menge nach 1–2 Tagen nicht mehr zunimmt. Dieses Product besteht fast nur aus rhombischen Blättchen und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein.

Analysen der nach beiden Methoden dargestellten Präparate lieferten Zahlen, welche auf die Formel des Tetraamids der Säure,  $C_4H_8(CO \cdot NH_2)_4$ , stimmten.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}N_4O_4$ .

Procente: C 41.75, H 6.09, N 24.35.

Gef. » » 41.02<sup>1)</sup>, » 6.51<sup>1)</sup>, » 24.58<sup>1)</sup>, 24.57.

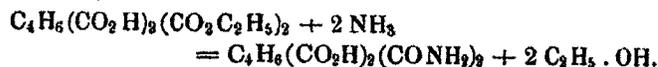
Das gleiche Amid aus dem neutralen Aethylester der Säure und Ammoniak darzustellen gelang nicht, da in der Kälte und bei  $70^{\circ}$  der Ester unverändert blieb, beim Erhitzen im Rohr auf  $100^{\circ}$  aber gänzlich verschmierte.

Der Körper bräunt sich bei  $280^{\circ}$  und verkohlt bei etwa  $310^{\circ}$  ohne zu schmelzen. In allen üblichen Lösungsmitteln ist er ganz unlöslich; nur von sehr viel kochendem Wasser wird er aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten in dünnen, rhombischen Blättchen wieder aus. Durch mehrstündiges Kochen mit starker Kalilauge wird das Amid verseift und liefert die *n*-Butantetracarbonsäure zurück.

<sup>1)</sup> Analysen von Hrn. Dr. Jacob.

## Diaminsäure.

Wie aus dem neutralen Tetramethylester der Säure das Tetraamid entsteht, so sollte die Einwirkung von Ammoniak auf den sauren Diäthylester zu einer Diaminsäure führen:



Zur Gewinnung dieser Substanz löst man den Ester in überschüssigem starkem wässrigem Ammoniak, sättigt die Lösung durch Einleiten von Ammoniak in der Kälte und lässt die Lösung gut verschlossen bei 30°–40° stehen. Nach etwa zwei Tagen beginnt die Abscheidung derber Krystalle, die das Ammoniumsalz der neuen Säure darstellen. Sobald deren Menge nicht mehr zunimmt, nach etwa vier Tagen, lässt man in einer offenen Schale das überschüssige Ammoniak verdunsten, nimmt den Rückstand in Wasser auf und säuert vorsichtig unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure an. Nach einiger Zeit, rasch beim Kratzen mit einem Glasstabe, scheidet sich die Säure in kleinen, glänzenden Krystallen aus, die meist zu Zwillingen und Vierlingen verwachsen sind.

Die Reinigung dieser Verbindung bietet Schwierigkeiten, da die gebräuchlichen Lösungsmittel ausser Wasser sie nicht aufnehmen, beim Kochen mit Wasser aber Abspaltung von Ammoniak eintritt. Die Reindarstellung gelang schliesslich mit Hilfe des schwer löslichen Natriumsalzes der Säure. Uebergiesst man die Substanz mit verdünnter Soda, so geht sie zunächst unter Aufbrausen in Lösung, gleich darauf aber scheidet sich ihr schön in Spiessen krystallisirendes Natriumsalz aus. Man filtrirt, wäscht mit Wasser, löst darauf in ziemlich viel Wasser und versetzt unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Eintritt der Tropäolinreaction. Bei ruhigem Stehen in der Kälte scheiden sich dann langsam ziemlich grosse, dünne Tafeln aus, die fast ausnahmslos Zwillingsverwachsung zeigen und die reine Diaminsäure darstellen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ .

Procente: C 41.38, H 5.17, N 12.07.

Gef. » » 41.42<sup>1)</sup>, » 5.59<sup>1)</sup>, » 12.34.

Vermeidet man bei der Darstellung der Säure nicht sorgfältig jede Erwärmung mit Wasser, so tritt theilweise Zersetzung ein, und man findet den Stickstoffgehalt leicht 1–2 pCt. zu niedrig.

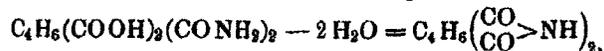
Die reine Säure schmilzt constant und scharf bei 181° unter lebhafter Gasentwicklung. Ihre Löslichkeitsverhältnisse wurden schon erwähnt. Bei längerem Kochen mit Wasser verliert die Verbindung alles Ammoniak und geht in die *n*-Butantetracarbonsäure über.

<sup>1)</sup> Analyse von Hrn. Dr. Jacob.

## Diimid.

Das Diimid der Säure entsteht als Nebenproduct neben dem Tetraamid, wenn man die Säure mit alkoholischem Ammoniak auf 135°—145° erhitzt, denn die oben erwähnten sechsseitigen Krystalle, die in kochendem Nitrobenzol löslich sind, erwiesen sich als das Diimid.

Zur Darstellung grösserer Mengen geht man am besten von der eben beschriebenen Diaminsäure aus, die beim Schmelzen glatt unter Abspaltung von Wasser in das Diimid übergeht:



Man erhitzt die Säure im Schwefelsäurebade auf 190° bis kein Wasserdampf mehr entweicht, und die anfangs geschmolzene Masse zu einer harten Kruste erstarrt ist. Bei Verarbeitung von einigen Grammen Diaminsäure dauert dies etwa 25—30 Minuten. Die Schmelze wird fein gepulvert und mit stark verdünntem Ammoniak verrieben, um etwa unzersetzte Säure auszuziehen, dann rasch filtrirt und mit Wasser gewaschen. Zur völligen Reinigung krystallisirt man das Diimid aus viel siedendem Wasser um, oder man löst es in verdünnter Lauge und fällt mit Schwefelsäure. Im ersten Falle erhält man mikroskopische, sechsseitige Blättchen von verschiedener Gestalt, im zweiten breite, gezackte Nadeln, die meist zu grossen Drusen verwachsen.

Analys: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ .

Procente: N 14.29.

Gef. » » 14.27.

Aus siedendem Nitrobenzol krystallisirt der Körper in derselben Weise wie aus heissem Wasser; in den übrigen Mitteln ist er unlöslich.

Wie das Amid schmilzt auch das Imid nicht, sondern verkohlt nach vorangegangener Braunfärbung gegen 320°. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird das Imid zur *n*-Butantetracarbonsäure verseift.

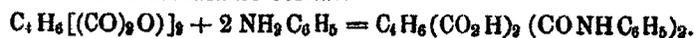
In Soda und starkem Ammoniak löst sich das Imid auf; sein Silbersalz ist ein weisses, schwer lösliches Pulver.

Wie das Succinimid wird auch das Butantetracarbonsäurediimid durch Natrium und siedenden Alkohol reducirt, denn es entsteht eine ölige Base von charakteristischem Geruch, die mit Platinchlorid ein krystallisirtes Doppelsalz liefert. Wegen der sehr geringen Ausbeute musste von einer näheren Untersuchung dieses Körpers abgesehen werden.

## Dianilsäure.

Verrührt man ein Molekül gut gepulvertes Anhydrid vom Schmp. 247° mit zwei Molekülen Anilin in einer Reibschale, so er-

wärmt sich das Gemisch ziemlich stark und erstarrt nach kurzer Zeit zu einer harten Masse, welche im Wesentlichen aus der Dianilsäure der Butantetracarbonsäure besteht:



Zur Reinigung verreibt man die pulverisirte Masse mit verdünnter Salzsäure, filtrirt, wäscht mit Wasser nach und löst den Rückstand in concentrirter Soda. Die geringe Menge unveränderten Anhydrids, die meist zurückbleibt, wird abfiltrirt; aus dem Filtrat fällt auf Zusatz einer Mineralsäure die Dianilsäure als sehr voluminöser, flockiger, weisser Niederschlag aus.

Löst man die Verbindung in heissem Alkohol und versetzt mit Wasser bis zur milchigen Trübung, so scheiden sich beim Erkalten breite, stumpfe Nadeln aus, welche bei raschem Erhitzen bei 187° schmelzen und bei 190° Gas entwickeln. Erhitzt man langsam, so findet man den Schmelzpunkt in Folge beginnender Wasserabspaltung etwas wechselnd.

In Wasser und Aether ist der Körper fast unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in heissem Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton und Benzol.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ .

Procente: N 7.29.

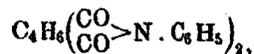
Gef. » » 7.36.

Titirung: I. 0.1605 g Substanz verbrauchten 8.6 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge, statt ber. 8.36 ccm.

II. 0.1307 g Substanz verbrauchten 6.93 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge, statt ber. 6.81 ccm.

#### Dianil.

Zur Umwandlung der Dianilsäure in das Dianil,



erhitzt man die Säure so lange auf etwa 190° bis eine Probe sich in Soda nicht mehr löst; bei kleineren Mengen etwa eine halbe Stunde. Die Schmelze wird darauf pulverisirt und nach einander mit Säure, Alkali und Wasser gewaschen. Den Rückstand krystallisirt man aus verdünnter heisser Essigsäure um.

Man erhält auf diese Weise das Dianil in derben Rhomben, die bei 194°—197° schmelzen. In Wasser, Alkohol und Aether ist die Verbindung fast unlöslich, leicht löslich in heissem Chloroform und Eisessig.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ .

Procente: N 8.05.

Gef. » » 7.64.

#### Tetraphenylhydrazid.

Das Tetraphenylhydrazid,  $\text{C}_4\text{H}_6(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5)_4$ , bildet sich langsam, wenn man ein Gemisch von 1 Mol. neutralem Aethyl-

ester der Butantetracarbonsäure und 4 Mol. Phenylhydrazin andauernd auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa 5—6 Stunden beginnt die Abscheidung von Krystallen, deren Menge langsam zunimmt. Rascher und reiner erhält man das Hydrazid, wenn man das Gemisch einige Stunden auf 150° erhitzt.

Nach mehrfachem Auskochen mit Alkohol stellt der Rückstand des Reactionsproductes das reine Hydrazid dar, das man in Form von weissen, mikroskopischen Prismen gewinnt. In allen gebräuchlichen Mitteln ist der Körper sehr schwer löslich; sein Schmelzpunkt liegt über 280°.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{24}N_4O_4$ .

Procente: N 18.86.

Gef. » » 19.19.

#### Derivate der *h*-Butantetracarbonsäure.

##### Das Tetraamid

der *n*-Butantetracarbonsäure darzustellen gelang nicht, obwohl Versuche zu seiner Bildung in vielfach abgeänderter Weise angestellt wurden. Während der Tetramethylester der *n*-Säure sich mit concentrirtem wässrigen Ammoniak bei mittlerer Temperatur leidlich glatt umsetzt, wird der Tetramethylester der *h*-Säure unter den gleichen Bedingungen kaum angegriffen. Ebensovienig entsteht das gewünschte Product, wenn man den neutralen Aethylester der Säure in der Kälte mit wässrigem, oder bei 100° mit alkoholischem Ammoniak behandelt. Auf die freie Säure wirkt Ammoniak bei höherer Temperatur allerdings ein, doch bildet sich hierbei nicht das Tetraamid, sondern ein Diimid. (Vergl. unten.)

##### Diaminsäure.

Die Gewinnung einer Diaminsäure,  $C_4H_6(CO_2H)_2(CONH_2)_2$ , gelingt ohne Schwierigkeit, wenn man den sauren Diäthylester<sup>1)</sup> der *h*-Butantetracarbonsäure analog behandelt wie den entsprechenden Ester der isomeren Säure, nur geht die Umsetzung etwas langsamer vor sich. Beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung scheidet

<sup>1)</sup> Zur Darstellung dieses noch nicht beschriebenen Esters sättigt man eine alkoholische Lösung der *h*-Butantetracarbonsäure unter Eiskühlung mit Salzsäuregas, verdunstet den grössten Theil des Alkohols im Luftstrom, giesst den Rückstand in Wasser und nimmt den sauren Ester zur Trennung von etwas neutralem Ester in Soda auf. Nach dem Ansäuern der Sodalösung wird mit Aether extrahirt, der Auszug über geglüheter Potasche getrocknet und eingedunstet. Der saure Ester hinterbleibt als klares Oel, das keine Neigung zum Krystallisiren zeigt, während der Diäthylester der *n*-Säure ein fester Körper ist. Durch eine Titration wurde die zweibasische Natur des Esters festgestellt: 0.1272 g Substanz verbrauchten 9.25 ccm  $\frac{1}{10}$  *n*-Natronlange, statt ber. 8.78 ccm.

sich die Säure in ziemlich derben, lauzettförmigen Krystallen aus. Da die Substanz im Gegensatz zu der isomeren Verbindung kein schwer lösliches Natriumsalz bildet, so reinigt man sie lediglich durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Säure, wobei man auf gute Kühlung achten muss, da die Verbindung noch leichter Ammoniak abspaltet als das Isomere.

Der Körper schmilzt bei 169° unter Gasentwicklung. In kaltem Wasser ist er schwer löslich, jedoch leichter als der isomere; heisses Wasser nimmt ihn leicht, aber unter theilweiser Zersetzung auf. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist die Substanz schwer löslich.

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

Procente: N 12.07.

Gef. » » 12.15.

#### Diimid.

Wie die isomere Diaminsäure spaltet die eben beschriebene Verbindung beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zwei Moleküle Wasser ab und geht in einen Körper über, der die Zusammensetzung eines Diimids besitzt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_2O_4$ .

Procente: N 14.29.

Gef. » » 14.73.

Der gleiche Körper bildet sich, wenn man *h*-Butantetracarbonsäure mit alkoholischem Ammoniak vier Stunden im Rohr auf 135° bis 145° erhitzt und das Reactionsproduct aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_2O_4$ .

Procente: C 48.98, H 4.08, N 14.29.

Gef. » » 48.97,<sup>1)</sup> » 4.82,<sup>1)</sup> » 14.46,<sup>1)</sup> 14.40.<sup>1)</sup>

In seinen Eigenschaften stimmte der Körper vollkommen mit dem oben beschriebenen Diimid der *n*-Butantetracarbonsäure überein, denn er krystallisirte in sechseitigen Blättchen von gleichem Aussehen, war nur in siedendem Wasser oder Nitrobenzol löslich und verkohlte gegen 320°. Die Vermuthung, dass beide Körper identisch seien, wurde durch die Verseifung der Substanz mit alkoholischem Kali bestätigt, denn hierbei wurde ausschliesslich *n*-Butantetracarbonsäure gebildet.

Dass sich aus der *h*-Säure durch Umlagerung das *n*-Diimid bildet, ist nicht auffallend, wenn man an die geringe Beständigkeit des *h*-Anhydrids vom Schmp. 168° denkt, das bei höherer Temperatur mit grösster Leichtigkeit in das Anhydrid (247°) der *n*-Säure übergeht.

<sup>1)</sup> Analysen von Hrn. Dr. Jacob.

## Dianilsäure.

Die Einwirkung von Anilin (2 Mol.) auf das bei 168° schmelzende Anhydrid der *h*-Butantetracarbonsäure (1 Mol.) ist viel heftiger als auf das isomere Anhydrid, und man erhält ein Product, das schwer zu reinigen ist. Um die Reaction zu mässigen, wurden beide Substanzen in Acetonlösung zusammengebracht. Nach dem Verdunsten des Acetons hinterblieb eine zähe Masse, die sich durch anhaltendes Kneten und Reiben mit stark verdünnter Salzsäure in ein krystallinisches Pulver verwandelte.

Aus sehr verdünntem Alkohol wurde die Substanz in langen, feinen Nadeln vom Schmp. 167° erhalten. In Alkohol, Essigester Aceton und Eisessig ist die Verbindung leicht löslich, schwer in Aether, Benzol und Chloroform.

Analyse und Titrirung bestätigten das Vorliegen der erwarteten Dianilsäure,  $C_4H_6(CO_2H)_2(CONHC_6H_5)_2$ .

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

Procente: N 7.29.

Gef. » » 7.63.

Titrirung: 0.1821 g Substanz verbrauchten 6.95 ccm  $\frac{1}{10}$  *n*-Natronlauge, statt ber. 6.88 ccm.

## Dianil.

Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt wurde die Dianilsäure in analoger Weise wie die isomere Säure in das zugehörige Dianil verwandelt. Doch konnte diese Verbindung trotz wiederholten Umkrystallisirens aus Eisessig, aus dem sie sich in Blättchen ausschied, nicht auf einen constanten Schmelzpunkt gebracht werden. Sie sinterte regelmässig bei 180° etwas zusammen und schmolz dann sehr unscharf zwischen 210° und 230°. Wahrscheinlich war eine theilweise Umwandlung in das isomere Dianil der *n*-Säure eingetreten, und es lag ein schwer zu trennendes Gemisch der beiden stereoisomeren Dianile vor.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{18}N_2O_4$ .

Procente: N 8.05.

Gef. » » 7.32.

## Tetraphenylhydrazid.

Bei Wasserbadtemperatur scheint keine Einwirkung von Phenylhydrazin auf den neutralen Aethylester der *h*-Säure stattzufinden, bei 150° verwandelt sich dagegen das Gemisch rasch in einen dicken Brei feiner, weisser Nadelchen, die nach dem Auskochen mit Alkohol rein sind. Der Schmelzpunkt des Tetraphenylhydrazids liegt über 280°.

Analyse: Ber. für  $C_{32}H_{34}N_6O_4$ .

Procente: N 18.86.

Gef. » » 18.73.

Erwähnt sei noch zum Schluss, das die beiden Butantetracarbonsäuren, in bekannter Weise mit Resorcin oder Dimethyl-*m*-Amidophenol verschmolzen, Farbstoffe liefern, die den aus Bernsteinsäure und ihren Derivaten erhaltenen Fluoresceinen und Rhodaminen sehr ähnlich sind.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

183. E. Baumann und E. Fromm: Ueber einige Derivate des Thiophens.

(Eingegangen am 8. April.)

Vor längerer Zeit beobachteten V. Meyer und Sandmeyer<sup>1)</sup>, dass beim Durchleiten von Aethylen oder Acetylen durch siedenden Schwefel Thiophen gebildet wird. Bei Versuchen mit Stilben fanden wir, dass dieser Körper beim Erhitzen mit Schwefel auf etwas über 200° ziemlich glatt in Tetraphenylthiophen, welches mit dem längst bekannten Thionessal identisch ist, übergeht<sup>2)</sup>.

Auch Substitutionsproducte des Stilbens lassen sich durch diese Reaction sehr leicht in Thiophenderivate überführen. Hr. Dr. K. Kopp<sup>3)</sup>, der kürzlich eine grössere Zahl von Stilbenderivaten im hiesigen Laboratorium darstellte, hat das auf solchem Wege von ihm gewonnene *o*-Tetramethoxythionessal beschrieben<sup>4)</sup>. Das *p*-Dimethoxystilben<sup>5)</sup>,  $C_6H_4(OCH_3) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4(OCH_3)$ , welches aus dem Thioanisaldehyd erhältlich ist, kann auf dem genannten Wege gleichfalls leicht in ein Thiophenderivat übergeführt werden. Bei diesem Versuche, für dessen Ausführung wir Hrn. Dr. Kopp zu bestem Danke verpflichtet sind, wurde in folgender Weise verfahren: 12 g *p*-Dimethoxystilben wurden mit 2 g Schwefel (der theoretischen Menge), während 10 Stunden auf 230° erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwich. Nach dem Erkalten wurde die braungefärbte Masse mit viel heissem Alkohol aufgenommen. Die beim Erkalten der Lösung abgeschiedenen Krystalle wurden zur weiteren Reinigung in wenig Benzol gelöst und aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. Der so gewonnene Körper ist das Tetramethoxythionessal (Tetramethoxytetraphenylthiophen),  $C_{22}H_{28}O_4S$ . Es bildet farblose Nadeln, welche in Alkohol und Aether sehr schwer, leicht in Benzol löslich sind, und bei 217° schmelzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2176.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1456; Baumann und Klett, diese Berichte 24, 3311.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 227, 339.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 600.

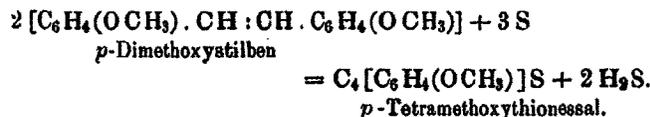
<sup>5)</sup> Diese Berichte 25, 603.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{20}O_4S$ .

Procente: C 75.59, H 5.51, S 6.28.

Gef. » » 75.24, » 5.70, » 6.29.

Die Einwirkung des Schwefels und die Bildung des substituirten Thiophens erfolgt genau unter den gleichen Bedingungen, wie wir es bei der Darstellung des Thionessals aus Stilben beobachtet haben. Der Reactionsverlauf entspricht der folgenden Gleichung:



Es lag nahe, andere Körper, welche die Gruppe  $\cdot CH : CH \cdot$  enthalten, in gleicher Richtung zu prüfen. Dabei zeigte sich, dass viele solcher ungesättigten Verbindungen beim Erhitzen mit Schwefel sehr leicht reagiren, während die gesättigten Kohlenwasserstoffe und die davon abgeleiteten Verbindungen selbst bei sehr hohen Temperaturen der Einwirkung des Schwefels gar nicht oder sehr schwer zugänglich sind. Zimmtsäure, Styrol, Eugenol, Oelsäure entwickeln beim Erhitzen mit Schwefel Ströme von Schwefelwasserstoff. Aus Zimmtsäure und Styrol entstehen dabei ganz glatt Thiophenderivate. Beide Körper liefern neben geringen Mengen von Nebenproducten 2 isomere Diphenylthiophene.

Die Einwirkung des Schwefels kann aber auch ohne eine wesentliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff vor sich gehen. Das ist z. B. der Fall, wenn man Zimmtsäureäthylester mit Schwefel erhitzt. Dabei entstehen dann naturgemäss keine Thiophenderivate, sondern Körper von ganz anderer Constitution.

#### 1. Zimmtsäure und Schwefel.

50 g Zimmtsäure wurden mit 40 g Schwefel im Oelbade erhitzt. Bei  $210^\circ$  begann die Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd, welche beim weiteren Erhitzen bis auf  $240^\circ$  noch zunahm. Bei dieser Temperatur wurde die Mischung so lange erhalten, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung fast ganz aufhörte, was nach 6—8 Std. der Fall war. Nach dem Erkalten wurde der zu einer strahligen Krystallmasse erstarrte, braun gefärbte Rückstand mit viel Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten krystallisirten gelb gefärbte Tafeln und Blättchen, welche zwischen  $117$  und  $125^\circ$  schmolzen und beigemengten Schwefel enthielten, der durch Umkrystallisiren nicht völlig beseitigt werden konnte. Dieses gelang erst durch Kochen der weingeistigen Lösung der Substanz mit etwas Natronlauge und Bleiacetat. Hierbei handelt es sich nicht blos um die Entfernung von freiem Schwefel, sondern auch von organischen Verbindungen, welche den Schwefel in lockerer Bindung enthalten. Diese Stoffe kann man auch

dadurch entfernen, dass man die Substanz mit etwas Eisenpulver mengt und in einer Retorte destillirt. Das Destillat erstarrt alsbald zu einer nur schwach gefärbten Krystallmasse. Beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol zeigte die erste Krystallisation den Schmelzpunkt von 126—128°. Ihre Analyse ergab Werthe, welche für das erwartete Diphenylthiophen,  $C_{16}H_{12}S$  annähernd stimmen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}S$ .

Procente: C 81.36, H 5.08, S 13.56.

Gef. » » 81.09, » 5.30, » 14.3.

Die weitere Untersuchung der schön krystallisirenden Substanz ergab bald, dass ein Gemenge von 2 Körpern vorlag, von welchen der eine höher schmelzende, in Aceton und in Alkohol schwerer löslich ist als der andere, welcher den niedrigeren Schmelzpunkt besitzt. Zur Trennung der beiden Körper verfährt man zunächst so, dass man das Gemenge aus Aceton, in welchem es leichter als in Alkohol sich löst, 2—3 mal umkrystallisirt

Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle enthalten vorwiegend die Substanz vom höheren Schmelzpunkt. Um geringere Beimengungen der niedriger schmelzenden isomeren Verbindung zu beseitigen, werden die Krystalle mehrmals mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge von Weingeist ausgekocht. Diese Operation wird wiederholt, so lange der Schmelzpunkt des Produktes sich noch verändert. Zuletzt krystallisirt man wieder aus viel Weingeist oder aus Aceton, und erhält so grosse, durchsichtige, dünne Tafeln, deren Schmelzpunkt durch weitere Reinigungsversuche sich nicht mehr verändern lässt. Er liegt bei 152°. Die Analyse ergab die für ein Diphenylthiophen geforderten Werthe.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}S$ .

Procente: C 87.36, H 5.08, S 13.56.

Gef. » » 81.40, 81.09, » 5.32, 5.30, » 13.84.

In der Literatur ist bis jetzt nur ein Diphenylthiophen verzeichnet, welches von Kapf und Paal<sup>1)</sup> beim Erhitzen von Diphenacil mit Phosphorpentasulfid gewonnen wurde. Nach der Art seiner Bildung kommt diesem Körper die Constitution des  $\alpha\alpha'$ -Diphenyl-

thiophens zu:  $S < \begin{matrix} C(C_6H_5):CH \\ C(C_6H_5):CH \end{matrix}$ . Er schmilzt, wie der von uns gewonnene Körper, bei 152—153°. Da auch die Löslichkeitsverhältnisse übereinstimmen, unterliegt es keinem Zweifel, dass diese Substanzen identisch sind.

Die Isolirung des hochschmelzenden Diphenylthiophens ist mit grossen Verlusten an Substanz verknüpft. Die Ausbeute an demselben lässt sich daher nicht genau angeben. Jedenfalls beträgt sie

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 3058.

aber immer weniger als  $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{1}{4}$  von der Menge des niedriger schmelzenden Diphenylthiophens, welches gleichzeitig gebildet wird.

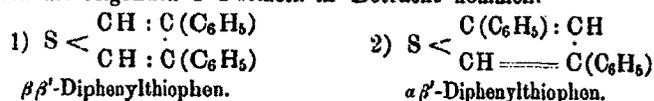
Das zweite Diphenylthiophen wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren der leichter löslichen Antheile aus heissem Weingeist gereinigt. Es bildet farblose glänzende Tafeln, welche in Aceton, Chloroform, Eisessig sich leicht lösen. In kaltem Weingeist ist es nur wenig leichter löslich als das oben beschriebene isomere Diphenylthiophen. Es schmilzt bei 119—120°.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}S$ .

Procente: C 81.36, H 5.08, S 13.56.  
Gef. » » 81.09, » 5.30, » —

Beide Diphenylthiophene geben die Laubenheimer'sche und die Indophenin-Reaction. Letztere tritt etwas langsamer ein, als es beim Thiophen der Fall ist. Von den 4 der Theorie nach möglichen Diphenylthiophenen ist das  $\alpha\alpha'$ -Diphenylthiophen der bei 152° schmelzende Körper, dessen Constitution von Paal nachgewiesen worden ist.

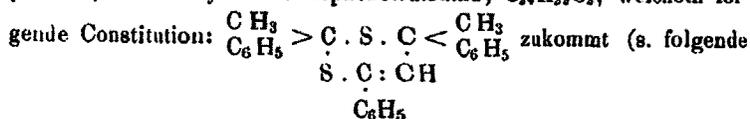
Für das zweite aus der Zimmtsäure gebildete Diphenylthiophen können die folgenden 2 Formeln in Betracht kommen:



Das vierte Diphenylthiophen, das  $\alpha\beta$ -Derivat:  $\text{S} \begin{array}{l} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array}$

kann aus der Zimmtsäure und aus dem Styrol bei der Einwirkung von Schwefel nicht gebildet werden; deshalb kommt die Erörterung dieser letzteren Constitution hier nicht in Betracht.

Eine später zu beschreibende Bildungsweise des Diphenylthiophens vom Schmp. 119° spricht dafür, dass dieser Körper das  $\alpha\beta'$ -Diphenylderivat des Thiophens (Formel 2) sei. Dieser Körper entsteht nämlich aus einem Condensationsproducte des Trithioacetophenons, dem Anhydrotriacetophenondisulfid,  $C_{12}H_8S_3$ , welchem folgende Constitution:



Abhandlung). Dieser Körper zerfällt beim raschen Erhitzen in Styrol, Schwefelwasserstoff und Diphenylthiophen vom Schmp. 119°. Bei dieser Reaction ist nur die Bildung des  $\alpha\beta'$ -Diphenylthiophens möglich, wenn man nicht Umlagerungen annehmen will, für welche Analogien oder überhaupt Wahrscheinlichkeitsgründe nicht bestehen.

### 3. Styrol und Schwefel.

Da die Bildung der Diphenylthiophene aus Zimmtsäure und Schwefel unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd erfolgt,

war es von vornherein wahrscheinlich, dass die Reaction dieselbe sein würde, wenn man Styrol und Schwefel auf einander einwirken liess. Da es hierbei aber möglich war, den Verlauf des Processes genauer als im ersteren Falle zu verfolgen, haben wir auch diesen Versuch ausgeführt, wobei wir als ein neues Product der Reaction das Aethylbenzol kennen lernten.

15 g Styrol, das nach der Methode von Fittig dargestellt war, wurden mit 7.5 g Schwefel im Oelbade in einem Kölbchen mit aufsteigendem Kühler erhitzt. Als die Siedetemperatur des Styrols erreicht war, hatte der Schwefel sich völlig gelöst. Die Flüssigkeit im Kölbchen blieb, während die Temperatur langsam gesteigert wurde, im Sieden. Die Menge des Styrols, welches beim Beginn der Reaction sich verflüchtigte, nahm dabei allmählich ab. Die ursprünglich schwachgelbe Flüssigkeit färbte sich braun und bei 190—195° hörte das Sieden ganz auf, woraus hervorgeht, dass jedenfalls kein freies Styrol mehr zugegen war. Bei 195° begann die Entwicklung von Schwefelwasserstoff, welche bei 210—225° sehr reichlich wurde. Nachdem die Temperatur über 200° gestiegen und die Schwefelwasserstoffentwicklung gut im Gange war, begann aufs Neue ein farbloses Oel sich zu verflüchtigen, das im Kühler verdichtet wurde und wieder zurückfloss. Als die Menge dieser flüchtigen Substanz sich weiter vermehrte und durch ihr Zurückfliessen in dem Kölbchen heftigstes Sieden bewirkte, wurde dieses Product abdestillirt. Nach zweimaliger Rectification wurde eine leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 133 bis 134° erhalten, welche ganz frei von Styrol war und reines Aethylbenzol darstellte:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}$ .

Procente: C 90.56, H 9.43.

Gef. » » 90.82, » 9.67.

Der Inhalt des Kolbens wurde nun weiter 6 Stunden bei ca. 230° erhitzt, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff fast aufhörte. Der Rückstand erstarrte zu einer braunen strahligen Masse, welche in Aceton bis auf einen geringen Rest von Schwefel sich leicht löste. Die eingeeengte Acetonlösung gab mit Weingeist eine reichliche Krystallisation von Diphenylthiophenen, während eine geringe Menge einer harzigen Substanz, welche Schwefel in lockerer Bindung enthielt, in der Mutterlauge blieb.

Den Krystallen wurde der beigemengte Schwefel durch Kochen der weingeistigen Lösung mit Natronlauge entzogen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist und aus Aceton wurde als Hauptproduct das  $\alpha\beta$ -Diphenylthiophen vom Schmp. 119° erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}S$ .

Procente: C 81.76, H 5.08.

Gef. » » 80.95, » 5.07.

Auch hier entsteht das isomere  $\alpha\alpha'$ -Diphenylthiophen, aber in viel geringerer Menge als bei dem Zimmtsäureversuch beobachtet worden war.

Die Einwirkung des Schwefels auf das Styrol findet offenbar in der Art statt, dass zunächst ein Additionsproduct entsteht, das wir nicht isolirt haben. Erst dieses Additionsproduct von Styrol und Schwefel wird bei weiterem Erhitzen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Diphenylthiophene umgewandelt, wobei der Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel einen Theil der Substanz zu Aethylbenzol reducirt.

184. E. Baumann und E. Fromm: Ueber die Thioderivate der Ketone.

[III. Mittheilung <sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 8. April.)

In früheren Mittheilungen wurde gezeigt, dass Schwefelwasserstoff auf Aceton nur bei Gegenwart von Condensationsmitteln einwirkt. Reines Aceton oder wässrige Lösungen von Aceton werden durch Schwefelwasserstoff gar nicht angegriffen. Die Einwirkung erfolgt erst wenn Salzsäure oder Chlorzink oder andere condensirend wirkende Substanzen zugegen sind. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Aceton sehr wesentlich von der grossen Mehrzahl der Aldehyde, welche in wässriger oder weingeistiger Lösung sich direct mit Schwefelwasserstoff vereinigen. Die hierbei zunächst gebildeten Additionsproducte werden mehr oder weniger leicht weiter verändert, indem durch Wasseraustritt sauerstofffreie Körper gebildet werden. Es giebt nur wenige Aldehyde, welche in dieser Hinsicht sich anders verhalten, und mit Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung sich nicht direct verbinden. Zu diesen Ausnahmen gehörten der Traubenzucker und andere Aldosen, die in wässriger oder weingeistiger Lösung vom Schwefelwasserstoff nicht angegriffen werden. Dass diese Körper aber noch mit Mercaptanen sich vereinigen können, hat E. Fischer kürzlich gezeigt.

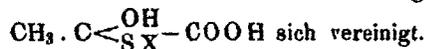
Wir haben neuerdings das Verhalten von verschiedenartig zusammengesetzten Ketonen in dieser Richtung geprüft, und fanden, dass Aethylmethylketon, Diäthylketon, Acetessigester, Methylhexylketon, Quindecylmethylketon, Pinakon, Acetophenon, Resacetophenon und Benzophenon mit Schwefelwasserstoff sich direct überhaupt nicht vereinigen, sich somit ebenso verhalten wie das Aceton.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1035 und 2592.

Auch bei Gegenwart von Condensationsmitteln geben nur die einfacher zusammengesetzten Ketone Thioderivate, während Ketone von complicirterer Zusammensetzung auch dieser Einwirkung widerstehen. So ist es uns überhaupt nicht geglückt, auf diesem Wege Thioverbindungen aus Hexylmethylketon, Quindecylmethylketon, Resacetophenon zu erhalten. Nach den bisher vorliegenden Beobachtungen steht es ziemlich fest, dass kein einfaches oder gemischtes Keton sich direct mit Schwefelwasserstoff verbindet, während die Mehrzahl der Aldehyde diese Eigenschaft besitzt.

Es darf aber nicht verschwiegen werden, dass es unter den Ketonsäuren einen Körper giebt, welcher sich dem Schwefelwasserstoff gegenüber wie ein Aldehyd verhält, das ist die Brenztraubensäure. Diese nimmt selbst in sehr verdünnten wässrigen Lösungen, wo an eine condensirende Wirkung der Säure selbst nicht mehr zu denken ist, Schwefelwasserstoff auf, wobei zunächst ein Additionsproduct entsteht. Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf concentrirte Lösungen der Brenztraubensäure ist schon vor längerer Zeit von Böttiger<sup>1)</sup> studirt worden.

Die Brenztraubensäure zeigt auch gegenüber den Mercaptanen ein besonderes Verhalten<sup>2)</sup>, indem sie mit diesen Körpern direct zu meist wohlcharakterisirten Verbindungen von der allgemeinen Formel



Aus früheren Untersuchungen von A. W. Hofmann, Klinger u. A. ist bekannt, dass die Aldehyde bei Gegenwart von Condensationsmitteln mit Schwefelwasserstoff die sogenannten Trithioaldehyde liefern, von welchen die Mehrzahl in je 2 isomeren Formen auftritt. Wir haben gezeigt, dass alle diese Körper Abkömmlinge des Trimethylentrisulfids sind, und dass ihre Isomerie als stereochemische anzusehen ist<sup>3)</sup>.

Dadurch wurde in einfacher Weise erklärt, dass es nur ein Trimethylentrisulfid giebt bzw. geben kann, und dass das von uns dargestellte Trithioacetone gleichfalls nur in einer Form existiren kann.

Nach den von uns entwickelten Vorstellungen über die Isomerie der Trithioaldehyde war zu erwarten, dass aus gemischten Ketonen Trithioderivate entstehen, welche die Stereoisomerie der Trithioaldehyde gleichfalls zeigen.

Wir haben bis jetzt — so eingehend als es möglich ist — dieses Verhalten nur bei einem gemischten Keton, dem Acetophenon, untersucht, fanden aber dabei, dass man aus diesem Körper nur ein Trithioderivat erhält, wie auch immer die Bedingungen bei der Ein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 404 und 804.

<sup>2)</sup> Baumann, diese Berichte 18, 263.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 1419.

wirkung des Schwefelwasserstoffs variirt werden mögen. Wir wollen hierbei gleich bemerken, dass wir in diesem Umstande keinen Widerspruch mit der Theorie der Isomerie der Trithioaldehyde erblicken, weil im Allgemeinen die Erfahrung lehrt, dass Stereoisomerie nicht immer da auftritt, wo sie theoretisch möglich ist. Ganz besonders ist dies der Fall bei der Isomerie der Trithioaldehyde, welche, wie neuere Untersuchungen gelehrt haben, eine Erscheinung von sehr subtiler Art ist, die leicht ganz ausfällt. E. Wörner<sup>2)</sup>, welcher im hiesigen Laboratorium unsere Beobachtungen über die Isomerie der Trithioaldehyde fortgesetzt hat, hat hierbei die bemerkenswerthe Thatsache constatirt, dass keiner der aromatischen Oxyaldehyde isomere Trithioderivate liefert. Aus diesen Körpern entsteht immer nur ein Trithioderivat. Dagegen werden stets beide der Theorie nach mögliche isomere Trithioderivate gebildet, wenn die in der Hydroxylgruppe alkylirten Oxyaldehyde geschwefelt werden, während die Isomerie wieder ausfällt, wenn das Benzoylderivat der gleichen Einwirkung des Schwefelwasserstoffs unterworfen wird.

Es ist nicht zu verkennen, dass hier gewisse Gesetzmässigkeiten vorliegen, welche das Zustandekommen oder das Ausbleiben von solchen Isomerien, welche nach dem gegenwärtigen Stande der stereochemischen Theorie als möglich vorauszusehen sind, beherrschen. Die genauere Erforschung gerade dieser Bedingungen wird ohne Zweifel von wesentlicher Bedeutung für die weitere Entwicklung des Verständnisses der Stereoisomerie werden.

#### Schwefelhaltige Derivate des Acetophenons.

Bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Acetophenon bei Gegenwart von Salzsäure haben wir die Bildung von 4 Producten beobachtet, welche neben und nach einander gebildet werden:

- 1) Thioacetophenon,  $C_6H_5 \cdot CS \cdot CH_3$ , ein blaues Oel, das sehr leicht veränderlich ist. Neben diesem ersten Product der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Acetophenon entsteht wahrscheinlich noch ein Additionsproduct des Thioacetophenons und des Schwefelwasserstoffs, welches nicht isolirt werden konnte,
- 2) Trithioacetophenon,  $C_{24}H_{24}S_3$ .
- 3) Anhydrotriacetophenondisulfid,  $C_{24}H_{22}S_2$ .
- 4) Eine sauerstoff- und schwefelhaltige Substanz, welche ein grün gefärbtes Harz darstellt.

Thioacetophenon,  $C_8H_8S$ , und Trithioacetophenon,  $C_{24}H_{24}S_3$

Leitet man in die Lösung von Acetophenon in Alkohol gleichzeitig Schwefelwasserstoff und trocknes Salzsäuregas ein, so färbt sich

<sup>2)</sup> Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Trithioaldehyde, Inauguraldissertation, Rostock 1935.

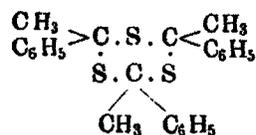
die Flüssigkeit nach einiger Zeit intensiv blauviolett. Der blaue Körper ist offenbar das erste Product der Einwirkung. Er besitzt einen penetranten und widerwärtigen Geruch und ist sehr leicht zersetzlich. Destillirt man die Lösung, nachdem sie eben intensiv blau geworden ist, im Dampfstrom, so verschwindet die Farbe wieder, und unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff wird das Acetophenon regenerirt.

Der blaue Körper lässt sich wegen seiner Veränderlichkeit auf diesem Wege überhaupt nicht isoliren. In annähernd reinem Zustande erhält man ihn aber aus dem Trithioacetophenon, wenn man dieses in einer kleinen, steil gestellten Retorte möglichst schnell der Destillation unterwirft. Da bei der Zersetzung des Trithio-Körpers durch trockne Destillation noch über mehrere andere Vorgänge zu berichten sein wird, gehen wir zunächst zur Beschreibung des Trithioacetophenons über.

Für die Gewinnung dieses Körpers ist es von Wichtigkeit, den Schwefelwasserstoff bei niedriger Temperatur (nicht über 0°) und bei Gegenwart einer nicht zu geringen Menge von Salzsäure auf das Acetophenon einwirken zu lassen. Nach einer grossen Zahl von Versuchen hat sich die Einhaltung folgender Verhältnisse am besten bewährt:

20 g Acetophenon wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und in einer Kältemischung abgekühlt. Man leitet nun gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Salzsäuregas ein. Mit der Zufuhr des letzteren hört man auf, wenn die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff gesättigt ist; das Einleiten des Schwefelwasserstoffs wird dagegen noch 12—15 Stunden lang fortgesetzt. Beim Stehen der Flüssigkeit über Nacht scheiden sich reichlich Krystalle in harten Krusten ab, welche über Asbest abfiltrirt werden. Sie werden mit Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol oder aus Aceton umkrystallisirt. Aus der von den Krystallen abfiltrirten Flüssigkeit werden beim Stehen bei Zimmertemperatur nach Tagen oder Wochen wieder Krystalle gebildet, welche den Körper  $C_{24}H_{22}S_2$  darstellen. Letzterer wird in einem folgenden Kapitel beschrieben werden.

Dem Trithioacetophenon kommt nach unseren früheren Untersuchungen über die Thioketone und die Thioaldehyde die Constitution



zu. Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, aus Aceton in grossen durchsichtigen, glänzenden Krystallen. Es löst sich leicht in Chloroform, Aether und Aceton. In Alkohol ist es schwer, in Wasser nicht löslich. Es schmilzt bei 122° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche

wenige Grade oberhalb ihres Schmelzpunktes sich grün und bald indigoblau färbt. Bei weiterem Erhitzen (bei ca. 185°) tritt ein blauvioletter Dampf auf, während zugleich reichlich Schwefelwasserstoff sich entwickelt. Diese Erscheinung geht aber schnell vorüber, während ein Theil des blauen Oeles überdestillirt, hinterbleibt ein braungefärbter Rückstand, welcher bald krystallinisch erstarrt.

Analysen und Moleculargewichtsbestimmungen ergaben folgende Werthe:

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{24}S_3$ .  
 Procente: C 70.58, H 5.89, S 23.53. Mol.-Gew. 408.  
 Gef. » » 70.63, 70.62, » 6.22, 6.11, » 23.99, 24.09. » 415.

Aus dem Verhalten des Trithioacetophenons beim Schmelzen geht schon hervor, dass es nicht unzersetzt verflüchtigt werden kann. Es lässt sich auch mit Wasserdampf nicht überreiben. Der Schwefel ist fest gebunden und wird beim Kochen der weingeistigen Lösung mit Kalilauge nicht abgespalten. Bei der Oxydation mit Permanganat wird reichlich Schwefelsäure gebildet; die Ueberführung in ein Sulfon gelingt ebenso wenig als bei den Trithioderivaten der aromatischen Aldehyde. Das Trithioacetophenon ist völlig geruchlos. Seine Lösung in Chloroform wird durch eine Spur Jod nicht verändert, auf Zusatz von Alkohol wird der grösste Theil des Trithioacetophenons wieder erhalten. Wenn beide der Theorie nach möglichen Formen des Trithioacetophenons, die »Cis«- und die »Cis-Trans«-Modification, überhaupt existiren, so muss danach der von uns dargestellte Körper die stabile »Cis-Trans«-Configuration besitzen.

Indessen ist es nach unseren Beobachtungen sehr unwahrscheinlich, dass die labilere »Cis«-Form überhaupt dargestellt werden kann. Wir haben wenigstens einige Dutzend von Versuchen in dieser Richtung unternommen, wobei wir, gestützt auf die von uns gewonnenen Erfahrungen bei der Darstellung einer grossen Zahl von isomeren Trithioderivaten aromatischer Aldehyde, keine Mühe scheuten, um ein isomeres Trithioacetophenon unter den geschwefelten Producten des Acetophenons nachzuweisen. Die Bedingungen der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs wurden dabei in jeder möglichen Richtung variirt. Es ist uns aber in keinem Falle geglückt, ein zweites Trithioacetophenon unter jenen Producten zu entdecken.

Das von uns gewonnene Trithioacetophenon (Schmelzpunkt 122°) schien uns zunächst identisch zu sein mit einem Körper, welcher von Engler<sup>1)</sup> schon vor längerer Zeit als polymeres Thioacetophenon (Schmelzpunkt 119.5°) in einer kurzen Notiz beschrieben worden ist, dessen Löslichkeitsverhältnisse ungefähr mit denen unserer Substanz übereinstimmen. Engler erhielt diesen Körper durch Einwirkung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 930.

von Schwefelammonium auf eine weingeistige Lösung von Acetophenon und durch Destillation des Reactionsproductes, wobei der von ihm beschriebene Körper mit den schwerer flüchtigen Fractionen überdestillirte.

Engler erwähnt ausdrücklich, dass die von ihm dargestellte schön krystallisirende Verbindung unzersetz flüchtig sei. Dieser Umstand schliesst die Möglichkeit, dass unser Körper mit dem von Engler beschriebenen identisch sein könnte, vollkommen aus. Da wir beobachteten, dass keiner der geschwefelten Abkömmlinge des Acetophenons unzersetz flüchtig ist, haben wir die Darstellung des von Engler beschriebenen Körpers nach seiner Vorschrift ausgeführt, sind aber dabei zu wesentlich anderen Resultaten gelangt, als wir erwartet hatten. Wir fanden, dass bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Acetophenon überhaupt kein Thioacetophenon gebildet wird. Als Hauptproduct entsteht vielmehr das Disulfid des  $\alpha$ -Phenyläthylmercaptans,  $C_{16}H_{18}S_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH . S . S . CH < \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ . Wir werden über diese Versuche in einer folgenden Abhandlung berichten.

#### Ueber das Verhalten des Trithioacetophenons beim Erhitzen.

1. Bildung von Thioacetophenon,  $C_6H_5 . CS . CH_3$ . Wenn man Trithioacetophenon über den Schmelzpunkt erhitzt, so färbt sich die Substanz intensiv blau und bei weiterem Erhitzen entsteht ein Dampf von der Farbe der Joddämpfe.

Es tritt hier eine ganz ähnliche Erscheinung auf, wie wir sie früher beim Erhitzen des Trithioacetons <sup>1)</sup> beobachtet haben und hier nachträglich erwähnen wollen.

Das Trithioacetone geht beim Erhitzen in das monomoleculare und in das dimoleculare Thioacetone über, wobei vorübergehend ein blau violetter Dampf auftritt.

Das blaue unangenehm riechende Oel ist identisch mit der blauen Substanz, welche als erstes Product der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Acetophenon gebildet wird. Es entsteht auch in geringerer Menge, wenn man Trithioacetophenon mit gesättigter alkoholischer Salzsäure bei 30—40° einige Zeit stehen lässt.

Seine Isolirung ist mit Schwierigkeiten verknüpft, weil es ausserordentlich leicht sich verändert und weil bei seiner Bildung schon andere Processen, welche durch eine stürmische Entwicklung von Schwefelwasserstoff sich ankündigen, eintreten. Zu seiner Darstellung verfährt man am besten in folgender Weise: In einer steil gestellten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 2593.

kleinen Retorte werden ca. 20 g Trithioacetophenon möglichst rasch destillirt, so lange violetter Dampf und blaues Oel übergehen. Dabei entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff. Sobald kein blaues Oel mehr destillirt, hört man auf zu erhitzen. Der braun gefärbte Rückstand in der Retorte, dessen Gewicht je nach der Art des Erhitzens  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  oder noch weniger von der ursprünglichen Menge des Trithioacetophenons ausmacht, erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig-blättrigen Krystallmasse, von welcher unten weiter die Rede sein wird.

Das blaue Oel besitzt einen unangenehmen lauchartigen Geruch und ist sehr leicht zersetzlich. Beim Erhitzen mit Wasser wird es glatt in Schwefelwasserstoff und in Acetophenon gespalten. Schon beim Liegen an der Luft oder im Vacuum giebt es Schwefelwasserstoff ab, indem es allmählich seine blaue Farbe verliert. In einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff lässt es sich eine Zeit lang aufbewahren. Bei Gegenwart von alkoholischer Salzsäure wird es bei niedrigerer Temperatur wieder in Trithioacetophenon umgewandelt.

Man kann das einmal durch Destillation gewonnene Thioacetophenon durch Wiederholung der Destillation nicht reinigen, weil dabei die Zersetzung unter Schwefelwasserstoffentwicklung sehr schnell weiter fortschreitet.

Wir haben aus diesem Grunde ein frisch bereitetes Präparat des blauen Oels analysirt, und fanden einen Schwefelgehalt von 25.59 pCt. während die Theorie nur 23.53 pCt. erforderte. Da dieses Präparat noch stark nach Schwefelwasserstoff roch, wurde es kurze Zeit in das Vacuum gebracht, um den freien Schwefelwasserstoff zu beseitigen. Die Schwefelbestimmung ergab jetzt einen wesentlich niedrigeren Werth (gef. 22.1 pCt.), woraus hervorgeht, dass schon durch das Evacuiren eine partielle Zersetzung eingetreten war.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass das blaue Oel das einfache Thioacetophenon darstellt, dem vielleicht ein Additionsproduct mit Schwefelwasserstoff,  $C_6H_5 \cdot C(SH)_2 \cdot CH_3$ , beigemengt ist.

2. Bildung von Styrol und von Aethylbenzol. Destillirt man das blaue Oel von Neuem, so geht ein Theil desselben unverändert in das Destillat über. Dabei entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff, und bei jeder Destillation bleibt ein brauner Rückstand, der zu einer blättrigen Krystallmasse erstarrt. Wiederholt man die Destillation 4—6 mal, so wird das Destillat ganz entfärbt, es besteht dann aus einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit, welche zwischen  $132-145^\circ$  überdestillirt. Man erreicht diesen Punkt schneller, wenn man die Destillation in einem Kölbchen mit Linnemann'scher Röhre von vornherein ausführt, dabei erhält man schon bei der ersten Destillation ein fast ungefärbtes Product, das nach 2maliger Rectification schwefelfrei ist.

Die so gewonnene farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit ist ein Gemenge von Styrol und von Aethylbenzol. Durch weitere fractionirte Destillation kann dieses Gemenge nicht in seine Bestandtheile getrennt werden. Der grösste Antheil der Mischung geht bei 136—138° über. Das Vorhandensein des Styrols wird leicht dadurch erkannt, dass man Bromdampf auf einige Tropfen der Mischung so lange einwirken lässt, als das Brom noch augenblicklich verschwindet. Nach kurzer Zeit krystallisirt dann das Styrolbromid, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird, und bei 74—75° schmilzt. Aus einem Gemenge von Styrol und Aethylbenzol kann man das erstere auch dadurch leicht abscheiden, dass man einige Tropfen der Mischung mit Bromwasser schüttelt, so lange dieses entfärbt wird. Nach einiger Zeit krystallisirt das Dibromid, das durch Abpressen von dem ihm noch anhaftenden Aethylbenzol befreit wird.

Das Aethylbenzol wurde vom Styrol in der Art getrennt, dass die in Eisessig gelöste Mischung mit Brom bis zur schwach gelben Färbung versetzt wurde. Durch Wasser wurden Aethylbenzol und Styrolbromid abgeschieden. Beide wurden durch Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung durchgeschüttelt, und abdestillirt. Aus dem Rückstand ging bei der Destillation fast reines Aethylbenzol über, während das Styrolbromid zurückblieb. Das noch einmal rectificirte Aethylbenzol zeigte den Siedepunkt von 133°.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}$ .

Procente: C 90.56, H 9.43.

Gef. » » 90.47, » 9.28.

Die Menge des Aethylbenzols ist um so grösser, je länger das Erhitzen der Substanz vor der Destillation gedauert hat. Erhitzt man das Trithioacetophenon am aufsteigenden Kühler einige Zeit auf 200—230°, so geht bei der Destillation fast nur Aethylbenzol über, woraus erhellt, dass das zuerst auftretende Styrol im weiteren Verlaufe der Reaction wieder verschwindet. In diesem Falle findet sich im Rückstande immer etwas freier Schwefel, der sonst fehlt. Am meisten Styrol erhält man, wenn man das blaue Oel oder das Trithioacetophenon in einem einfachen Siedekölbchen (ohne Condensationsvorrichtungen) wiederholt abdestillirt, bis das Product schwefelfrei ist.

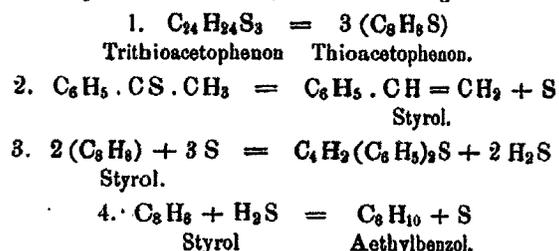
3. Bildung von Diphenylthiophenen aus Trithioacetophenon. Bei der Destillation des Trithioacetophenons hinterbleibt ein brauner Rückstand, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dieselbe Erscheinung zeigt sich bei jeder Destillation des blauen Oeles, so lange als noch Schwefelwasserstoff dabei entwickelt wird. Diese Rückstände enthalten immer dieselben Substanzen, die beiden Diphenylthiophene, welche auch aus Zimmtsäure und aus Styrol beim Erhitzen mit Schwefel gebildet werden. Je nach der Dauer des Erhitzens ist den beiden Thiophenderivaten mehr oder weniger von einem braunen

amorphen Körper beigemischt, welcher identisch ist mit dem Product, welches durch Vereinigung von Schwefel mit Styrol entsteht. Bei der Destillation dieses Products werden Aethylbenzol (frei oder nahezu frei von Styrol) und wieder Diphenylthiophene erhalten, indem zugleich geringe Mengen von Schwefel sich abscheiden.

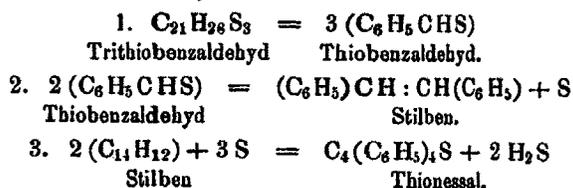
Aus den Rückständen werden die beiden Diphenylthiophene durch wiederholte Krystallisation aus Aceton und aus Weingeist von einander getrennt. Es gelang ohne grössere Schwierigkeit beide Körper ganz rein zu erhalten und sie mit den früher beschriebenen Diphenylthiophenen zu vergleichen, wobei ihre Identität mit denselben constatirt wurde. Die Analysen der beiden aus dem Thioacetophenon gewonnenen Diphenylthiophene ergaben folgende Werthe:

Ber. für $C_{16}H_{12}S$ in Procenten . . . . .	C 81.35, H 5.09, S 13.56
Gef. für den bei $119^{\circ}$ schmelzenden Körper ( $\alpha/\beta$ -Diphenylthiophen) . . . . .	» 81.42, » 5.17, » 13.95
Für den Körper vom Schmp. $152^{\circ}$ ( $\alpha\alpha'$ -Diphenyl- thiophen) . . . . .	» 81.40, » 5.32, » 13.28

Die Reactionen, welche neben und nach einander beim Erhitzen des Trithioacetophenons auftreten, sind somit folgende:



Das Trithioacetophenon zeigt beim Erhitzen Umwandlungen, welche den unter gleichen Bedingungen aus den Thiobenzaldehyden gebildeten Producten entsprechen:



Hier kann, wie früher gezeigt wurde, die Reaction bei der Abspaltung des Schwefels fast ganz festgehalten werden<sup>1)</sup>, weil das Stilben nicht so schnell wie das Styrol mit dem Schwefel sich wieder vereinigt. Die Additionsproducte des Schwefels und des Stilbens bezw. des Styrols, aus welchen durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff

<sup>1)</sup> Baumann und Klett, diese Berichte 24, 3309.

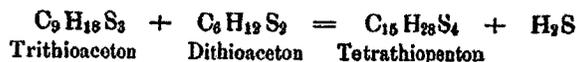
die Thiophene gebildet werden, sind in beiden Fällen noch nicht isolirt. Trotzdem kann ihre Bildung nach den beim Erhitzen des Styrols mit Schwefel gemachten Beobachtungen nicht zweifelhaft sein.

Dem Auftreten des Aethylbenzols in der vom Thioacetophenon ausgehenden Reihe von Reactionen würde bei der Einwirkung von Schwefel auf Stilben die Bildung von Diphenyläthan entsprechen, das bei dieser Reaction noch nicht nachgewiesen, aber auch noch nicht gesucht worden ist.

#### Anhydrotriacetophenondisulfid, $C_{24}H_{22}S_2$ .

Wenn man bei der Darstellung des Trithioacetophenons die von den Krystallen des letzteren abfiltrirte alkoholische Lösung mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen lässt, so werden allmählich wieder Krystalle gebildet. Wenn diese sich nicht mehr vermehren, werden sie abfiltrirt, mit Alkohol abgespült, und aus Alkohol oder aus Aceton umkrystallisirt. Aus Aceton erhält man grosse durchsichtige Krystalle, aus Alkohol krystallisirt die Substanz in Nadeln. Sie löst sich leicht in Chloroform und in Aceton, etwas schwerer in Alkohol.

Die Analyse und die Moleculargewichtsbestimmung ergaben Werthe, die genau für einen Körper stimmen, welcher vom Triacetophenon durch den Mindergehalt von 2 Wasserstoff- und 1 Schwefel-Atom sich unterscheidet. Danach kann man die neue Substanz, welcher die Zusammensetzung  $C_{24}H_{22}S_2$  zukommt, als Anhydrotriacetophenondisulfid bezeichnen. Ihre Bildung erinnert an einen Körper, welchen wir früher als Nebenproduct bei der Darstellung des Trithioacetons erhalten haben, das Tetrathiopenton,  $C_{15}H_{28}S_4$  <sup>1)</sup>. Dieses kann betrachtet werden als eine Verbindung, welche durch Vereinigung von Trithioacetone und Dithioacetone unter Austritt von 1 Mol. Schwefelwasserstoff entstanden ist:



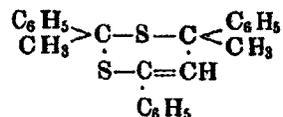
Das Anhydrotriacetophenondisulfid schmilzt bei 107—108°. Schon während des Schmelzens färbt sich die verflüssigte Substanz blaugrün, bei weiterem Erhitzen indigoblau.

Die Analysen und die Moleculargewichtsbestimmung (nach Raoult in Naphtalin) ergaben folgende Werthe:

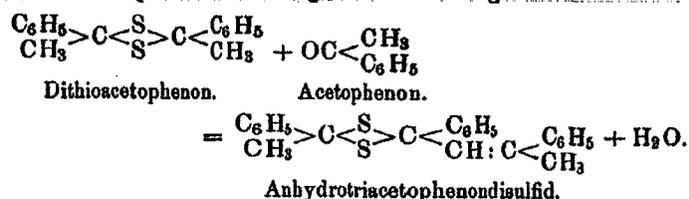
Analyse: Ber. für $C_{24}H_{22}S_2$ .				
Procente:	C 77.0,	H 5.88,	S 17.11.	Mol.-Gew. 374.
Gef.	» 77.2, 77.35,	» 6.1, 6.06,	» 16.65, 17.33.	» 348.

Aus der Zusammensetzung dieses Körpers schien ohne weiteres hervorzugehen, dass er aus Trithioacetophenon durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff gebildet werde. Die Versuche, ihn durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure aus Trithioacetophenon zu bilden, führten indessen nicht zu dem gewünschten Ziele. Es wäre nicht

unmöglich, dass der vorliegende Körper nur aus der labilen *cis*-Form des Trithioacetophenons hervorgeht und dass aus diesem Grunde das stereoisomere Trithioacetophenon nicht erhalten wurde. Es liegt indessen keine Möglichkeit vor, diese Frage endgültig zu entscheiden. Als einfachster Ausdruck für die Constitution des Körpers, welche auch seine Art der Zersetzung beim Erhitzen am besten erklärt, ergibt sich die folgende Formel:



Es wäre indessen auch denkbar, dass er durch Condensation von Acetophenon mit dem zur Zeit nicht bekannten Dithioacetophenon entstünde, entsprechend der folgenden Gleichung:



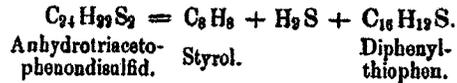
Wir geben der ersteren Formel den Vorzug, weil es nicht erwiesen ist, dass das Dithioacetophenon existirt, und weil die erstere Formel am besten im Einklange steht mit dem Verhalten des vorliegenden Körpers.

Erhitzt man das Anhydrotriacetophenondisulfid zum Schmelzen, so färbt es sich blau, bei weiterem Erhitzen (ca. 180°) tritt der früher beschriebene violette Dampf auf, es destillirt das blaue Oel unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, während ein brauner Rückstand, welcher krystallinisch erstarrt, zurückbleibt.

Das blaue Destillat lieferte bei erneuter Destillation relativ reichliche Mengen von Styrol, welches ihm schon von der ersten Destillation an beigemischt ist. Wir haben das Erhitzen in einer steil gestellten Retorte so ausgeführt, dass das blaue Oel möglichst schnell und vollständig abdestillirt. Der Rückstand in der Retorte wurde aus Alkohol und aus Aceton wiederholt umkrystallisirt, dabei wurde das in glänzenden Blättchen krystallisirende Diphenylthiophen vom Schmelzpunkt 119° erhalten, ohne eine erkennbare Beimengung des höher schmelzenden isomeren Körpers. Da wir die Trennung der beiden isomeren Diphenylthiophene sehr häufig ausgeführt haben, hätten wir die Gegenwart des Diphenylthiophens vom Schmelzpunkt 152° nicht wohl übersehen. Sein Fehlen bei dieser Reaction ist ein Umstand von beachtenswerther Bedeutung, weil er den Schlüssel für die Frage nach der Constitution des niedriger schmelzenden Diphenylthiophens-

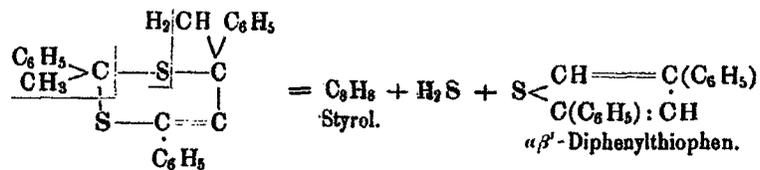
liefert, was um so wichtiger ist, als andere Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution dieses Körpers zur Zeit nicht vorliegen.

Der Vorgang der Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Das Auftreten des blauen Oeles, des Thioacetophenons,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{S}$ , ist offenbar eine intermediäre Erscheinung. Wir wissen aus den in Vorstehendem mitgetheilten Beobachtungen, dass das Thioacetophenon in Styrol und Schwefel sehr leicht zerfällt; dieser Schwefel entweicht in der Hauptmenge als Schwefelwasserstoff, indem er einer der vorhandenen Methylgruppen Wasserstoff entzieht, wodurch die Ringschliessung und die Thiophenbildung bewirkt werden. Bei der Beurtheilung des Vorganges, der schon bei wenig über  $107^\circ$  beginnt, muss man sich daran erinnern, dass die Bindung des Schwefels in den Trithioaldehyden wie in den Trithioketonen beim Erhitzen leicht gelöst wird. Der Schwefel kann dabei, wie bei der Bildung von Stilben aus Thiobenzaldehyd oder von Styrol aus Thioacetophenon gezeigt wurde, ganz abgespalten werden, während eine Trennung von Kohlenstoffbindungen in solchen Fällen nie beobachtet wird.

Verfolgt man nach dem Gesagten den Vorgang an den für das Anhydrotriacetophenondisulfid möglichen Formeln, so ergibt sich, dass darnach in der That nur ein Diphenylthiophen bei der vorliegenden Reaction entstehen kann, welches als  $\alpha\beta'$ -Diphenylthiophen zu bezeichnen ist:



Anhydrotriacetophenondisulfid.

Man überzeugt sich leicht, dass wenn auch die zweite, als möglich erörterte Constitutionsformel des Anhydrotriacetophenondisulfids zu Grunde gelegt wird, kein anderes als das  $\alpha\beta'$ -Diphenylthiophen bei der Reaction gebildet werden könnte. Es wird aber doch von nicht geringem Interesse sein, unsere im Vorstehenden entwickelte Ableitung der Constitution des  $\alpha\beta'$ -Diphenylthiophens auch an dem Prüfstein anderer Synthesen desselben Körpers zu erproben.

Die bisher beschriebenen Products erhält man immer, wenn man den Schwefelwasserstoff unter den früher gebildeten Bedingungen auf das Acetophenon einwirken lässt.

Noch eine andere Substanz, welche uns viel zu schaffen machte, scheidet sich in Form eines grünen Harzes ab, wenn man nicht für genügende Abkühlung während des Einleitens des Schwefelwasserstoffs Sorge trägt, oder wenn man wesentlich concentrirtere Lösungen, als angegeben wurde, vom Acetophenon verwendet. Die Analysen dieser Substanz, in welcher wir anfänglich das von uns gesuchte isomere Trithioacetophenon zu finden hofften, gaben keinen befriedigenden Aufschluss über seine Zusammensetzung. Das Harz löst sich leicht in Chloroform und in Benzol schwer in Alkohol. Beim Erhitzen giebt dieses Harz das blaue Oel, Schwefelwasserstoff, Styrol und das  $\alpha\beta'$ -Diphenylthiophen. Da das höher schmelzende Diphenylthiophen auch hier fehlt, und im Hinblick auf die Bedingungen, unter welchen das grüne Harz gebildet wird, ist es wahrscheinlich, dass es in der Hauptsache aus Anhydrotriacetophenondisulfid besteht, welchem noch Condensationsproducte des Acetophenons beigemengt sind.

185. E. Baumann und E. Fromm: Ueber die Einwirkung von Schwefelammonium auf Acetophenon.

(Eingegangen am 8. April.)

Während die Art und Weise der Wirkung des Schwefelammoniums auf Aldehyde wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen ist, liegen nur spärliche Beobachtungen über das Verhalten der Ketone in dieser Richtung vor.

Engler<sup>1)</sup> zeigte, dass das Benzophenon durch längere Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium in einen schön krystallisirenden Körper, wahrscheinlich das Disulfid des geschwefelten Benzhydrols  $(C_6H_5)_2CH \cdot S \cdot S \cdot CH(C_6H_5)_2$  verwandelt wird. Er erwartete unter den gleichen Bedingungen aus dem Acetophenon ein Disulfid zu erhalten, welches sich von dem  $\alpha$ -Phenyläthylmercaptan  $C_6H_5 \cdot CH(SH) \cdot CH_3$  ableiten würde. Dieser Voraussetzung entsprach aber nicht das Ergebniss des angestellten Versuches<sup>2)</sup>, welchen Engler in folgender Weise beschreibt.

Als Acetophenon mit der 15fachen Menge einer weingeistigen Lösung von Schwefelammonium, unter zeitweiligem Zuleiten von Schwefelwasserstoff, während 6 Wochen stehen blieb, hatten sich Krystalle von Schwefel abgeschieden, von welchen die Flüssigkeit abgegossen wurde. Auf Zusatz von Wasser fiel ein Oel aus, bei dessen Destillation zuerst erhebliche Mengen von Acetophenon übergingen. Ueber  $200^\circ$  wurde ein Destillat erhalten, das beim Erkalten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 922.

<sup>2)</sup> Engler, diese Berichte 11, 930.

erstarrte. Durch Auskochen dieses festen Productes mit Alkohol gewann Engler eine in Blättchen und Nadeln krystallisierende Substanz, vom Schmelzpunkt  $119.5^{\circ}$ . Die Analyse dieses Productes lieferte Werthe, welche für ein geschwefeltes Thioacetophenon annähernd stimmten. Engler glaubte danach das Thioacetophenon oder ein Polymeres davon in Händen zu haben.

Später hat Willgerodt<sup>1)</sup> das Verhalten von Ketonen gegen Schwefelammonium untersucht. Er fand, dass aus Aceton bei gewöhnlicher Temperatur mit gelbem Schwefelammonium das Duplodithioacetone  $C_6H_{12}S_4$  entsteht. Beim Erhitzen von verschiedenen Ketonen mit gelbem Schwefelammonium auf  $250-300^{\circ}$  beobachtete Willgerodt die Bildung von Säureamiden.

Wie aus der vorhergehenden Abhandlung ersichtlich ist, stellt das einfache Thioacetophenon eine sehr leicht zersetzliche blaue Flüssigkeit dar, während das von uns gewonnene Trithioacetophenon schon beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt tiefgehende Zersetzungen und Umwandlungen erfährt. Das von Engler beschriebene Thiacetophenon, welches bei  $119,5^{\circ}$  schmilzt, leicht sublimirbar ist und unzersetzt destillirt werden kann, zeigt dadurch ein so erheblich anderes Verhalten, als die von uns dargestellten Körper, dass schon aus diesem Grunde eine genauere Vergleichung dieser Producte angezeigt war. A priori schien auch die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen, dass das Thiacetophenon Engler's das von uns gesuchte isomere Trithioacetophenon sei.

Die Ausführung des Versuchs lehrte indessen, dass das Schwefelammonium auf eine weingeistige Lösung des Acetophenons ebenso einwirkt, wie es Engler für das Benzophenon festgestellt hat, und wie er es von vornherein für das Acetophenon erwartet hatte. Als Hauptproduct entsteht das Disulfid des  $\alpha$ -Phenyläthylmercaptans, daneben ein schwefelreicheres Oel das aus einem dem Disulfid ähnlichen Körper besteht. Das einfache Thioacetophenon oder ein Polymeres wird bei dieser Reaction nicht gebildet. Da uns viel daran lag, über den letzteren Punkt Gewissheit zu erlangen, haben wir seiner Feststellung besondere Aufmerksamkeit und eine Reihe von Versuchen gewidmet, welche es so gut wie ganz ausschliessen, dass wir die Bildung eines geschwefelten Acetophenons etwa übersehen hätten, auch wenn es nur in geringer Menge unter den Producten der Reaction sich gefunden hätte.

Wir bereiteten uns zunächst eine gesättigte weingeistige Lösung von Schwefelammonium, indem wir Alkohol von 65 pCt. bei Zimmertemperatur erst mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff sättigten. Aus dieser Lösung krystallisirt das Ammoniumhydrosulfid

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2467. und 21, 534.

nicht aus, was immer der Fall ist, wenn man wesentlich stärkeren Alkohol verwendet. Setzt man zu dieser Lösung  $\frac{1}{15}$  ihres Gewichtes an Acetophenon, so entsteht zunächst eine völlig klare Lösung. Nach einigen Stunden trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung eines dickflüssigen Oeles, welche nach einigen Tagen beendet ist.

Bei einem Versuche, bei welchem 100 g Acetophenon verwendet wurden, erhielten wir nach 8 Tagen 100 g des Oeles, das mit dem Scheidetrichter getrennt wurde. Die von dem Oel getrennte weingeistige Lösung ist von Neuem geeignet, Acetophenon in das Oel umzuwandeln, wobei nur erforderlich ist, in die neue Mischung von Zeit zu Zeit Schwefelwasserstoff einzuleiten.

Die Einwirkung des Schwefelammoniums ist jeweils nach wenigen Tagen vollständig beendet. Das Oel ist ein Gemenge schwefelhaltiger Producte. Seine Analyse ergab: 67.63 pCt. Kohlenstoff, 6.48 pCt. Wasserstoff und 25.05 pCt. Schwefel, woraus eine einfache Formel sich nicht berechnen lässt. Dagegen beweist die Analyse des Oeles, welches nur durch Filtration getrocknet war, dass die gebildeten Producte sauerstofffrei sind.

Ein Theil des Oeles ist mit Wasserdampf, wenn auch schwer flüchtig. Im Destillate erstarrt das übergegangene Oel nach einiger Zeit krystallinisch. Dieselben Krystalle scheiden sich aus dem Oele selbst ab, wenn man dieses einige Tage starker Winterkälte aussetzt. Leichter erhält man sie aus dem Oel, wenn man dieses mit starkem Alkohol schüttelt, wobei die nicht krystallisirenden Beimengungen gelöst werden, und in einer Kältemischung abkühlt.

Häufig ist schon das bei der Einwirkung des Schwefelammoniums gebildete Oel <sup>1)</sup> mit grossen durchsichtigen Krystallen durchsetzt. Die auf dem einen oder anderen Wege gewonnenen Krystalle werden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie bilden kleine farblose Prismen, welche in Weingeist schwer, leicht in Chloroform und in Aether sich lösen.

Die Analysen und die Moleculargewichtsbestimmung (nach Raoult in Naphtalin) ergaben Werthe, welche für das Disulfid des  $\alpha$ -Phenyläthylmercaptans,  $C_{16}H_{18}S_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C H_3 \end{matrix} > C H . S . S . C H < \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C H_3 \end{matrix}$ , gut stimmen. Dass diese Constitution diesem Körper zukommt, wurde durch seine Ueberführung in das  $\alpha$ -Phenyläthylmercaptan bewiesen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{18}S_2$ .

Procente: C 70.07, H 6.35, S 23.35. Moleculargew. 272.

Gef. » » 70.07, » 6.68. » 23.11. » 269.

Das Disulfid ist geruchlos und schmilzt bei 57—58°.

<sup>1)</sup> Wenn es in der Winterkälte sich abscheidet.

Die Reduction zu dem  $\alpha$ -Phenyläthylmercaptan gelingt leicht und schnell, wenn man das Disulfid mit Zinkstaub und Eisessig einige Minuten erwärmt. Giesst man das so gewonnene Reactionsproduct in überschüssige Natronlauge, so löst sich Alles klar auf. Aus der klaren Lösung wird durch Salzsäure ein Oel gefällt, das ohne Zersetzung destillirt, und einen ähnlichen Geruch wie das Benzylmercaptan zeigt. Die Analyse ergab die vom Phenyläthylmercaptan erforderten Werthe.

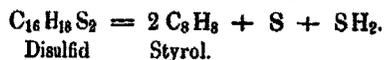
Analyse: Ber. für  $C_8H_9(SH)$ .

Procente: C 69.56, H 7.25, S 23.18.

Gef. » » 69.23, » 7.26, » 23.04.

Das  $\alpha$ -Phenyläthylmercaptan,  $C_6H_5 \cdot CH(SH) \cdot CH_3$ , siedet bei  $119 - 200^\circ$  unzersetzt, giebt mit Bleiacetat ein gelbes Mercaptid und zeigt im Uebrigen alle Reactionen der Mercaptane.

Besonders charakteristisch ist aber das Verhalten des Disulfids beim Erhitzen. Es zerfällt dabei ziemlich glatt nach der Gleichung:



Dem Styrol, welches durch Ueberführung in das Styrolbromid (Schmp.  $74 - 75^\circ$ ) charakterisirt wurde, sind nur kleine Mengen von Aethylbenzol beigemengt. Dessen Auftreten ist nach unseren früheren Beobachtungen ohne Weiteres verständlich. Bei der Destillation hinterbleibt nur ein geringer Rückstand, in welchem neben Schwefel die beiden isomeren Diphenylthiophene nachgewiesen wurden. Da die Bildung der Diphenylthiophene überall, wo Styrol und Schwefel bei höherer Temperatur zusammentreffen, früher von uns nachgewiesen wurde, bedarf ihre Bildung unter den vorliegenden Umständen keiner weiteren Ausführung.

Bei dieser Destillation zeigen die zuerst übergehenden Tropfen eine schwach blaue Färbung, ein Zeichen, dass hierbei eine Spur des einfachen Thioacetophenons vorübergehend auftritt.

Das Disulfid ist aber nur ein Theil des Productes der Einwirkung von Schwefelammonium auf Acetophenon. Der nicht erstarrende Theil des Oeles, aus welchem das Disulfid gewonnen war, wurde von Letzterem zuerst durch starkes Abkühlen und Absaugen, dann durch Destillation mit Wasserdampf möglichst befreit. Dabei ging unter geringer Schwefelwasserstoffabspaltung auch ein Theil des nicht erstarrenden Oeles über. Die Analyse des getrockneten Rückstandes, welcher einen schwachen lauchartigen Geruch besitzt, ergab folgende Werthe in Procenten.

Analyse: Gef. Procente: C 68.35, H 6.46, S 25.1.

Ein anderes Präparat, welches nicht mit Dampf behandelt und von dem Disulfid nur durch die Krystallisation des letzteren in

starker Winterkälte möglichst getrennt war, lieferte nachstehende Werthe.

Analyse: Gef. Procente: C 67.59, H 6.09, S 26.32.

Diese Zahlen entfernen sich ziemlich erheblich von den Werthen, welche einem geschwefelten Thioacetophenon entsprechen würden.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8S$ .

Procente: C 70.59; H 5.89, S 23.53.

Dafür, dass in dem Oel kein Thioacetophenon enthalten ist, spricht aber besonders der Umstand, dass es beim Erhitzen sich nicht blau färbt. Nur wenn man es sehr schnell stark erhitzt, tritt vorübergehend schwache Blaufärbung auf. Bei  $160^\circ$  beginnt Schwefelwasserstoff auszutreten, bei  $230^\circ$  ist eine lebhaft Gasentwicklung im Gange. Wird nunmehr abdestillirt, so erhält man ein ungefärbtes Destillat, welches viel Aethylbenzol neben wenig Styrol enthält, während zugleich Ströme von Schwefelwasserstoff entweichen. Im braungefärbten Rückstande finden sich die beiden mehrfach erwähnten Diphenylthiophene und freier Schwefel.

Der Nachweis des Styrols geschah durch Ueberführung in das bei  $74\text{--}75^\circ$  schmelzende Dibromid. Das Aethylbenzol wurde vom Styrol in der früher angegebenen Weise getrennt. Es ging zwischen  $132$  und  $133^\circ$  völlig über.

Die durch Krystallisation von einander getrennten Diphenylthiophene gaben bei der Analyse die folgenden Werthe:

Ber. für  $C_{16}H_{12}S$  in Procenten: C 81.36, H 5.08.

Gefunden für den Körper vom Schmp.  $119^\circ$  » 80.92, » 5.48.

» » » » » »  $152^\circ$  » 80.90, » 5.18.

Auch hier bildet sich das niedriger schmelzende Diphenylthiophen viel reichlicher als der isomere Körper. Beimengungen des letzteren bewirken, dass der Schmelzpunkt des ersteren bei  $121\text{--}122^\circ$  gefunden wird. Erst nach wiederholtem Umkrystallisiren bleibt er bei  $119^\circ$  constant.

Engler hat bei Beschreibung seines Versuches die Concentration des von ihm verwendeten Alkohols nicht angegeben. Da er auch das Ausfallen eines Oeles nicht erwähnt, ist anzunehmen, dass er stärkeren Alkohol als wir gebraucht hat. Um seinen Versuch auch unter diesen Bedingungen zu wiederholen, wurde in folgender Weise verfahren. 100 g Acetophenon wurden in 1500 com Alkohol gelöst. Die Mischung wurde bei Zimmertemperatur erst mit Ammoniak, dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Dabei krystallisirte ein grosser Theil des gebildeten Ammoniumhydrosulfids alsbald in Blättchen aus, während kein Oel abgeschieden wurde. Die Mischung blieb nun während 6 Wochen unter zeitweiligem Zuleiten von Schwefelwasserstoff sich selbst überlassen. Nach 14 Tagen bemerkte man neben

dem ausgeschiedenen Ammoniumsulfid eine geringe Menge eines dickflüssigen Oeles und später Krystalle von Schwefel. Nach 6 Wochen wurde vom Schwefel abgegossen und mit Wasser gefällt, wobei sich ein gelbes Oel abschied. Letzteres wurde durch Filtration getrocknet und destillirt. Nachdem etwas Alkohol, dem Spuren von Aethylsulfid beigemischt waren, unter  $100^{\circ}$  übergegangen war, stieg das Thermometer (im Dampf) schnell auf  $170^{\circ}$ , es erschienen einige Tropfen des blauen Oeles, während Ströme von Schwefelwasserstoff entwichen. Weiterhin ging ein farbloses Destillat über, von welchem ca. 40 ccm erhalten wurden. Bei  $220-250^{\circ}$  fing das Destillat an, in der Röhre zu erstarren. Mit der Destillation wurde erst aufgehört, als nichts mehr überging. Von den erstarrenden Producten wurden etwa 12 g gewonnen. In der Retorte blieb eine schwarze, theerartige Masse zurück, welche viel freien Schwefel enthielt. Die unter  $200^{\circ}$  überdestillirte Flüssigkeit wurde fractionirt destillirt. Einige Cubikcentimeter gingen unter  $100^{\circ}$  über (Aethylalkohol und Aethylsulfid). Ca. 20 ccm destillirten zwischen  $130$  und  $150^{\circ}$ ; diese Fraction wurde als ein Gemenge von Aethylbenzol (zu ungefähr  $\frac{3}{4}$ ) und von Styrol (zu ca.  $\frac{1}{4}$ ) in der öfter beschriebenen Weise erkannt. Das Thermometer stieg dann schnell bis auf  $200^{\circ}$ , wobei etwa 10 ccm destillirten, welche aus Acetophenon bestanden. Bei diesem Versuche hat sich, abweichend von den früher beschriebenen Darstellungen, wo das Acetophenon völlig verschwunden war, ein Theil des Acetophenons der Einwirkung des Schwefelammoniums entzogen, weil letzteres aus dem starken Alkohol zum grossen Theil auskrystallisirte. Dass die bei  $200^{\circ}$  siedende Fraction aus Acetophenon bestand, wurde ausser an dem Geruche der Substanz durch die Darstellung des Phenylhydrazons, das bei  $105^{\circ}$  schmolz, constatirt.

Das in der Röhre und der Vorlage erstarre Destillat wurde in Aceton gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Es enthielt nicht unerhebliche Mengen von freiem Schwefel, welcher durch Kochen mit Natroulauge beseitigt wurde. Es gelang dann leicht die Trennung dieser Substanz in die beiden oft erwähnten Diphenylthiophene weiter durchzuführen. Es wurden einige Gramm des bei  $119^{\circ}$  schmelzenden  $\alpha\beta'$ -Diphenylthiophens und mehr als 1 g des bei  $152^{\circ}$  schmelzenden  $\alpha\alpha'$ -Diphenylthiophens von Paal erhalten.

Die Analysen ergaben diesen Formeln entsprechende Werthe:

Ber. für $C_{16}H_{12}S$ in Procenten:	C	81.36,	H	5.08.
Gefunden beim Körper vom Schmp. $119^{\circ}$ :	»	80.95,	»	5.07.
»	»	»	»	152 $^{\circ}$ : » 80.98, » 5.18.

Wir haben also auch hier, der Vorschrift Engler's folgend, nur Diphenylthiophene aus den krystallisirenden Producten des Destillates erhalten. Da auch Engler eine bei  $119^{\circ}$  schmelzende Substanz auf dem gleichen Wege gewonnen hat, so wäre ohne Weiteres der Schluss

zulässig, dass der Körper, welchen Engler in der Hand hatte, tatsächlich mit dem  $\alpha\beta$ -Diphenylthiophen identisch sei, wenn nicht die von Engler ausgeführten Analysen sehr erheblich von dessen Zusammensetzung abweichende Werthe geliefert hätten. Die von Engler mitgetheilten Zahlen sind folgende:

Gef. Proc.: C 69.21, 69.49, 70.02, 69.10, H 4.95, 4.43, 4.45, 5.06, 5.06, S 24.15, 24.39.

Ber. für Thiacetophenon ( $C_8H_8S$ ): Proc.: C 70.85, H 5.89, S 23.53.

\* \* Diphenylthiophen,  $C_{16}H_{12}S$ : \* \* 81.36, \* 5.08, \* 13.56.

Nach den Analysen würde es also geradezu ausgeschlossen erscheinen, dass das Product Engler's ein Diphenylthiophen gewesen sein könnte. Nach unseren Erfahrungen ist aber diese Möglichkeit durchaus nicht unwahrscheinlich. Es wurde früher angeführt, dass die Diphenylthiophene in ihre Lösungen in Aceton und in Alkohol nicht unerhebliche Mengen von Schwefel mitnehmen, von welchem sie durch Krystallisation, auch wenn diese noch so oft wiederholt wird, nicht getrennt werden können. Dieser Umstand hat uns, bevor wir ihn erkannten, bei der Analyse der Diphenylthiophene nicht geringe Schwierigkeiten bereitet, so zwar, dass auch wir dabei Werthe fanden, welche den von Engler mitgetheilten sehr nahe kommen. Bei der Darstellung der Thiophene aus Zimmtsäure und Schwefel war zuerst so verfahren worden, dass wir die Schmelze mit Alkohol auskochten und das Product aus Weingeist umkrystallisirten. Da dieses ausgezeichnet krystallisirte, glaubten wir eine reine Substanz in Händen zu haben, und analysirten das Präparat, welches bei  $119^\circ$  anfang zu schmelzen und bei  $124^\circ$  ganz verflüssigt war.

Wir erhielten dabei folgende Werthe, welche nur beim Schwefel von den Zahlen Engler's abweichen:

Gef. Proc.: C 69.08, 69.1, 69.26; H 4.6, 4.48, 4.51; S 26.27, 26.45.

Nach Abtrennung des beigemengten Schwefels wurden aus demselben Präparate die beiden Diphenylthiophene in reinem Zustande gewonnen.

Aus diesen Thatsachen dürfte sich die Erklärung der Differenzen Engler's und unserer Beobachtungen wohl ergeben.

Da die Einwirkung des Schwefelammoniums auf Aldehyde sowohl als auf Ketone sehr leicht erfolgt, so zwar, dass manche Ketone, wie schon Engler gezeigt hat, nur auf diesem Wege in schwefelhaltige Verbindungen (unter gleichzeitiger Reduction) übergeführt werden, haben wir Versuche auch mit solchen Substanzen unternommen, welche von Schwefelwasserstoff direct nicht angegriffen werden. Es schien uns namentlich von Interesse, die Producte kennen zu lernen, welche durch Schwefelammonium aus Traubenzucker und ähnlichen Substanzen

gebildet werden. Die Reindarstellung dieser schwefelhaltigen Verbindungen, die zum Theil sehr leicht zersetzlich sind, begegnet aber nicht geringen Schwierigkeiten. Wir hoffen, bald über diese Versuche weiter berichten zu können.

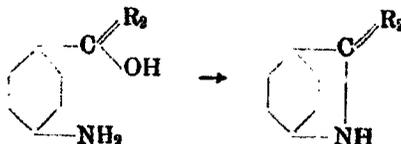
Freiburg i. B. Universitätslaboratorium.

186. Otto Dimroth und Johannes Thiele: Zur Reduction der Nitrobenzylchloride.

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

(Eingegangen am 8. April.)

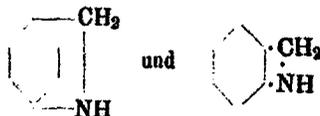
In der Absicht, die Muttersubstanz der Farbstoffe der Triphenylmethanreihe zu studiren, reducirten O. und G. Fischer<sup>1)</sup> *p*-Nitrobenzylacetat mit Zinnchlorür und Salzsäure, und erhielten nach dem Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff eine bei 95° schmelzende Base, welche sie als *p*-Amidobenzylalkohol ansahen. Sie stellten eine Reihe von Derivaten dar, und aus der Thatsache, dass das Chlorhydrat sich beim Erhitzen unter Gewichtsabnahme gelb färbte, schlossen sie, dass die bei der Farbstoffbildung aus den Farbbasen der Triphenylmethanreihe angenommene Reaction, Bildung einer Kohlenstoff-Stickstoffbindung nach dem Schema



wenigstens partiell auch bei dem *p*-Amidobenzylalkohol eintrete.

Gelegentlich einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung über die Reduction der Nitrobenzylchloride erhielten wir dieselbe Base aus dem *p*-Nitrobenzylchlorid und fanden, dass dieselbe nicht *p*-Amidobenzylalkohol, sondern *p*-Diamidobenzylsulfid ist.

Lellmann und Stickel<sup>2)</sup> erhielten aus *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid durch Reduction mit Zinnchlorür in der Siedehitze amorphe Basen, *p*- und *o*-Benzylidenimid, polymere Formen der Verbindungen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 724.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 1611.

Reducirt man indess bei niederer Temperatur, so erhält man mit beiden Chloriden klare, weingelbe Lösungen, aus denen keine Benzylidenimidzinn-doppelsalze ausfallen. Die mit Schwefelwasserstoff entzintten Lösungen geben beim Eindampfen gut krystallisirte schwefelhaltige Chlorhydrate, und zwar ist die *o*-Verbindung identisch mit dem von Jahoda<sup>1)</sup> und Gabriel<sup>2)</sup> beschriebenen *o*-Diamidobenzylsulfid,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , während die *p*-Verbindung bis auf den Schmp.  $105^\circ$  (Fischer giebt  $95^\circ$  an) vollkommen mit der von O. und G. Fischer als *p*-Amidobenzylalkohol beschriebenen Base übereinstimmt. Eine nach der Fischer'schen Vorschrift dargestellte Probe bestätigte die Identität beider Verbindungen und den höheren Schmelzpunkt. Die Analyse ergab, dass in beiden Fällen *p*-Diamidobenzylsulfid,



vorliegt.

1. Freie Base. Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ .

Procente: C 68.85, H 6.55, N 11.47, S 13.11.

Gef. » » 68.71, » 6.47, » 11.43, » 13.36, 13.00<sup>3)</sup>.

2. Chlorhydrat. Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S} \cdot 2\text{HCl}$ .

Procente: C 52.99, H 5.67, N 8.83, Cl 22.39.

Gef. » » 52.84, » 5.72, » 8.66, » 22.51.

3. Diacetylderivat. Schmp.  $188^\circ$  (übereinstimmend mit Fischer).

Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ .

Procente: S 9.76.

Gef. » » 9.90.

4. Dibenzoylderivat<sup>3)</sup>. Schmp.  $224^\circ$  (übereinstimmend mit Fischer).

Ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ .

Procente: S 7.08.

Gef. » » 7.04<sup>4)</sup>.

Beide Amidosulfide zeichnen sich dadurch aus, dass sie beim Behandeln mit Schwermetallsalzen in saurer Lösung äusserst leicht Schwefelwasserstoff abgeben. Mit Silberlösung z. B. fällt beim Erwärmen reichlich Schwefelsilber<sup>4)</sup>. Die Untersuchung der dabei entstehenden Producte ist im Gange. Gattermann<sup>5)</sup> hat den vermeintlichen *p*-Amidobenzylalkohol durch concentrirte Schwefelsäure mit *p*-Nitrotoluol zu Nitroamidobenzyltoluol condensirt. Demnach sind also auch, was bisher nicht bekannt war, Sulfide derartigen Condensationen zugänglich.

Den Mechanismus der Sulfidbildung vollkommen zu erklären, sind wir noch nicht in der Lage. Die Annahme, dass primär Amido-

<sup>1)</sup> Monatsb. f. Chem. 10, 874.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3521.

<sup>3)</sup> Analyse eines nach O. und G. Fischer aus Nitrobenzylacetat dargestellten Präparates.

<sup>4)</sup> O. und G. Fischer geben an, *p*-Amidobenzylalkohol reducirt Silberlösung.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 26, 2811.

benzylchloride, resp. *p*-Amidobenzyl-acetat oder -alkohol entstanden, welche dann mit Schwefelwasserstoff unter Bildung der Sulfide reagierten, ist an und für sich nicht sehr wahrscheinlich, und durch Versuche, welche wir mit *o*-Amidobenzylalkohol und -chlorid anstellten, ausgeschlossen.

Beobachtungen, welche nach Abschluss der Untersuchung eingehend publicirt werden sollen, besonders über das Verhalten der Nitrochloride bei der Reduction in methyl- und äthyl-alkoholischer Lösung, lassen uns vermuthen, dass intermediär die von O. und

G. Fischer gesuchte Verbindung , resp.  auf-

tritt, deren Polymere Lellmann und Stickel als Benzylidenimide beschrieben haben, und dass deren Kohlenstoff-Stickstoffbindung abnorm leicht sprengbar ist.

Durch Behandeln der sulfidliefernden Zinnchlorürlösung mit Zink erhält man z. B. die beiden Toluidine. Die Isolirung der hypothetischen Zwischenproducte, welche in vielen Beziehungen von Interesse sein dürften, ist Gegenstand weiterer Versuche. Ebenso werden die Lellmann'schen Benzylidenimide in den angedeuteten Richtungen von Neuem untersucht.

Ein Condensationsproduct, welches in Entstehung und Constitution mit den vermutheten monomolecularen Benzylidenimiden eine gewisse Aehnlichkeit hat, liegt bereits in dem Anthranil vor, und es scheint uns sehr wahrscheinlich, dass man auf ähnlichem Wege auch zum

*p*-Anthranil  wird gelangen können.

Von weiteren Reductionsversuchen mit den Nitrobenzylchloriden sei vorerst nur erwähnt, dass das *p*-Nitrobenzylchlorid durch Eisenhydroxydul zu *p*-Diamidodibenzyl reducirt wird, ein Vorgang, der an die von Roser<sup>1)</sup> beobachtete Bildung von *p*-Dinitrodibenzyl durch Einwirkung von alkalischem Zinnoxidul auf Nitrobenzylchlorid erinnert.

Sämmtliche Versuche werden auch auf die *m*-Reihe, deren Benzylidenimid ja von Lellmann und Pekrun<sup>2)</sup> bereits dargestellt ist, ausgedehnt werden. Wir hoffen, bald ausführlich über unsere nach den angedeuteten Richtungen begonnenen Untersuchungen berichten zu können.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 238, 364.

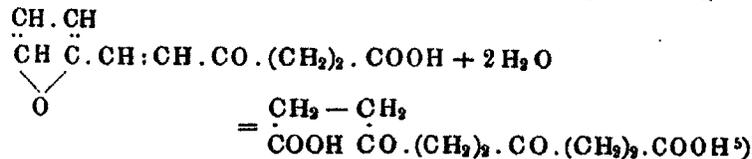
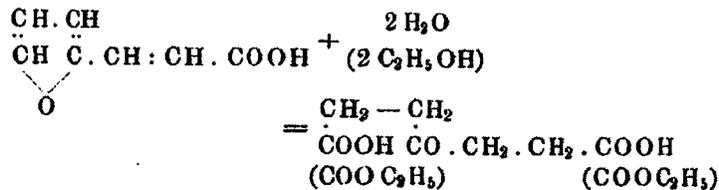
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 259, 59.

187. E. Hofacker und E. A. Kehler: Ueber eine neue  
zweibasische Ketonsäure, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>.

(Eingeg. am 16. April.)

Vor einiger Zeit veröffentlichte der Eine von uns, gemeinschaftlich mit W. Kleberg<sup>1)</sup>, eine vorläufige Mittheilung über Furfurallävulinsäuren und einige ihrer Abkömmlinge. Durch die Erkrankung und das leider so früh erfolgte Hinscheiden des genannten geschätzten Mitarbeiters schritt die Fortsetzung der betreffenden Versuche nur langsam voran; wir haben dieselben wieder aufgenommen und richteten unsere Bemühungen zunächst auf die Verbesserung der Ausbeuten. Die sehr zeitraubenden Vorarbeiten machen es uns erst heute möglich, einige weitere Beobachtungen mitzutheilen, um damit den ungestörten Fortgang der Untersuchung zu sichern.

Bei der Condensation von Furfarol und Lävulinsäure verfolgten Ludwig und Kehler den Zweck, durch Einwirkung von Salzsäuregas resp. Anlagerung von Wasser (bezw. Alkohol) den Furfuranring der Furfurallävulinsäuren auf ähnliche Weise zu öffnen, wie dies von W. Marckwald<sup>2)</sup> bei der Furfuracrylsäure geschehen ist. Dieses Ziel war vielleicht bei allen von uns dargestellten neuen Säuren erreichbar, am leichtesten jedoch, wie dies H. Erdmann<sup>3)</sup> in Uebereinstimmung mit unserer eigenen Ansicht zuerst ausgesprochen hat, wohl bei der  $\delta$ -Furfurallävulinsäure, da die Bildung des zu erwartenden Diketonsäureesters hier genau ebenso verlaufen kann, wie jene des Propionondicarbon- (Acetondiessig-, Hydrochelidon-) säureäthers aus der Furfuracrylsäure<sup>4)</sup>:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 345; vergl. auch diese Berichte 24, 2776, 4104 (A. Ludwig und E. A. Kehler).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 2813; 21, 1398.      <sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 3201.

<sup>4)</sup> W. Marckwald, loc. cit.

<sup>5)</sup> Die Oxy lactonformel für die Lävulinsäure lassen wir der Einfachheit wegen zunächst ausser Betracht.

Die angestellten Versuche ergaben aus der  $\beta$ -Säure ein dunkles, zur weiteren Untersuchung vorerst nicht einladendes Oel; die  $\delta$ -Säure lieferte dagegen bei der Behandlung mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung einen leicht und sehr schön krystallisirenden Körper<sup>1)</sup>.

Wir entschlossen uns deshalb, die Reaction zunächst an der  $\delta$ -Furfurallävulinsäure zu studiren; vor allem anderen musste eine einfachere Darstellungsweise, sowie eine weniger mühevollere Trennung von der gleichzeitig entstehenden  $\beta$ - $\delta$ -Säure ermittelt werden, was mittels des nachstehend beschriebenen Verfahrens gelang:

46.4 g Lävulinsäure in 500 ccm Wasser gelöst wurden in einem 2 l-Kolben mit einer Lösung von 38.4 g Furfural in 50 ccm Alkohol (96 Vol.-Proc.) auf 56° erhitzt und sodann mit 30 g Natronhydrat in 300 ccm Wasser versetzt; falls die Temperatur des Gemenges hierbei — wie gewöhnlich bei Anwendung kalter Lauge — unterhalb 60° blieb, erhitzen wir bis dahin und erhielten durch sofortiges Entfernen der Flamme die Temperatur genau 5 Minuten auf der bezeichneten Höhe. Nach Ablauf dieser Zeit rief ein Tropfen der Flüssigkeit, wie schon früher<sup>2)</sup> angegeben, auf blauem Lackmuspapier deutlich grüne Färbung hervor. Nachdem das Gefäss unter dem Wasserhahn möglichst schnell auf die Temperatur des Leitungswassers abgekühlt worden, giesst man die Lösung in eine geräumige Schale und setzt unter beständigem Umrühren so lange verdünnte reine Salzsäure (1 Vol. conc. HCl: 4 Vol. H<sub>2</sub>O) hinzu, bis keine Trübung mehr entsteht. Der gesammte ausfallende, zunächst ölige Niederschlag wird nach einigem Stehen unter der Flüssigkeit durch anhaltendes Rühren zum Erstarren gebracht; man vereinigt ihn mit dem aus den sauren Mutterlaugen sich nach längerem Stehen abscheidenden Antheil und befreit die Masse durch Auswaschen mit Wasser von anhaftender Salzsäure.

Das anfangs gelb gefärbte, beim Liegen an der Luft braun werdende Product — ein Gemenge von  $\delta$ -Furfural- mit  $\beta$ - $\delta$ -Difurfurallävulinsäure — behandelten wir behufs Trennung beider wiederholt mit heissem, aber nicht kochendem Wasser, wobei vorwiegend die  $\delta$ -Säure in Lösung geht; die Behandlung wird so lange fortgesetzt, bis die von der im heissen Wasser schmelzenden Substanz ausgehende Wolken- bzw. Fadenbildung aufhört und der Rückstand ( $\beta$ - $\delta$ -Säure) nicht mehr schmilzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 351 (Kehrer und Kleberg).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2776 (Ludwig und Kehrer). — Die Ursache der Grünfärbung beruht offenbar auf dem Umstande, dass die stark alkalische, grün opalescierende Lösung an sich eine eigenthümlich gelb- bis weinrothe Farbe zeigt.

Das aus den erkalteten wässrigen Auszügen ausfallende Säuremenge unterworfen wir wiederholt derselben Behandlung; es empfiehlt sich, auf kochendem Wasserbade zu arbeiten, um eine sorgfältige Trennung der wässrigen Auszüge von der am Boden bleibenden dunkel gefärbten öligen Schicht zu bewirken, was, falls die Flüssigkeit nicht zu heiss geworden ist, durch Decantiren eventuell Filtriren durch einen Baumwollenbausch leicht erreicht wird.

Sobald sich das Product ohne jeglichen Rückstand in Wasser löst, digerirt man längere Zeit mit Thierkohle, filtrirt durch einen erwärmten Trichter und lässt erkalten. Die so gewonnene Säure bildet lange, büschelförmig vereinigte, schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 115—116°<sup>1)</sup>; letzterer bleibt derselbe, auch wenn man die Säure behufs weiterer Reinigung noch mit viel Aether und Thierkohle umkrystallisirt, worauf sie in den von Ludwig und Kehler<sup>2)</sup> beschriebenen, weissen resp. ganz schwach gelblichen Prismen erhalten wird.

Bei genauem Einhalten obiger Vorschrift beträgt die Ausbeute aus 4 Versuchen regelmässig ca. 296 g lufttrocknen Rohproducts; nach der Reinigung verbleiben nur 20—22 g zur weiteren Verarbeitung genügend reiner  $\delta$ -Furfurallävulinsäure.

#### Oeffnung des Furfurankerns.

Behufs Sprengung des Furfuranringes verfahren wir anfangs in derselben Weise, wie W. Marckwald<sup>3)</sup> bei der Furfuracrylsäure, später einfacher, wie folgt: Wir leiteten in eine Lösung von 5 g  $\delta$ -Furfurallävulinsäure in 20 ccm Alkohol einen kräftigen Strom von Salzsäuregas; die sich stark erheizende Flüssigkeit nimmt allmählich eine braune, dann schön dunkel-olivgrüne, schliesslich schwarze Farbe an; nach ca. 30 Minuten zeigt das schwarze Gemisch einen deutlich violetten Stich und starke Verharzung, womit die Einwirkung als beendet betrachtet werden kann. Die noch einige Stunden sich selbst überlassen gebliebene Masse befreiten wir auf dem Wasserbade von Alkohol und Salzsäure, machten den Rückstand mit Natronlauge (schliesslich mit Sodalösung) alkalisch und schüttelten, nachdem die vorhandene Harzmasse möglichst zerkleinert worden war, wiederholt mit Aether aus.

Die mit Wasser gewaschenen ätherischen Lösungen hinterlassen nach dem Verdunsten durch dunkelbraune, harzige Schmierer verunreinigte dünne Blättchen, deren Reinigung anfangs die grössten Schwierigkeiten bereitete; schliesslich gelang diese durch öfteres

<sup>1)</sup> Ludwig und Kehler, diese Berichte 24, 2777, fanden den Schmelzpunkt früher etwas niedriger, bei 113°.

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

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 2813.

Ausziehen des vollkommen ätherfreien Productes mit leicht flüchtigem, heissem Petroläther. Die Verunreinigungen blieben als gelbbraune, flüssige Massen am Boden des Gefässes, während aus den decantirten farblosen Lösungen sich in kürzester Zeit schneeweisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $46^{\circ}$  abschieden.

Die Analyse dieses Körpers führte zur Formel des Diäthyläthers einer *p-q*-Diketosebacin-(normalen Dilävulin- oder Acetylaceton-diessig-) -säure:  $\text{COO C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{C H}_2)_2 \cdot \text{CO} \cdot (\text{C H}_2)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C C H}_2)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  <sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6$ .

Procante: C 58.71, H 7.75.

Gef. » » 58.74, 58.86, 58.75, » 7.84, 7.89, 7.82.

Der Ester löst sich äusserst leicht in Aether, leicht in Aceton, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methyl- und Aethylalkohol, schwerer in Schwefelkohlenstoff, nicht in Wasser, in welchem er beim Erhitzen zu einem schwach gelblich gefärbten Oel zusammenschmilzt. Beim langsamen Verdunsten einer ätherischen Lösung des reinen Körpers erhält man grosse, farblose, wasserhelle, aufeinander gelagerte, anscheinend rhombische Tafeln.

Der auf dieselbe Weise darstellbare Dimethyläther vom Schmp.  $92^{\circ}$  (genauere Angabe vorbehalten) wird am besten durch Umkrystallisiren aus heissem, leicht flüchtigem, mit einer zur Lösung eben genügenden Menge Benzol versetzten Petroleumäther und Thierkohle gereinigt. In Aether ist er bedeutend schwerer löslich als der Diäthyläther, dem er im Aeusseren ziemlich ähnlich ist.

Beide Ester, besonders der Aethyläther, besitzen im Gegensatz zur Säure einen ungemein bitteren Geschmack.

Die Ausbeuten sind leider sehr gering und auch bei gleichmässigem Arbeiten schwankend; die Ursache hiervon liess sich bis jetzt nicht ermitteln. Bestenfalls erhielten wir aus 5 g  $\delta$ -Furfurallävulin-säure 1.8 g Rohproduct.

#### Darstellung der Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$ .

Die Verseifung der Ester gelingt am besten durch kurzes Erhitzen mit concentrirter reiner Salzsäure auf dem Wasserbade; der je nach Reinheit des Ausgangsmaterials mehr oder weniger gefärbte Kolbeninhalt wird durch Abdampfen von überschüssiger Salzsäure befreit und die sich aus dem erkalteten Rückstand nach kurzer Zeit als Krystallbrei abscheidende Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser, schliesslich unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Sie schmilzt bei  $156-157^{\circ}$ , ist in kaltem Wasser leicht, in heissem sehr leicht löslich, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Petroläther, Chloroform auch bei längerem Erwärmen fast unlöslich; von kaltem Alkohol, Aceton, Essigäther wird

<sup>1)</sup> Vergl. H. Erdmann, diese Berichte 24, 3204.

sie wenig, in der Wärme leicht aufgenommen. Aus heissem Wasser krystallisirt die Säure in schneeweissen Blättchen oder Schüppchen. Sie schmeckt und reagirt stark sauer, färbt sich mit conc. reiner Schwefelsäure gelb, verbrennt auf dem Platinblech nach dem Schmelzen mit weissem Rauch ohne charakteristischen Geruch; beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung findet starke Reduction unter Bräunung der Flüssigkeit statt; ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte anscheinend nicht verändert; bei der Behandlung mit Jod und Kalilauge bildet sich kein Jodoform. Als Ketonsäure giebt sich die Säure dadurch zu erkennen, dass sie mit Phenylhydrazin in schwach essigsaurer Lösung ein rasch erstarrendes Hydrazon liefert.

Analys: Ber. für  $C_{10}H_{14}O_6$ .

Procente: C 52.15, H 6.13.

Gef. » 52.10, 52.16, » 6.19, 6.27.

Das neutrale, amorph ausfallende Silbersalz ist in kaltem Wasser leicht löslich. Das Zinksalz bildet silberweisse Blättchen.

Die Säure zeigt in manchen Eigenschaften unverkenubare Aehnlichkeit mit der Hydrochelidon- (Acetondiessig-, Propionondicarbon-) säure<sup>1)</sup>.

Weit weniger glatt verläuft die Verseifung der von uns als  $\gamma$ - $\phi$ -Diketosebacinsäurediäthyläther bezeichneten Verbindung mit alkoholischem Kali, insbesondere bei zu langem Erhitzen und Ueberschuss von Alkali<sup>2)</sup>; man erhält ein nach dem Ansäuern nur schwer erstarrendes Product, welches sich als ein Gemenge von zwei Säuren, der oben beschriebenen und einer Säure vom Schmp. 89—90° erwies.

Letztere gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether; die *n*-Dilävalinsäure bleibt in der wässrigen Lösung, aus der sie leicht abgetrennt werden kann.

Die bei 89—90° schmelzende Säure findet sich auch in den von der Sprengung des Furfurankerns herrührenden alkalischen Laugen vor; wir gewannen sie aus denselben durch Abdampfen der mit Salzsäure übersättigten Lösungen zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Aether oder Alkohol und Umkrystallisiren der aus dem Lösungsmittel hinterbleibenden Säure mit heissem Wasser. Die noch nicht näher untersuchte Verbindung giebt ein gut krystallisirendes Kalk- und Zinksalz.

Stuttgart, Technische Hochschule, Laboratorium für allgem. Chemie, April 1895.

<sup>1)</sup> L. Haitinger und A. Lieben, Monatsch. 5, 353 (1884). W. Marckwald, diese Berichte 20, 2813; 21, 1398. J. Volhard, Ann. d. Chem. 253, 206; 267, 48. A. Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] 44, 118.

<sup>2)</sup> Dieser uns anfänglich nicht bekannte Umstand verursachte einen sehr erheblichen Verlust an dem so mühsam zu beschaffenden Material, wodurch die Arbeit eine wesentliche Verzögerung erlitt.

188. E. C. C. Baly und J. C. Chorley: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf die Lignocellulosen.

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Aus den Untersuchungen von Cross und Bevan, deren Resultate kürzlich in einer Monographie (»Cellulose«, Longmans, London 1895) zusammengefasst sind, geht hervor, dass die Lignocellulosen nicht Gemische von Cellulose und »incrustirenden Substanzen« sind, sondern vielmehr esterartige Verbindungen von Cellulose mit dem Complex von Gruppen, welchen man zweckmässig unter der Bezeichnung »Nichtcellulose« zusammenfassen kann. (loc. cit. S. 155—161.)

Die Reaction zwischen den Lignocellulosen und verdünnter Salpetersäure, welche von den genannten Chemikern untersucht worden ist<sup>1)</sup>, verläuft, wie sich herausstellte, in der Hauptsache zwischen der Säure und dem letzterwähnten Complex, indem die Cellulose lediglich als unveränderter Rückstand abgetrennt wird. Die hervorstechendste Seite der Reaction ist diese scharfe Trennung der beiden Gruppen von Bestandtheilen, das grössere Interesse aber richtet sich auf die Aufklärung der complicirten Reactionen, durch welche die Nichtcellulosegruppen oxydirt und zum grössten Theil zu löslichen Abkömmlingen hydrolysirt werden. Wir haben diese Aufgabe unternommen und unsere Untersuchungen waren hauptsächlich auf eine quantitative Bestimmung der gasförmigen Producte gerichtet.

Es ist früher festgestellt worden (loc. cit.) 1) dass die charakteristischeren von den gasförmigen Producten salpetrige Säure und Cyanwasserstoffsäure sind, wodurch also eine directe Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff angezeigt wird; 2) dass die spezifische Zersetzung abhängig ist von der Gegenwart von salpetriger Säure und dass sie durch Zusatz von Harnstoff vollkommen zum Stillstand gebracht wird; 3) dass die zerstörende Oxydation der Nichtcellulose sich auf einen kleinen Theil ihrer constituirenden Gruppen beschränkt, denn die Reaction wird durch eine verhältnissmässig geringe Säuremenge bei beträchtlichen Verdünnungen (3 bis 5 pCt.  $\text{HNO}_3$ ) und niederen Temperaturen vollendet; ferner ist auch die Quantität der bei der Reaction sich bildenden gasförmigen Kohlenstoffverbindungen verhältnissmässig gering; 4) endlich, dass die mit den Nichtcellulosegruppen verbundene Stickstoffmenge in jedem Stadium der Zersetzung verhältnissmässig gering ist.

Wir haben zu unseren Versuchen Buchenholz angewandt, da dasselbe einen Repräsentanten der Klasse der vollkommen verholzten Fasern darstellt. Die Menge der Salpetersäure betrug in der Regel 33 pCt. ( $\text{HNO}_3$ ) von dem Gewicht des Holzes in 10 procentiger wäss-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1772. Proc. Chem. Soc. 96, 61.

riger Lösung und die Reaktionsbedingungen waren 4 bis 5stündiges Erhitzen im Wasserbade, wodurch die Zersetzung bis zur äussersten Grenze geführt wird, d. h. bis zur fast vollkommenen Elimination des Stickstoffs in Gestalt gasförmiger Producte.

Die gasförmigen Zersetzungsproducte waren Kohlenoxyd, Kohlen- säure, Stickstoffdioxyd ( $N_2O_4$ ), Stickoxyd ( $N_2O_2$ ), Stickoxydul ( $N_2O$ ), Stickstoff und Cyanwasserstoffsäure. Ihre gesonderte Bestimmung bot nicht geringe analytische Schwierigkeiten.

Im Folgenden geben wir einen kurzen Umriss der angewandten Methoden. Die Reaction wurde in einem Glaskolben vorgenommen und die Producte in der folgenden Reihenfolge durch Absorptions- gefässe geleitet:

a) Verdünnte Schwefelsäure, welcher eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali zugesetzt war, stets in geringem Ueberschuss (Gemeinsame Bestimmung von  $N_2O_4$  und HCN)<sup>1)</sup>.

b) Die Gase werden darauf über Chlorcalcium getrocknet und passirten dann

c) gewogene Röhren, welche Natronkalk enthielten (Bestimmung der Kohlensäure).

d) Die übrig bleibenden Gase wurden über Quecksilber aufge- fangen und nach der folgenden Methode analysirt:

1. Stickoxyd, nach Hinzufügung von Sauerstoff und Absorption des Stickstoffdioxys.

2. Kohlenoxyd; ein bekanntes Volum Wasserstoff wurde hinzu- gefügt und nach der Explosion und Absorption durch Kalilauge wurde das Kohlenoxyd aus der gesammten Contraction berechnet. Es wurde angenommen, dass Wasserstoff und Sauerstoff sich mit einander unter Ausschluss des Stickoxyduls verbinden.

3. Stickoxydul; eine zweite Explosion lieferte die Daten zur Be- rechnung des Gehalts an diesem Gase.

4. Stickstoff wurde aus dem ursprünglichen Gas berechnet.

Es erscheint uns unnöthig, alle Einzelheiten dieser analytischen Methoden aufzuführen; dieselben sind in einer Abhandlung enthalten, welche gleichzeitig den »Chemical News« eingesandt worden ist.

Die Zusammensetzung des über Quecksilber aufgefangenen und in der beschriebenen Weise analysirten Gasgemenges war die folgende:

$$\begin{array}{r} N_2 = 46.36 \text{ pCt.} \\ N_2O = 21.87 \text{ } \\ N_2O_2 = 21.69 \text{ } \\ CO = 9.87 \text{ } \end{array}$$

99.79 pCt.

<sup>1)</sup> Die Blausäure wurde in unabhängigen Versuchen gesondert als Cyan- silber bestimmt; aus 9 g Holz und 35 cem 10 procentiger Salpetersäure betrug die erhaltene Menge 0.58 g = 0.116 g HCN.

Bei Berechnung der Resultate auf die ursprünglichen Gewichtsmengen der reagirenden Substanzen — Holz und Salpetersäure — musste das in den Absorptionsgefässen und in den Reaktionskolben zurückbleibende Volum in Rechnung gezogen werden und zwar unter der Annahme einer mehr oder weniger gleichartigen Zusammensetzung. Die Einzelheiten dieser Berechnungen sind in unserer zweiten Mittheilung (s. o.) vollständig wiedergegeben und lassen wir dieselben daher hier aus. Wir gehen sogleich zur Aufstellung der vollständigen Resultate über:

Quantität des Buchenholzes: 9 g (bei 100° getrocknet).

› der Salpetersäure: 35 g von 9.64 pCt.  $\text{HNO}_3$ .

Reactionsbedingungen: Vierstündiges Erhitzen bei 95—100°.

Bestimmung der gasförmigen Producte:

	ccm	Procente	Gewicht	Stickstoff- gehalt	Kohlenstoff- gehalt
$\text{N}_2$ . . .	212	18.3	0.266	0.266	—
$\text{N}_2\text{O}$ . . .	109	9.4	0.215	0.137	—
$\text{N}_2\text{O}_2$ . . .	108	9.3	0.144	0.067	—
$\text{N}_2\text{O}_4$ . . .	383	33.2	0.789	0.240	—
$\text{HCN}$ . . .	96	8.3	0.116	0.060	0.051
$\text{CO}_2$ . . .	199	17.2	0.393	—	0.107
$\text{CO}$ . . .	49	4.3	0.061	—	0.026
	1156	100.0	1.984	0.770	0.184

In Betreff der Genauigkeit der in der obigen Tabelle enthaltenen Resultate ist das Folgende zu bemerken. Da die Verbindungen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCN}$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  direct bestimmt wurden, so kann man diese Resultate als innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen genau ansehen. Bei Berechnung des Restes war es nothwendig, wie bereits erwähnt, gewisse Annahmen zu machen, welche grössere Fehler im Gefolge haben. Der Annäherungswerth lässt sich schätzen, wenn man die Daten für den Stickstoff in Rechnung zieht. Der in Gestalt von Salpetersäure angewandte Stickstoff betrug 0.750 g, die aus dem bestimmten entwickelten Volum Stickstoff und stickstoffhaltiger Verbindungen sich berechnende Stickstoffmenge beträgt 0.770 g. Wenn man die ungewöhnlichen Complicationen, welche hier auftreten, sowie den Zweck dieses Theils unserer Beobachtungen in Betracht zieht, so sind die Resultate genau genug, um das hauptsächlichste Wesen der Zersetzung festzustellen.

1. Da die Verbindungen  $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}_2$  zusammen 52.4 pCt. des Stickstoffs der angewandten Salpetersäure darstellen, so geht

<sup>1)</sup> Jedes dieser drei Gase wurde für sich in der oben beschriebenen Weise bestimmt, die übrigbleibenden Gase waren die Bestandtheile des Gemenges (d), welches über Quecksilber aufgefangen wurde.

daraus hervor, dass derjenige Theil der Salpetersäure, welcher einer volltändigen Desoxydation unterliegt, 20 pCt. vom angewandten Holz beträgt.

2. Man kann annehmen, dass die Holzsubstanz annähernd 50 pCt. Kohlenstoff enthält. Von 4.5 g Kohlenstoff in 9 g Holz werden also 0.138 g durch Zersetzung zu gasförmigen Producten oxydirt, d. h. nur 2.95 pCt.

Bevor wir endgültige Schlussfolgerungen betreffs des Mechanismus der Reaction ziehen, haben wir uns mit den rückständigen Producten zu beschäftigen.

Bei dem oben beschriebenen Versuch wurden die folgenden bestimmt:

a) Faseriger Rückstand: Die am Ende übrigbleibende Faser des Holzes im Zustand annähernd reiner Cellulose . . . . .	48.00 pCt.
b) Flüchtige Säure: Hauptsächlich Essigsäure, berechnet auf Essigsäure . . . . .	11.80 »
c) Oxalsäure: Als Calciumsalz in essigsaurer Lösung gefällt . . . . .	3.84 »
d) Lösliche Abkömmlinge der Nichtcellulose	26.16 »
	<u>89.80 pCt.</u>

a) Ueber diesen »Cellulose«-Rückstand braucht nur wenig gesagt zu werden. Er enthält Oxycellulosegruppen, denn er liefert bei der Destillation mit Salzsäure (spec. Gew. 1.06) 4.5 pCt. Furfurol. Bei der Behandlung mit Nitrirungssäure wurde ein hoch nitriertes Product erhalten. Es mag hier der folgende Versuch, der in Vergleich mit Baumwolle ausgeführt wurde, angeführt werden.

	Ausbeute in Procenten der Cellulose	Stickstoffgehalt des Products
Buchenholzcellulose . . .	170.4	12.91 pCt.
Baumwollcellulose . . .	174.0	12.96 »

Beim kurzen Behandeln (3 Minuten) mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.5 allein, und darauffolgendes Eintauchen in kaltes Wasser:

Ausbeute an Nitroproduct 140.3 pCt. enthaltend 11.0 pCt. N.

b) Die flüchtige Säure. Es wurde eine grössere Anzahl von Bestimmungen dieser Producte ausgeführt, wobei sowohl das Verhältniss der Säuremenge zu der des Holzes als auch die Dauer der Digestion variirt wurde. In den Fällen, wo die löslichen Producte Stickoxydrückstände enthielten, wurden die Lösungen mit Eisen (Draht) bei Gegenwart von Schwefelsäure behandelt und destillirt. Das von Stickstoffsäuren freie Destillat wurde mit Normalsodalösung titirt. Die Ausbeuten schwankten zwischen 8 und 12 pCt., auf Essigsäure

berechnet. In einigen Fällen wurden die Lösungen vor der Destillation mit Permanganat oxydirt; doch wurden dadurch die Ausbeuten an flüchtiger Säure nicht beeinflusst.

Es wurden auch vergleichende Versuche mit anderen typischen Lignocellulosen ausgeführt. Jute, welche dieselben allgemeinen Eigenschaften hat wie Buchenholz, gab ebenso hohe Ausbeuten (12 pCt.), Fichtenholz dagegen, welches einen vollkommen andern Typus der Verholzung darstellt, ergab niedrige Ausbeuten (3 — 4 pCt.). Diese Resultate stimmen mit denjenigen überein, welche bei der trockenen Destillation erhalten wurden.

c) Die Oxalsäure ist nur in geringer Menge vorhanden — 3 — 4 pCt. des Holzes. Wenn man diese Menge zu derjenigen der Kohlensäure und des Kohlenoxyds hinzurechnet, welche zusammen die Producte der zerstörenden Oxydation darstellen, so lässt sich der Theil der Lignocellulose, welcher dieser vollständigen Auflösung anheimfällt, zu 10 pCt. annehmen.

d) Beim Verdampfen der Lösung der löslichen Nebenproducte der Reaction erhält man einen gelben gummiartigen Rückstand, ein Gemenge schlecht definirter Körper von ausgesprochen saurem Charakter. Alle Versuche, diesen Complex in die gut definirten zwei-basischen Säuren mit sechs oder fünf Kohlenstoffatomen überzuführen, schlugen fehl. Bei weiterer Oxydation mit Salpetersäure unter sorgfältig geleiteten Bedingungen findet eine weitere beträchtliche Bildung von Oxalsäure neben flüchtigen Säuren und Oxyden des Kohlenstoffs statt.

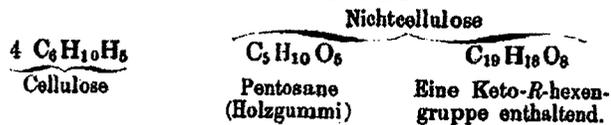
Beim Schmelzen mit Alkalihydraten bei 250° wird der Complex in Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure aufgespalten. Aromatische Producte werden nicht gebildet.

Die bei der ursprünglichen Reaction direct erhaltenen Producte zeigen noch viele von den wesentlichen Merkmalen der als Nicht-cellulose bezeichneten Bestandtheile des ursprünglichen Holzes, insbesondere die Eigenschaft, zu Furfurol condensirt zu werden.

Es scheint daher, dass im Allgemeinen die ersten Gruppen, welche bei der ursprünglichen Reaction angegriffen werden, die Keto-R-hexenmoleküle der Lignocellulose sind; diese fallen schliesslich der zerstörenden Oxydation anheim. Darauf werden zunächst die Pentosane und die  $\beta$ -Cellulosen angegriffen und unter gleichzeitiger, je nach der Dauer und Temperatur der Reaction grösserer oder geringerer Oxydation aufgelöst.

Ohne zu versuchen, eine exacte Formulirung der Reactionen zu geben, wollen wir die so festgestellten numerischen Beziehungen in angenäherten Molecularverhältnissen folgendermaassen zusammenstellen.

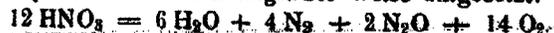
Die Lignocellulose lässt sich auffassen als:



Wenn man nur denjenigen Theil der Salpetersäure in Rechnung zieht, welcher zu Stickoxydul und Stickstoff desoxydirt wird, so ist das Molecularverhältniss  $4 \text{ HNO}_3$ .

Die Reaction besteht also in der Hauptsache in der zerstörenden Oxydation der einen Ketohexengruppe des Nichtcellulosecomplexes. Die Essigsäure bildet sich zum Theil aus dieser Gruppe im Verein mit Methylrückständen, welche aus den damit verbundenen Gruppen stammen.

Die Salpetersäure wird in folgender Weise umgesetzt:



Wenn man für die Hexengruppe die angenäherte Formel  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$  annimmt und in Betracht zieht, dass der Kohlenstoffsechsering unter gleichzeitiger Vereinigung von  $\text{COOH}$  und  $\text{CH}_3$  zersetzend oxydirt wird, so stellt sich das moleculare Verhältniss dieser charakteristischen Producte wie folgt:



d. h. von den 6 Kohlenstoffatomen werden zwei als Essigsäure abgespalten. Der Rest wird in gleicher Weise oxydirt und nach der Oxydation werden zwei Kohlenstoffatome als  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  in Freiheit gesetzt und zwei bleiben als Oxalsäure zurück.

Die übrigen Gruppen der complexen Lignocellulosen, welche oben formulirt sind, werden in folgender Weise aufgelöst.

Die Cellulose wird unlöslich abgeschieden und zwar in dem ungefähren Verhältniss <sup>1)</sup>  $4 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ , das Pentosan wird gelöst und der Rückstand des Lignosecomplexes wird gleichfalls hydrolysirt und gelöst.

Unter den oben beschriebenen Reactionsbedingungen ist die Auflösung der Nichtcellulose eine vollständige. Die Reaction kann andererseits leicht bis zu jedem beliebigen Grenzstadium geführt und die Isolirung der Cellulose durch Behandlung mit alkalischen Lösungen vervollständigt werden.

Die Reactionen behalten jedoch ihre specifischen Merkmale selbst bei sehr weitgehenden Veränderungen der Versuchsbedingungen bei; in allen Fällen sind es die für die verholzten Cellulosen speciell charakteristischen ungesättigten Gruppen, welche für sich allein und in specifischer Weise angegriffen werden.

Laboratorium der Herren Cross und Bevan, London W. C.

<sup>1)</sup> Die Cellulose unterscheidet sich, wie nochmals erwähnt werden mag, von der typischen Cellulose von dieser Formel dadurch, dass sie nur 43 pCt. Kohlenstoff enthält und beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure 4 — 5 pCt. Furfurol liefert.

189. Victor H. Veley: Ueber das Hydrat der Salpetersäure  
 $\text{HNO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und Bemerkungen über Reactionen zwischen  
 Salpetersäure und organischen Verbindungen.

(Eingeg. am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim).

Da es den Anschein hat, dass sowohl die chemischen als auch die physikalischen Eigenschaften der Salpetersäure bei einer procentischen Zusammensetzung von etwa 33 pCt., welche einem Hydrat der Formel  $\text{HNO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{HNO}_3 = 33.33\text{pCt.}, \text{H}_2\text{O} = 66.66\text{pCt.}$ ) entspricht, verändert oder modificirt werden, so wird es nicht ohne Interesse sein, die weiteren Beweise dafür, welche sich aus verschiedenen Quellen herleiten lassen, heranzuziehen.

1. F. Kohlrausch und O. Grotian<sup>1)</sup> fanden, dass der Maximalwerth der elektrischen Leitfähigkeit ( $10^8 \text{K}^0$ ) einer Concentration entspricht, welche oberhalb 30 pCt. und unterhalb 37 pCt., jedoch näher an ersterem als an letzterem Punkt liegt. Gegenwärtig bin ich in Gemeinschaft mit Herrn T. T. Manley mit einer sorgfältigeren Prüfung der Leitfähigkeit der Säure innerhalb dieser und anderer besonderer Concentrationsgrenzen beschäftigt.

2. W. H. Perkin sen.<sup>2)</sup> hat beobachtet, dass die Curve, welche von den Werthen für die specifische magnetische Rotation nach der procentischen Zusammensetzung gebildet wird, bis zu der Concentration von 33 pCt. aufwärts eine gerade Linie bildet und dass von da ab die Richtung der Curve sich ändert.

3. Meine früheren Versuche haben gezeigt<sup>3)</sup>, dass die Metalle Silber, Quecksilber, Kupfer und Wismuth sich nicht in verdünnter Salpetersäure lösen, vorausgesetzt, dass sowohl die Säure als auch das Metall in Bewegung erhalten wird und dass man eine Substanz, wie Wasserstoffsperoxyd, Kaliumchlorat etc. zusetzt, um die Bildung von salpetriger Säure zu verhindern. Dagegen erwies es sich trotz einer grossen Anzahl von Versuchen als unmöglich, die Auflösung des Metalls zu verhindern bei Anwendung von Säuren von grösserer Concentration als 33 pCt., ausgenommen in einem einzigen Fall, in welchem metallisches Silber zur Anwendung kam. Da die experimentellen Daten dieses Versuchs früher nicht angeführt worden sind, so mag es nicht ohne Nutzen sein, dieselben hier zu veröffentlichen:

Zwei Proben von je 50 ccm verdünnter Salpetersäure (spec. Gew.  $\frac{13}{11} = 1.239$ . Gehalt an Säure = 38.16 pCt.) wurden in zwei verschiedene

<sup>1)</sup> F. Kohlrausch u. O. Grotian, Ann. Phys. Chem. [6] 154, 227.

<sup>2)</sup> W. H. Perkin, Chem. Soc. Trans. 1893, 73.

<sup>3)</sup> Veley, Phil. Trans. 1891 (A) 312; cf. Clemente Montemartini Gaz. Chim. Ital. 22, 1892.

Bechergläser gebracht (1 und 2); in das Becherglas 1 wurde ferner ein Stück reiner Silberfolie vom Gewicht 1.183 g und 1 g Kalium-superoxyd und in 2 ein Stück einer ebensolchen Folie vom Gewicht 1.620 g und 1 g Kaliumcarbonat gebracht. Die Moleculargewichte der beiden Verbindungen sind nahezu dieselben ( $K_2 O_4 = 142.2$  und  $K_2 CO_3 = 138.2$ ), jede derselben vermindert also den Procentgehalt der Säure auf den gleichen Werth, nämlich auf 37.32 pCt., während gleichzeitig die erstere Substanz der Säure eine kleine Menge Wasserstoff-superoxyd zuführt. Durch den Becher 1 wurde ein beständiger Strom Kohlendioxyd geleitet, während die Flüssigkeit in 2 in Ruhe gelassen wurde.

Der Gewichtsverlust der Silberfolie in 1 betrug nur 0.0048 g, in 2 dagegen 1.4968 g; hier war nur ein ganz kleines und unregelmässiges Fragment des Metalls übrig geblieben. Unter diesen Bedingungen verhindert also die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd die Auflösung des metallischen Silbers in der Säure.

4. Meine Versuche über die Bildung und Zersetzung der salpetrigen Säure haben gezeigt<sup>1)</sup>, dass die Reaction zwischen Stickoxyd und Salpetersäure nur bei Säuren von geringerer Concentration als 30—32 pCt. streng umkehrbar ist, oberhalb dieser Grenze findet eine tiefere Zersetzung statt.

Alle oben angeführten experimentellen Befunde deuten also auf dieselbe Schlussfolgerung hin, dass bei einer Concentration, welche dem Hydrat  $HNO_3, 7H_2O$  entspricht, eine Veränderung in den Eigenschaften und der chemischen Beständigkeit der Salpetersäure eintritt. Es ist daher von Interesse festzustellen, ob die Werthe für die anderen physikalischen Eigenschaften, wie die Dichte, Ausdehnung durch die Wärme, Wärmecapacität und Lösungswärme, sowie auch die Untersuchung gewisser chemischer Reactionen eine weitere Bestätigung dieser Annahme bringen.

Reactionen zwischen Salpetersäure und organischen Verbindungen. Vor etwa vier Jahren machte ich die Annahme<sup>2)</sup>, dass viele Reactionen in der organischen Chemie, welche man gewöhnlich als direct zwischen Salpetersäure und der Kohlenstoffverbindung stattfindend darstellt, in Wirklichkeit durch die Anwesenheit von salpetriger Säure bedingt werden. Zu jener Zeit hatte Herr C. F. Cross gezeigt, dass Jutfaser nur dann ein Nitrosoprodukt liefert, wenn die angewandte Salpetersäure salpetrige Säure enthält, andernfalls wird sie einfach ebenso hydrolytirt wie bei Anwendung von Schwefelsäure.

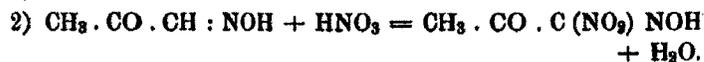
Aber in neuerer Zeit haben meine Ansichten eine Bestätigung erfahren durch die sehr interessanten und eingehenden Untersuchungen

<sup>1)</sup> Velej, Proc. Roy. Soc. 52, 42 (1892).

<sup>2)</sup> Journ. Soc. Chem. Indust. 1891.

von Behrend in Gemeinschaft mit Schmitz und Tryller<sup>1)</sup>. Diese Forscher haben endgültig bewiesen, dass zwischen Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) und Aceton (ebenso wie anderen Ketonen und Aldehyden) keine Reaction stattfindet, wenn nicht salpetrige Säure zugegen ist, welche man dadurch zuführen kann, dass man eine geringe Menge der rothen rauchenden Säure zusetzt.

Unter diesen Bedingungen bildet sich zunächst das Isonitrosoketon, welches darauf durch die überschüssige Salpetersäure nitriert wird und Acetylmethylnitrosäure gemäss den folgenden Gleichungen liefert:

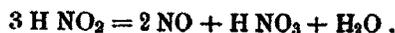


Die bei den Metallen stattfindenden Reactionen dagegen lassen sich folgendermaassen darstellen:



Wie das Aceton eine lange Zeit hindurch von Salpetersäure nicht angegriffen wird, die Reaction aber durch Zusatz entweder von salpetriger Säure oder von Isonitrosoaceton herbeigeführt werden kann, so bleiben in derselben Weise auch Silber, Kupfer etc. unangegriffen durch reine Salpetersäure, die Reaction kann aber rasch herbeigeführt werden durch Hinzufügen von salpetrigen Dämpfen oder von Kaliumnitrit. Während aber in dem ersteren Falle ein Ersatz von Wasserstoff zuerst durch die Isonitroso- und darauf durch die Nitrogruppe stattfindet, bildet sich im letzteren Falle ein Metallnitrit und dann ein Nitrat; in beiden Fällen aber sind die gleichen Bedingungen zur Herbeiführung einer chemischen Veränderung erforderlich.

Andererseits hat Denniger<sup>2)</sup> bewiesen, dass gewisse Hydroxybenzoesäuren durch solche Reagentien, welche salpetrige Säure liefern, wie Kaliumnitrit und Salzsäure, nitriert werden können; es ist jedoch möglich, dass sich hier intermediär ein Nitrosoderivat bildet, welches dann durch die aus der Zersetzung der salpetrigen Säure hervorgehende Salpetersäure entweder oxydirt oder nitriert wird.



Offenbar aber hat der Verfasser diesen Punkt nicht untersucht.

Es ist daher von ausserordentlichem Interesse, nachzuforschen, ob andere Beispiele aufgefunden werden können, welche die Nothwendigkeit der Gegenwart von salpetriger Säure für die Erzeugung chemischer

<sup>1)</sup> Behrend u. Schmitz, Ann. d. Chem. 277, 310; Behrend u. Tryller, Ann. d. Chem. 283, 209.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 42, 550.

Veränderungen zwischen Salpetersäure und organischen Verbindungen illustriren, denn dieselben können dazu dienen, die sehr complexen Zersetzungen der Salpetersäure aufzuklären; von diesen ist zwar schon viel bekannt, doch bleibt noch Vieles zu erforschen.

Oxford, Universitäts-Laboratorium. April 1895.

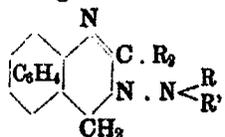
190. C. Paal und F. Fritz: Ueber die Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf asym. Hydrazine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 8. April.)

Bei der Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf Phenylhydrazin entsteht, wie vor einiger Zeit der Eine von uns in Gemeinschaft mit A. Bodewig gezeigt hat<sup>1)</sup>, als Hauptproduct das asym. *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$ , neben Bis-*o*-nitrobenzylphenylhydrazin,  $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2)_2\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , und geringen Mengen des *o*-Nitrophenylmethanazobenzols,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

In der Absicht, zu Verbindungen vom Typus:  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{R}_2$ , und aus diesen durch Acylierung und nachfolgende Reduction

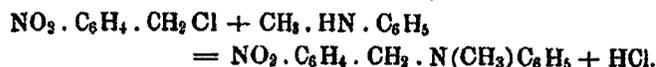
zu ringförmigen Verbindungen von der Formel 

zu gelangen, haben wir das Verhalten des *o*-Nitrobenzylchlorids gegen asym. Hydrazine untersucht.

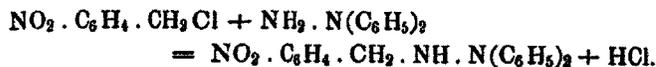
Zur Anwendung kamen asym. Methylphenyl- und Diphenylhydrazin. Bei beiden Substanzen nahm die Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids trotz mannigfach abgeänderter Versuchsbedingungen keinen glatten Verlauf. Aus *o*-Nitrobenzylchlorid und Methylphenylhydrazin wurde eine Substanz erhalten, welche sich als *o*-Nitrobenzylmethylanilin herausstellte. Da das angewandte Hydrazinderivat frei von Methylanilin war, so konnte die oben erwähnte Verbindung nur dadurch entstehen, dass ein Theil des *o*-Nitrobenzylchlorids bezw. die in demselben enthaltene Nitrogruppe auf das Hydrazin oxydirend unter Bildung von Methylanilin gewirkt habe.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2896.

Dass aus letzterem und *o*-Nitrobenzylchlorid *o*-Nitrobenzylmethylanilin entsteht, haben wir durch den Versuch festgestellt:



Bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Diphenylhydrazin resultirte neben viel amorphen Producten in geringer Menge eine gut krystallisirende Substanz, welche der Analyse und Moleculargewichtsbestimmung zufolge als das gesuchte *o*-Nitrobenzylidiphenylhydrazin anzusehen war:



Der Körper erwies sich als sehr beständig, so dass es nicht gelang, die in demselben enthaltene Imidgruppe durch Acylierung nachzuweisen.

*o*-Nitrobenzylmethylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

a) Aus asym. Methylphenylhydrazin: Wie schon erwähnt, bildet sich bei Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Methylphenylhydrazin nicht das gesuchte Hydrazinderivat, sondern die in der Ueberschrift genannte Verbindung. Wir liessen die Componenten sowohl ohne Zusatz eines Lösungsmittels als auch in alkalischer, ätherischer und Benzollösung bei Zimmertemperatur und in der Siedehitze auf einander einwirken. Stets resultirte als einzig fassbares Reactionsproduct *o*-Nitrobenzylmethylanilin. Die relativ beste Ausbeute an diesem erhält man durch 18–20stündiges, rückfliessendes Kochen von *o*-Nitrobenzylchlorid mit überschüssigem Methylphenylhydrazin in concentrirter alkoholischer Lösung. Nach beendigter Einwirkung gießt man die dunkel gefärbte Flüssigkeit in überschüssige, verdünnte Essigsäure, welche unangegriffenes Methylphenylhydrazin löst, und nimmt das ölig sich ausscheidende Reactionsproduct in Aether auf. Nach dem Abdestilliren der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt ein dunkelrothes Oel, aus welchem sich nach längerem Stehen in der Kälte grosse, leuchtend rothe, wohl ausgebildete Krystalle von *o*-Nitrobenzylmethylanilin ausscheiden.

Sie werden durch Aufstreichen auf porösen Thon von übrigen Beimengungen befreit und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die Substanz zeigt nur sehr geringe Basicität. Sie erwies sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Ligroïn ausgenommen, leicht löslich, schmilzt bei 72° und ist nicht unzersetzt destillirbar.

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

Procente: C 69.42, H 5.78, N 11.57.

Gef. » » 69.03, 69.33, 69.10, » 5.77, 5.73, 6.22, » 11.68, 11.20.

b) Aus Methylanilin. Die Darstellung und Isolirung geschah in der vorstehend beschriebenen Weise unter Anwendung eines Ueberschusses von Methylanilin. Die nach beiden Methoden (a und b) erhaltenen Substanzen erwiesen sich in jeder Hinsicht als identisch. Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte der theoretischen Menge.

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

Procente: C 69.42, H 5.78, N 11.57.

Gef. » » 69.46, » 5.79, » 11.56.

Die Reduction des *o*-Nitrobenzylmethylanilins mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer, mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung lieferte eine ölige, leicht zersetzliche Base, vermuthlich *o*-Amidobenzylmethylanilin, welche vorläufig nicht weiter untersucht wurde.

*o*-Nitrobenzylidiphenylhydrazin,

$C_6H_4(NO_2)CH_2 \cdot NH \cdot N(C_6H_5)_2$ .

Zur Darstellung desselben wurde *o*-Nitrobenzylchlorid mit überschüssigem Diphenylhydrazin in concentrirter alkoholischer Lösung 12—15 Stunden rückfließend gekocht. Behufs Isolirung des Reactionsproductes verdünnt man die Lösung mit dem mehrfachen Volum Aether und giebt alkoholische Salzsäure zu. Dadurch wird der grösste Theil des nicht in Reaction getretenen Diphenylhydrazins als Chlorhydrat abgeschieden. Die von diesem getrennte ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers einen öligen, dunkel rothbraun gefärbten Rückstand, welcher ausser dem Reactionsproduct und harzigen Nebenproducten auch noch unangegriffenes *o*-Nitrobenzylchlorid enthält. Letzteres lässt sich durch Destillation im Wasserdampfstrom zum grössten Theil entfernen. Der Rückstand wird in Alkohol gelöst der Krystallisation überlassen. Nach einigem Stehen scheidet sich das *o*-Nitrobenzylidiphenylhydrazin in rothen Nadeln ab, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren von harzigen Beimengungen befreit werden. Man erhält so die neue Substanz in glänzenden, rothen, bei  $143^\circ$  schmelzenden Nadeln, welche sich nur mässig in Aether und Alkohol, leicht in Eisessig und Benzol mit rothgelber Farbe lösen. Die Ausbeute lässt sehr zu wünschen übrig; sie beträgt höchstens 15 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{17}N_3O_2$ .

Procente: C 71.43, H 5.33, N 13.17.

Gef. » » 71.34, » 5.17, » 13.20, 13.19.

Moleculargewichtsbestimmung in Benzol:

Ber. Mol.-Gew. 319.

Gef. » » 317, 310.

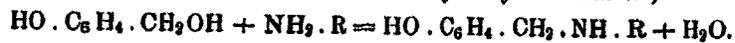
Die Substanz besitzt keine basischen Eigenschaften. Sie wird weder durch Kochen mit concentrirter Ameisensäure oder Essigsäureanhydrid, noch durch Erhitzen ihrer alkoholischen oder benzolischen Lösung mit Quecksilberoxyd verändert.

191. C. Paal und H. Beckleben: Ueber die Einwirkung von *o*-Oxybenzylalkohol (Saligenin) auf aromatische Diamine.

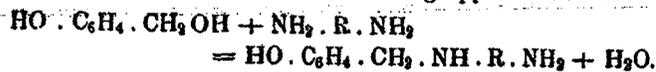
(Eingegangen am 8. April.)

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

Nach Versuchen von H. Senninger und dem Einen von uns condensirt sich *o*-Oxybenzylalkohol mit primären aromatischen Monaminen unter Wasseraustritt zu *o*-oxybenzylirten Basen<sup>1)</sup>:

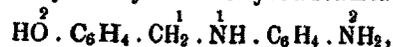


Wir haben nun die Versuche auf einige aromatische Diamine ausgedehnt und gefunden, dass sie ebenso wie die Monamine mit je einem Molekül Saligenin reagiren. Es ist uns nicht gelungen, den *o*-Oxybenzylrest auch in die zweite Amidogruppe einzuführen.



Die so erhaltenen oxybenzylirten Diamine sind ziemlich leicht zersetzliche, krystallisirende Substanzen, welche zugleich phenolartige und basische Eigenschaften zeigen. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt erleiden sie tiefgreifende Zersetzung.

*o*-Oxybenzyl-*o*-Phenylendiamin,



entsteht durch Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches von Saligenin und *o*-Phenylendiamin. Arbeitet man mit kleinen Mengen, so kann dies über der freien Flamme geschehen. Bei Anwendung grösserer Quantitäten erwärmt man die Mischung zweckmässig im Oelbade eine halbe Stunde auf 140° oder im zugeschnolzenen Rohr in concentrirter alkoholischer Lösung eine Stunde auf 170—180°. Zur Isolirung der Oxybase wird das Reactionsproduct in stark verdünnter Natronlauge gelöst, wenn nöthig filtrirt, mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure übersättigt, wieder filtrirt und nun die Base mit Soda- oder Kaliumcarbonatlösung gefällt. Ist der Niederschlag amorph, so wird er nochmals gelöst und wieder gefällt, bis er sich in krystallinisch werdenden Flocken ausscheidet. Die Fällung ist in feuchtem Zustande licht- und luftempfindlich. Sie wird daher rasch auf porösem Thon getrocknet, in Benzol- oder Essigäther bezw. Chloroform gelöst, mit Thierkohle geschüttelt und die entfärbte Lösung unter Zusatz von Ligroin zum Krystallisiren hingestellt. Die neue Verbindung scheidet sich in gelblich gefärbten, radialfaserigen Körnchen oder Kügelchen ab, welche schliesslich aus wenig Alkohol umkrystallisirt werden. Weisse, concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmp. 157°, schwer in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1799.

Wasser und Ligoïn, leicht in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich. Von verdünnten, ätzenden Alkalien und Mineralsäuren wird die Oxybase ebenfalls leicht und reichlich aufgenommen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{14}N_2O$ .

Procente: C 72.89, H 6.54.

Gef. » » 73.02, » 6.75.

Die mineralisaure Lösung der Base giebt mit Eisenchlorid eine rothe Farbenreaction.

Diacetylverbindung,  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COCH_3$ .

Wird die Oxybase einige Zeit mit Eisessig gekocht oder in Essigsäureanhydrid in der Kälte gelöst, so erhält man nach Zersetzung des letzteren die Acetylverbindung in krystallinischen Flocken, welche zuerst aus Chloroform-Ligoïn, dann aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Weisse, bei  $162^\circ$  schmelzende Nadeln, welche sich in verdünnten ätzenden Alkalien und verdünnten Mineralen im Gegensatz zur Oxybase nur langsam lösen. Auf Grund dieses Verhaltens darf man annehmen, dass sowohl das Hydroxyl als auch die Amidgruppe acetylirt worden sind.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{18}N_2O_3$ .

Procente: C 68.45, O 6.04.

Gef. » » 68.43, » 6.45.

Triacetylverbindung,

$CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(COCH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3$ .

Sie entsteht aus der Oxybase durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Versetzt man die Lösung nach dem Erkalten mit einer zur Zerstörung des unangegriffenen Anhydrids hinreichenden Menge Wasser, so scheidet sich nach längerem Stehen die Verbindung in schönen farblosen, wohlausgebildeten Krystallen ab, welche bei  $133^\circ$  schmelzen und sich leicht in Aether, Alkohol und Essigäther, nicht aber in ätzenden Alkalien und verdünnten Mineralsäuren lösen. Erst bei längerem Erwärmen mit verdünnter Kali- oder Natronlauge tritt Verseifung und Lösung ein.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{20}N_2O_4$ .

Procente: C 67.06, H 5.88.

Gef. » » 66.65, 67.09 » 5.97, 6.09.

o-Oxybenzyl-o-Toluyldiamin,

$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot \langle C_6H_3 \rangle CH_3$  oder

$H_2\dot{N}$

$CH_3$

$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot \langle C_6H_3 \rangle$ ,

$H_2\dot{N}$

wurde wie die vorstehend beschriebene Oxybase, welcher es auch in seinen äusseren Eigenschaften fast völlig gleicht, dargestellt. Es krystallisirt in verfilzten, kleinen Nadelchen vom Schmp. 167°. Die Ausbeute ist gering, da sich die Substanz nur durch öfteres, verlustreiches Umkrystallisiren von missfarbigen, amorphen Nebenproducten befreien lässt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{16}N_2O$ .

Procente: C 73.69, H 7.02, N 12.28.

Gef. » » 73.55, » 7.13, » 12.02.

Ob der Oxybenzylrest in die zum Methyl in *m*- oder *p*-Stellung befindliche Amidgruppe eingetreten ist, waren wir vorläufig nicht in der Lage zu entscheiden.

*o*-Oxybenzyl-*p*-Phenylendiamin,  $HO.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.NH_2$ .

Die Darstellung geschah in der beim Orthoderivat angegebenen Weise. Die Oxybase zeichnet sich im Vergleich zu diesem durch noch grössere Zersetzlichkeit in feuchtem bezw. gelöstem Zustande aus. Nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform-Ligroin und Behandeln der Lösungen mit Thierkohle erhielten wir die Substanz in kleinen, gelben, krystallinischen Körnchen, welche schliesslich aus wenig absolutem Alkohol in Gestalt kleiner, concentrisch gruppirter, bei 119° schmelzender Nadeln abgeschieden wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{14}N_2O$ .

Procente: C 72.89, H 6.54.

Gef. » » 73.09, 72.86, » 6.85, 6.79.

Die mineralisaure Lösung der Oxybase giebt mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid eine blaue Thioninreaction.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

192. P. Duden und M. Scharff: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Methylamin und Ammoniak.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 18. April.)

Durch eine Untersuchung über das Hexamethylenamin, welche demnächst in Liebig's Annalen erscheinen soll, wurden wir veranlasst, die Einwirkung von Formaldehyd auf Ammoniak und primäre Aminbasen genauer zu studiren. Es schien uns vor allem von Interesse, experimentell festzustellen, ob sich unter bestimmten Bedingungen aus Formaldehyd und Ammoniak nicht primär ein einfacheres Condensationsproduct bildet, das erst durch weitere Einwirkung von

Formaldehyd und Ammoniak in Hexamethylenamin übergeführt wird und einen Anhaltspunkt für die Constitution des letzteren liefern konnte.

Es schien dies schon deswegen nicht unwahrscheinlich, weil die Reaction zwischen Formaldehyd und primären Aminbasen einfache Anhydroverbindungen der Formel  $(\text{CH}_2:\text{NR})$  liefert, entstanden durch Zusammentritt gleicher Moleküle, die relativ beständige, schwach basische Verbindungen darstellen.

Der einfachste, hierher gehörige Körper ist das von L. Henry<sup>1)</sup> entdeckte Methylenmethylamin, für welches der Entdecker auf Grund der Analyse und einer Dampfdichtebestimmung die Formel  $\text{CH}_2:\text{NCH}_3$  aufstellte. In einer vor Kurzem in den Comptes rendues<sup>2)</sup> erschienenen Arbeit von A. Brochet und R. Cambier, über welche in dem letzten Heft dieser Berichte referirt wird, wird von den Verfassern auf Grund mehrerer Moleculargewichtsbestimmungen die Ansicht ausgesprochen, dass jener Verbindung die verdreifachte Formel  $(\text{CH}_2:\text{NCH}_3)_3$  zukomme, sie demnach als Trimethylenmethylamin zu bezeichnen sei. Sie würde dann dem Anhydroformaldehydanilin,  $(\text{CH}_2:\text{NC}_6\text{H}_5)_3$ , an die Seite zu stellen sein, für welches v. Miller und Plöchl diese Formel ebenfalls durch eine Moleculargewichtsbestimmung wahrscheinlich gemacht haben.

Wir haben versucht, für das Methylenmethylamin diese Frage auf chemischem Wege zu entscheiden durch die Darstellung des Pikrats. Dasselbe, in ätherischer Lösung dargestellt<sup>3)</sup>, krystallisirt aus Chloroform auf Aetherzusatz in prächtigen Prismen vom Schmp. 127—128°, die in Wasser leicht löslich sind und beim Kochen der wässrigen Lösung in Formaldehyd und Methylaminpikrat (Schmp. 206°) zerfallen.

Analyse: Ber. für  $\text{CH}_2\text{NCH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ .

Procente: C 35.29, H 2.95, N 20.58.

Ber. für  $(\text{CH}_2\text{NCH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ .

Procente: C 40.22, H 5.03, N 23.46.

Gef. » » 39.97, » 5.02, » 23.33, 23.31.

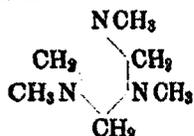
Die analytischen Zahlen ergeben mit Sicherheit die Richtigkeit der Annahme von Brochet und Cambier; die Constitution der

<sup>1)</sup> Bull. de l'Acad. royale de Belgique 26, 200.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 120, 449.

<sup>3)</sup> Zur Darstellung des Pikrats ist die Base vor der Destillation durch Trocknen über gepulvertem Atzkali sehr sorgfältig zu entwässern. Sie siedet dann constant bei 162.5° (bei 743 mm Druck). Andernfalls erleidet sie bei der Destillation theilweise Zersetzung und das erhaltene Pikrat ist stark mit Methylaminpikrat verunreinigt.

Base aus Methylamin und Formaldehyd ist mithin wohl durch folgende Formel wiederzugeben:



Um aus Formaldehyd und Ammoniak in analoger Weise ein primäres Reactionsproduct  $(\text{CH}_2:\text{NH})_x$  zu erhalten, wurden beide Componenten in wässriger Lösung im Verhältniss von 1:1 Molekül zusammengegeben und die Lösung mit Platinchlorid gefällt. Der entstehende feinpulverige Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser schon Formaldehyd abspaltete, gab bei der Analyse Zahlen, die erkennen liessen, dass kein einheitliches, von Platinsalmiak freies Product vorlag. Es war dies nach den Erfahrungen von Tollens<sup>1)</sup> mit dem sehr unbeständigen und nur unter ganz bestimmten Kautelen annähernd rein zu erhaltenden Hexamethylenaminplatinat vorauszu- sehen. Dasselbe negative Resultat ergaben die Versuche, ein einheitliches Aurat oder Pikrat aus der Lösung zu isoliren.

Dagegen erhielten wir bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die mit Natronlauge versetzte Lösung ein Benzoylproduct, das nach der Analyse und Moleculargewichtsbestimmung als die Benzoyl- verbindung des Trimethylenamins,  $(\text{CH}_2:\text{NCO C}_6\text{H}_5)_3$ , anzusehen ist.

Zu seiner Darstellung wurden 5.35 g Chlorammonium in Wasser gelöst, mit überschüssiger Natronlauge versetzt und auf einmal 7.5 g einer 40procentigen Formaldehydlösung zugegeben. Auf Zusatz der ersten Tropfen Benzoylchlorid schon scheidet sich eine klebrige, schmierige Masse aus, die mit dem Glasstab möglichst gut durch- gerieben wird, da sie sonst sehr viel unverbrauchtes Benzoylchlorid einschliesst. Schliesslich wurde sie durch Abgiessen der Mutterlauge von letzterer getrennt, mit Wasser mehrmals gewaschen und mit Alkohol aufgeköcht. Dabei verwandelt sie sich völlig in ein krystal- linisches Pulver, das in Alkohol schwer löslich ist und auf diese Weise von etwas gleichzeitig gebildetem Methylendibenzamid getrennt wird. Durch Aufnehmen in Chloroform, worin es auch in der Kälte leicht löslich<sup>2)</sup>, ist und vorsichtigen Aetherzusatz wird es in kleinen, scharf ausgebildeten Octaëdern erhalten, die nach nochmaligem Um- krystallisiren den constanten Schmelzpunkt 220—221° zeigen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$ .

Procente: C 72.18, H 5.26, N 10.53.

Gef. » » 71.93, » 4.94, » 10.63, 10.61.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 655.

<sup>2)</sup> Chloroform lässt eine geringe Menge eines bei ca. 202—204° schmelzen- den Productes ungelöst, das noch nicht näher untersucht wurde.

Die Moleculargewichtsbestimmung, durch Gefrierpunktserniedrigung der Aethylenbromidlösung ausgeführt, ergab:

Ber. für  $(\text{CH}_2 : \text{NCO C}_6\text{H}_5)_3$  266;  $(\text{CH}_2 : \text{NCO (C}_6\text{H}_5)_2$  399;  
 $(\text{CH}_2 : \text{NCO C}_6\text{H}_5)_4$  532.

Gefunden 403, 449; 367, 402.

Durch Mineralsäuren wird das Tribenzoyltrimethylenamin beim Erwärmen in Benzoesäure, Formaldehyd und Ammoniak aufgespalten. Von Methylendibenzamid<sup>1)</sup>, welches den gleichen Schmelzpunkt und dasselbe Verhalten gegen Säuren zeigt, unterscheidet es sich durch seine Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse, wie aus folgendem Vergleich hervorgeht:

Methylendibenzamid:	Tribenzoyltrimethylenamin:
Schmp. 220°,	Schmp. 220—221°,
in Aether in der Kälte merklich löslich, noch leichter beim Erwärmen, hinterbleibt daraus in feinen Nadeln.	auch in warmem Aether sehr schwer löslich, hinterbleibt daraus in compacten Krystallaggregaten;
in Chloroform kalt schwer löslich, leicht beim Erwärmen. Die Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einem Brei langer, feiner Nadeln.	in kaltem Chloroform spielend leicht löslich, auf Aetherzusatz krystallisiren scharf ausgebildete Octaëder;
in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, kommt beim Abkühlen vollständig wieder heraus, feine Nadelchen.	in heissem Alkohol erheblich schwerer löslich, krystallisirt erst auf Aetherzusatz langsam in kleinen Octaëdern.

Versuche über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hexamethylenamin, die unter gewissen Bedingungen zu Spaltungsproducten derselben führt, sollen im Zusammenhang mit anderen Versuchen über das Hexamethylenamin demnächst in den Annalen mitgetheilt werden.

### 193. N. Dobreff: Ueber die Einwirkung von Phtalylchlorid auf die Nitraniline.

(Eingegangen am 18. April.)

Die Mittheilung, welche Hr. Br. Pawlewski in diesen Berichten 27, 3430—31, bezüglich der Einwirkung des Phtalylchlorids auf die Dinitrodiazoamidobenzole veröffentlichte und welche erst heute zu meiner Kenntniss gelangt ist, veranlasst mich, die gewonnenen Resultate der im hiesigen Laboratorium schon im September 1894 vorgenommenen Untersuchungen über die Einwirkung des Phtalylchlorids unter Anderem auch auf die Nitraniline hier in kurzem Auszuge folgen zu lassen. Diese Untersuchungen sind, wie gesagt, schon zu Anfang des Wintersemesters parallel mit jenen des Phtalsäure-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 223, 47.

anhydride in Angriff genommen worden und hoffentlich gelangen dieselben noch im laufenden Sommersemester zu ihrem Abschlusse, worüber seiner Zeit ausführlich berichtet werden wird.

Es wurden 2.75 g *p*-Nitranilin so lange mit 4 g Phtalylchlorid erhitzt, als sich noch Salzsäuredämpfe entwickelten. Ueber diesen Punkt die Reactionsmasse weiter zu erhitzen, ist nicht rathsam, da dieselbe eine partielle Zersetzung erleidet, welche an der reichlichen Bildung von rothen Dämpfen von Stickstoffdioxyd (vielleicht auch von Nitrosylchlorid) erkennbar ist. Da das Phtalylchlorid auf *p*-Nitranilin in der Kälte weder direct noch in ätherischer Lösung einwirkt, sondern erst bei schwachem Erwärmen, so muss man vorsichtig im Glaskolben erhitzen, wobei die bräunliche Farbe der Krystalle des *p*-Nitranilins nach und nach verschwindet und die Reactionsmasse ein gelblichweisses Aussehen annimmt. Diese Masse wurde nach dem Erkalten längere Zeit mit Wasser ausgekocht, um einerseits das überschüssige Phtalylchlorid zu zersetzen und andererseits das im Phtalylchlorid enthaltene Phtalsäureanhydrid in Phtalsäure überzuführen und gleichzeitig die letzten Spuren von Salzsäure wegzuschaffen; dabei ging ein unbedeutlicher Theil des neuen Körpers mit rein gelber Farbe in Lösung, woraus er beim Eindampfen der wässrigen Lösung in schönen, weissgelben Nadeln krystallisirte. Die in Wasser ungelöste Reactionsmasse wurde mit kochendem Alkohol behandelt, worin sie sich am leichtesten zu lösen scheidet, und aus der heissen alkoholischen Lösung setzte sich beim Erkalten ein gelblicher Krystallbrei ab; dieser wurde durch Filtriren von der Mutterlauge getrennt. Aus der gelblichen Mutterlauge lassen sich beim Einengen der Flüssigkeit oder noch besser beim Versetzen derselben mit Wasser noch bedeutende Mengen von der Substanz gewinnen. Die Ausbeute an gereinigtem Product war 5.3 g, also ungefähr 96.4 pCt. der theoretischen Menge.

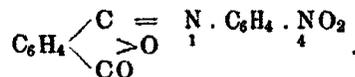
Das gelbe Krystallpulver wurde fünfmal aus Alkohol umkrystallisirt, sein Schmelzpunkt blieb schon nach der zweiten Krystallisation constant bei 190—190.5°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_8N_2O_4$ .

Procente: C 62.68, H 2.98, N 10.44.

Gef. » » 62.49, » 3.10, » 10.22, 10.41.

Hiernach ist der Körper als *p*-Nitrophthalanil aufzufassen:



Dieser Körper löst sich in Kali- und Natronlauge und in deren Carbonaten mit schön rothgelber Farbe, woraus Mineralsäuren einen weissen (mit einem schwachen Stich ins Gelbliche) Körper fällen; das Filtrat ist schön gelb gefärbt und liefert beim Eindampfen gelbliche verfilzte Krystallnadeln vom Schmp. 190—190.5° C.

Wenn man das *p*-Nitrophtalanil vorsichtig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so sublimirt eine stickstoffhaltige Substanz in weissen, seideglänzenden, verfilzten Krystallnadelchen. Die Untersuchung dieses Körpers ist im Gang.

Auf ähnliche Weise wurde auch das *m*-Nitrophtalanil gewonnen, und zwar wurden 2 g *m*-Nitranilin mit 4 g Phtalylechlorid vorsichtig im Glaskolben erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe sich entwickelten. Hier kann man den Gang der Reaction sehr genau verfolgen, da die orangegelben Krystalle des *m*-Nitranilins nach und nach verschwinden und einer gelblichen Masse Platz machen.

Auch das rohe *m*-Nitrophtalanil wurde zuerst mit kochendem Wasser behandelt, und erst dann in Alkohol gelöst, woraus sich eine bräunliche Krystallmasse abschied. Die alkoholische Mutterlauge enthält noch beträchtliche Mengen vom *m*-Nitrophtalanil, welche bei weiterem Eindampfen der Lösung gewonnen werden. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bekam ich eine Substanz, deren Schmelzpunkt bei 236—236.5° C. lag<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_8N_2O_2$ .

Procente: C 62.68, H 2.98, N 10.44.

Gef. » » 62.79, » 3.25, » 10.15, 10.51.

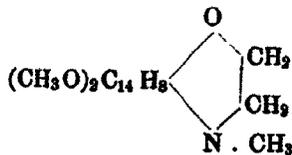
Sofia, Ostern 1895. Laboratorium der Hochschule.

#### 194. Martin Freund und Ernst Göbel: Untersuchungen über das Thebaïn.

[Zweite vorläufige Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Vor einiger Zeit<sup>2)</sup> hat M. Freund die Ansicht ausgesprochen, dass das Thebaïn dem Morphin und Codeïn sehr nahe steht und dass seine Constitution durch die Formel



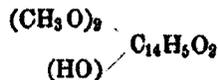
auszudrücken sei. Die weiteren Versuche haben jene Anschauung vollauf bestätigt.

<sup>1)</sup> B. Pawlowski, l. c., giebt den Schmelzpunkt bei 242—244° an.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2961.

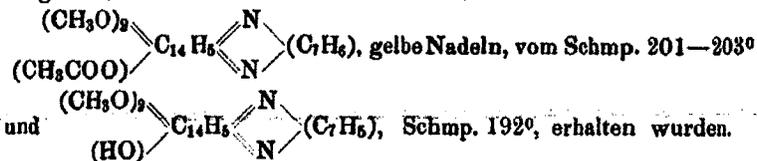


Durch Abspaltung der Acetylgruppe wird daraus das in braunen Blättchen (Schmp. 238°) krystallisierende Thebaolchinon,



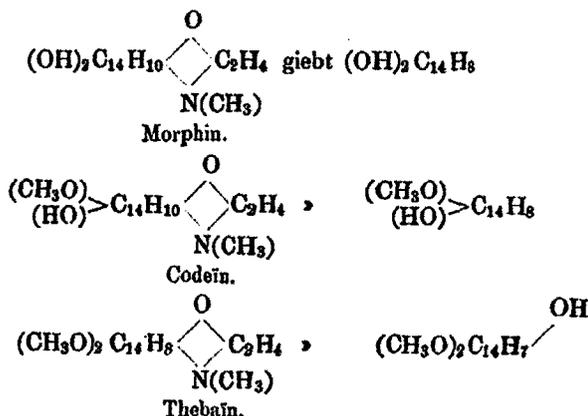
gewonnen.

Der ganze Charakter dieser beiden Körper spricht für ihre Verwandtschaft mit dem Phenanthrenchinon. Die Orthostellung der Sauerstoffatome haben wir direct durch Condensation mit Toluylendiamin dargethan, wobei die Phenanthrazinderivate



Die vorliegenden Versuche weisen darauf hin, dass das Thebain als Derivat des Phenanthrens aufzufassen ist und bilden somit eine Bestätigung der von Vongerichten und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> geäußerten Ansicht, dass Morphin resp. Codein Abkömmlinge jenes Kohlenwasserstoffes seien. Das Auftreten von Methyloxäthylamin resp. Dimethyloxäthylamin beim Abbau des Thebains und seines Jodmethylates steht in voller Uebereinstimmung mit der Auffindung des Dimethyl-β-oxäthylamins unter den Spaltungsproducten des Codeinjodmethylates<sup>2)</sup>.

Ein Unterschied scheint zwischen Thebain einerseits und Morphin resp. Codein andererseits darin zu bestehen, dass die stickstofffreien Producte der letzteren nur zwei Sauerstoffatome enthalten, während im Thebaol sich deren drei vorfinden:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1484 und 19, 792.

<sup>2)</sup> Knorr, diese Berichte 22, 1113.

Dieser Unterschied erklärt sich daraus, dass Morphin resp. Codein von einem tetrahydrirten, Thebain aber von einem dihydrirten Phenanthren herzuleiten ist. Im ersten Falle findet die aus dem dritten Sauerstoffatom bei der Spaltung hervorgehende Hydroxylgruppe noch ein Wasserstoffatom vor, mit welchem sie als Wasser austreten kann, während dies beim Thebain nicht der Fall ist, so dass hier das Hydroxyl dem Körper erhalten bleibt.

Der Uebergang des Acetylthebaols in das Acetylthebaolchinon beweist, dass keines der drei Sauerstoffatome des Thebains mit den Brückenkohlenstoffatomen, welche bei der Oxydation die Carbonylgruppen liefern, in directer Bindung stehen kann. Dasselbe wird voraussichtlich auch beim Morphin resp. Codein der Fall sein.

195. Martin Freund und Fritz Horst: Zur Kenntniss des  
*αβ*-Diformylphenylhydrazins  
und des *α*-Formyl-*β*-acetylphenylhydrazins.

(Eingegangen am 17. April.)

Bei dem Versuche, das von Just<sup>1)</sup> aus Phenylhydrazin und Formamid bereitete *β*-Formylhydrazin durch Kochen von Phenylhydrazin mit krystallisirter Ameisensäure herzustellen, wurde eine bei 126° schmelzende Verbindung erhalten, das

*αβ*-Diformylphenylhydrazin, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N(COH).NH(COH).

50 g Phenylhydrazin wurden zu ungefähr der dreifachen Menge reiner Ameisensäure unter Kühlung tropfenweise zugesetzt, die klare, schwach gelbe Lösung etwa sieben Stunden zum Sieden erhitzt und einen Tag lang der Krystallisation überlassen. Hierbei entstand ein dicker Krystallbrei, der durch Absaugen von der rothgefärbten Mutterlauge befreit, wiederholt mit Aether gewaschen und auf Thon getrocknet wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem mit etwas Aether versetztem Alkohol erhielt man die Verbindung in reinweissen, zu Rosetten vereinigten Schuppen, welche constant bei 126° zu einer klaren farblosen Flüssigkeit schmolzen.

Aus der Mutterlauge konnte eine Substanz vom Schmp. 141° abgetrennt werden, in welcher jedenfalls nichts anderes als das Mono-*β*-formylhydrazin vorlag.

Der neue Körper enthält kein Krystallwasser. Die Analysen müssen mit grosser Sorgfalt ausgeführt werden, weil die Substanz beim Erhitzen Kohlenoxyd abspaltet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1201.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_2O_2$ .

Procente: C 58.54, H 4.88, N 17.07.

Gef. » » 58.31, » 5.08, » 17.37.

Das Diformylphenylhydrazin hat die Eigenschaften einer schwachen Säure; es löst sich in verdünnten Alkalien und fällt bei raschem Zusatz von verdünnten Säuren unverändert wieder aus. Es ist leicht löslich in kalter Ameisensäure, in heissem Wasser und warmem verdünntem Alkohol, weniger löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol. Beim Destilliren zerfällt das Diformylphenylhydrazin zum Theil in Kohlenoxyd und  $\beta$ -Formylhydrazin. Die Hauptmenge der Substanz wird jedoch tiefgreifend zersetzt. Es konnten nämlich grosse Mengen von Anilin in den Destillationsproducten nachgewiesen werden; ausserdem machte sich das Auftreten von Isonitril durch den Geruch erkennbar.

Kocht man das Diformylderivat mit Ammoniak, so entsteht  $\beta$ -Monoformylphenylhydrazin, welches sich beim Erkalten in weissen Blättchen ausscheidet und durch Schmelzpunkt und Analyse identificirt wurde.

Erhitzt man den Diformylkörper mit überschüssigem Essigsäureanhydrid einige Zeit unter Rückfluss, destillirt die Hauptmenge des Anhydrids dann ab und fügt zum Rückstand Wasser hinzu, so scheiden sich aus der Lösung, nachdem sie mit Ammoniak neutralisirt worden ist, lange, noch etwas gelblichgrün gefärbte Säulen ab. Aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wurden farblose, manchmal zolllange Krystalle vom Schmp.  $86^\circ$  erhalten.

Sie verlieren schon beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure ihr Krystallwasser, ebenso beim Erwärmen über ihren Schmelzpunkt und verwandeln sich dabei in eine farblose, wasserklare, amorphe Masse. Setzt man zu dieser einen Tropfen Wasser oder lässt man sie einige Zeit an der Luft stehen, so bilden sich im ersten Falle sofort, im letzten allmählich wieder Krystalle.

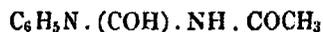
Die Substanz wurde im Porzellanschiffchen abgewogen, durch Trocknen bei  $100^\circ$  vom Krystallwasser befreit und dann verbrannt. Sie spaltet ebenso wie das Diformylderivat beim Erhitzen Kohlenoxyd ab.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N(CHO) \cdot NH(C_2H_5O)$

Procente: C 60.67, H 5.61, N 15.73.

Gef. » » 60.46, » 5.65, » 15.62.

Kocht man das Formylacetylphenylhydrazin einige Zeit mit Soda, so fällt beim Erkalten der Lösung  $\beta$ -Acetylphenylhydrazin (Schmp.  $128.5^\circ$ ) aus. Die Bildung des letzteren beweist, dass der Verbindung die Constitution



zukommt.

196. Martin Freund und Hans Imgart: Ueber Dithiourazol  
und einige seiner Derivate.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 17. April.)

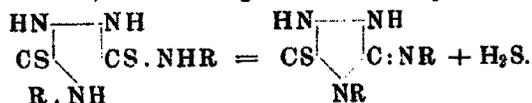
Vor einigen Jahren hat Pinner<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Harnstoff das Phenylurazol,



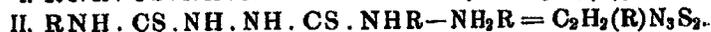
erhalten. Die Stammsubstanz dieser Verbindung, das Urazol, ist vor Kurzem von Pellizari und Cuneo<sup>2)</sup>, etwas später von Thiele und Stange<sup>3)</sup> beschrieben worden. Dem italienischen Forscher ist auch die Darstellung des interessanten Guanazols<sup>4)</sup>



und seiner Derivate geglückt. Zum Guanazol stehen die Substanzen in gewisser Beziehung, die Freund und Wischewianski<sup>5)</sup> durch Einwirkung von Phosgen auf Sulfoharnstoffe des Hydrazins gewonnen haben, eine Reaction, welche in folgender Weise interpretirt worden ist:



Bei der Fortsetzung dieser Versuche<sup>6)</sup> haben wir gefunden, dass, wenn man auf jene Harnstoffe starke Salzsäure anstatt Phosgen reagiren lässt, sich nebeneinander zwei Reactionen vollziehen, welche durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden können:



Die nach der ersten Gleichung gebildeten Körper entsprechen den von Freund und Wischewianski erhaltenen Verbindungen und haben demzufolge basischen Charakter, während die gemäss Gleichung II entstehenden Substanzen starke Säuren sind, so dass die Trennung der Producte keine Schwierigkeit verursacht. Der Verlauf der Reaction ist immer beinahe derselbe, mag man von dem unsub-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2358; s. a. Skinner und Rahemann, diese Berichte 20, 3372.

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

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 283, 1.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, Ref. 649; 27, Ref. 533.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 26, 2877.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 27, 1724.

stituirten Sulfoharnstoff,  $(\text{NH}_2\text{CS}\cdot\text{NH})_2$ , oder einem Derivate desselben ausgehen. Inbetriff der Constitution der basischen Körper möchten wir uns der von Freund und Wischewianski geäußerten Ansicht anschließen, der zufolge jene Substanzen als Abkömmlinge des Triazols erscheinen. Die Verbindung



kann kurzweg als »Imidothiourazol« bezeichnet werden, während die aus den substituirten Harnstoffen hervorgehenden Basen 1-Alkyl-5-alkylimido-2-thiourazole zu benennen sind. Letztere nehmen nur eine Nitroso- und eine Methylgruppe auf, liefern aber leicht Diacetylderivate.

Für die Verbindungen mit sauren Eigenschaften kommen mehrere Formeln in Betracht, von welchen uns diejenige eines Dithiourazols



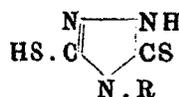
am besten den Eigenschaften jener Körper zu entsprechen scheint.

Zum Unterschied vom Urazol, welches einen ganz unbeständigen Azokörper<sup>1)</sup> liefert, verlieren die Dithiourazole bei gelinder Oxydation sehr leicht zwei Wasserstoffatome unter Bildung wohlcharakterisirter, gelb gefärbter Verbindungen, die sich leicht in die Ausgangsubstanzen zurückverwandeln lassen. Wir haben aber nicht entscheiden können, ob diese Derivate als Azokörper oder Disulfide



aufzufassen sind.

Die Dithiourazole sind starke Säuren, welche zwei durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome besitzen. Dagegen nehmen sie nur eine Nitroso- sowie eine Methylgruppe auf, ein Umstand, welcher sich vielleicht durch Zugrundelegung der tautomeren Form



erklären lässt. Eigenthümlich ist das Verhalten der Dithiourazole gegen Essigäthydrid, welches besonders in der Phenylreihe studirt wurde. Bei gelindem Erwärmen entsteht durch Aufnahme zweier

<sup>1)</sup> Thiele und Stange, Ann. d. Chem. 283, 42.

Acetylgruppen ein gelb gefärbtes Derivat, welches bei weiterem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in eine farblose Monoacetylverbindung übergeht. Letztere scheint eine Mercaptogruppe zu enthalten, denn sie lässt sich leicht zu einem Körper oxydiren, den wir als ein Disulfid angesprochen haben.

#### Experimenteller Theil.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Dithiourazols und des Imidothiourazols diente das Hydrazo-di-carbonthioamid<sup>1)</sup>.

50 g Hydrazinsulfat wurden in eine erwärmte Lösung von 85 g Rhodankalium in 150 ccm Wasser eingetragen und etwa zwei Stunden in heftigem Sieden erhalten. Der am nächsten Tage ausgeschiedene Harnstoff wurde abgesaugt, mit lauwarmem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Er stellt undeutlich ausgebildete, schwach gelb gefärbte Krystalle dar, erweicht bei 215° und zersetzt sich bei 221—223°.

Der Harnstoff löst sich in verdünntem Alkali leicht auf und wird durch Zusatz von Säuren wieder gefällt. In Ammoniak und Soda ist er nur bei Anwendung eines grossen Ueberschusses löslich.

Da die Ausbeute an Harnstoff nur etwa 50 pCt. betrug, so wurde die Mutterlauge (Filtrat A) ziemlich weit eingedampft, wobei sich Kaliumsulfat ausschied, neben dessen compacten Krystallen kleine, weisse Blättchen bemerkbar waren. Die abfiltrirte Flüssigkeit (Filtrat B) gab, mit viel Schwefelsäure versetzt, eine reichliche Abscheidung von Hydrazinsulfat (ca. 12 g). Zur Trennung der eben erwähnten Krystallblättchen von Kaliumsulfat wurde die Masse mit Alkohol ausgekocht. Das concentrirte Filtrat schied beim Erkalten undeutlich ausgebildete Krystalle ab, die aus heisser, wässriger Lösung in Nadeln herauskamen. Letztere zersetzten sich zwischen 200—202°, nachdem sie schon etwas vorher zusammen gesintert waren. Sie erwiesen sich als das Rhodanat einer Base, die durch Soda abgeschieden und durch Krystallisation aus Wasser leicht rein erhalten werden konnte. Die Substanz bildet weisse, lange, derbe Nadeln, welche bei 181—183° schmelzen und ist den Analysen zufolge als Thiosemicarbazid<sup>2)</sup>,



zu betrachten.

Analyse: Ber. für  $\text{CSN}_3\text{H}_5$ .

Procente: C 13.18, H 5.49, N 46.15, S 35.16.

Gef. » » 13.62, » 5.70, » 46.36, » 35.19.

Die Ausbeute ist hierbei eine geringe, lässt sich aber durch eine Modification des Verfahrens leicht verbessern. Die näheren Eigen-

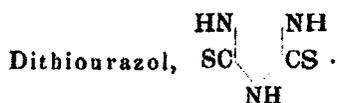
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2877.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 77 und 306.

schaften des Thiosemicarbazids sowie einige seiner Derivate sollen später beschrieben werden.

Einwirkung von Salzsäure auf Hydrazo-di-carbonthioamid.

20 g des Harnstoffs ( $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot$ )<sub>2</sub> werden mit 100 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.19) erhitzt, bis völlige Lösung eingetreten ist, und dann, unter Ersatz der verdampfenden Chlorwasserstoffsäure, so lange (ca. 1 Stunde) im Kochen erhalten, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff nachlässt. Die nach 24stündigem Stehen ausgeschiedene Krystallmasse besteht aus einem Gemenge von Dithiourazol und Imidothiourazolchlorhydrat. Von letzterer Verbindung befindet sich noch ein Theil neben Salmiak in der salzsauren Mutterlange. Die Krystallmasse wurde mit einer reichlichen Menge Wasser einige Zeit im Sieden erhalten, wobei ausser einer kleinen Menge einer nicht weiter untersuchten, sehr hoch schmelzenden Substanz fast Alles in Lösung ging. Bei mehrstündigem Stehen scheidet das Filtrat fast die Gesamtmenge des Dithiourazols in Form derber, etwas bräunlich gefärbter Krystalle aus, während das Chlorhydrat in der Lösung verbleibt und durch Eindampfen derselben erhalten wird. Beide Verbindungen lassen sich durch einige Krystallisationen aus Wasser leicht rein erhalten; die Ansbeute beträgt ca. 5 g von jedem Körper.



Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol gewinnt man die Verbindung in farblosen, prächtigen rhombischen Säulen, die bei 240° zusammensintern und bei 245° unter Zersetzung geschmolzen sind. Die Substanz zeigt stark saure Eigenschaften; in verdünnten Alkalien und Alkalicarbonaten ist sie leicht löslich und scheidet sich auf Zusatz von verdünnten Säuren wieder unverändert aus.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S}_2$ .

Procente: C 18.04, H 2.25, N 31.50.

Gef. » » 18.36, » 2.33, » 31.20.

Azoverbindung (?),  $\text{C}_2\text{HN}_3\text{S}_2$ .

Versetzt man die Lösung des Dithiourazols in heissem Wasser oder Alkohol mit einem oxydirenden Agens, z. B. Eisenchlorid oder Wasserstoffsperoxyd, so entsteht alsbald ein gelber Niederschlag, der in Wasser, Alkohol und den gebräuchlichen Lösungsmitteln ganz unlöslich, in Nitrobenzol sehr wenig löslich ist, sodass er nicht umkrystallisirt werden konnte. Er stellt feine, rechteckige, gelbe Täfelchen dar vom Schmp. 244—245°. In Alkalien ist er in der Wärme löslich; aus diesen Lösungen fällt verdünnte Salzsäure einen farblosen Körper, der sich als Dithiourazol erwies.

Analyse: Ber. für  $C_2HN_3S_2$ .

Procente: N 32.06, S 48.85.

Gef. » » 31.96, » 48.89.

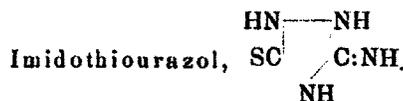
Acetyldithiourazol,  $C_2H_2(C_2H_3O)_2N_3S_2$ .

2 g Dithiourazol wurden mit 0.5 g geschmolzenem Natriumacetat und 5 g Essigsäureanhydrid 3—4 Stunden im Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die gelbliche Flüssigkeit zu einer Krystallmasse. Dieselbe wurde mit Wasser erwärmt, bis das überschüssige Essigsäureanhydrid in Lösung gegangen war, abgesaugt und mit Wasser nachgespült. Die Substanz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem, leicht in Alkohol. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurde sie in rechteckigen, fast farblosen Täfelchen erhalten, die bei  $250^\circ$  sich zu bräunen beginnen, aber erst bei  $300^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. In verdünnten Alkalien und Ammoniak sind sie leicht löslich. Aus diesen Lösungen werden sie durch Säuren wieder unverändert gefällt.

Analyse: Ber. für  $C_4H_5N_3S_2O$ .

Procente: N 24.00.

Gef. » » 23.99.



Beim Erhitzen des Hydrazo-di-carbonthioamids mit Salzsäure wird das Imidothiourazol in Form seines Chlorhydrates erhalten. Letzteres ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und bildet fast farblose, derbe Säulen, welche oberflächlich verwittern.

Analyse: Ber. für  $C_2H_4N_4S \cdot HCl + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  10.55.

Gef. » » 10.23.

Analyse: Ber. für  $C_2H_4N_4S \cdot HCl$ .

Procente: C 15.73, H 3.27, N 36.72.

Gef. » » 16.14, » 3.36, » 37.17.

Zur Gewinnung der freien Base wurde das Chlorhydrat mit Natriumcarbonatlösung zersetzt. Die aus der concentrirten Flüssigkeit ausgeschiedene Verbindung wurde aus Wasser umkrystallisirt und stellte fast farblose, in Wasser leicht lösliche Säulen dar, die bei  $215^\circ$  sintern und bei  $221$ — $223^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_2H_4N_4S$ .

Procente: N 48.27.

Gef. » » 48.46.

Diacetylimidothiourazol,  $C_2H_2(C_2H_3O)_2N_4S$ .

2 g der Base wurden mit 1.5 g Natriumacetat und ca. 5 g Essigsäureanhydrid im Wasserbade 3 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten

wurde die farblose, krümlige Masse mit Wasser erwärmt und abgesaugt. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser wurde sie in reinweissen, feinen, filzigen Nadeln erhalten, die schwer löslich in heissem Wasser sind, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol; bei 291° beginnen sie sich zu bräunen, sind aber bei 315° noch nicht geschmolzen. Gegen Säuren und Alkalien ist der Körper indifferent.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_4SO_4$ .

Procente: N 28.11.

Gef. » » 28.16.

Hydrazo-di-carbonthioäthylamid,  
 $C_2H_5NH.CS.NH.NH.CS.NHC_2H_5$ .

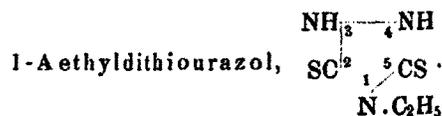
Ein Mol. Hydrazinsulfat wurde in wenig Wasser suspendirt mit der berechneten Menge Soda neutralisirt und die klare Lösung mit 2 Mol. Aethylsenföl, gelöst in der 4fachen Menge Alkohol, gemischt. Der nach mehrstündigem Kochen beim Erkalten sich ausscheidende Harnstoff wurde abgesaugt, mit warmem Wasser zur Entfernung des Natriumsulfats gewaschen und schliesslich mit wenig kaltem Alkohol nachgespült. Bei der Darstellung wendet man zweckmässig einen geringen Ueberschuss von Hydrazinsulfat an. Der Harnstoff krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 190° sintern, bei 270° sich zersetzen; in Wasser ist er unlöslich, in Alkohol, Chloroform und Eisessig etwas, in heissem Amylalkohol leichter löslich und lässt sich aus dem letztgenannten Lösungsmittel gut umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}N_4S$ .

Procente: N 27.18.

Gef. » » 26.97.

In concentrirter kalter Schwefelsäure ist der Harnstoff unzersetzt löslich.



Während bei dem Hydrazo-di-carbonthioamid die Zerlegung in Säure und Base erst nach längerem Kochen erfolgt, geht hier die Spaltung ziemlich schnell vor sich. 10 g Harnstoff werden mit 30 ccm Salzsäure (sp. G. 1.19) im Sandbade bis zur Lösung erhitzt (ca. 20 Min.), die klare Flüssigkeit noch warm in das doppelte Volumen Wasser eingegossen und die nach einigen Stunden abgeschiedene Krystallmasse abgesaugt. Die salzsaure Mutterlauge liefert beim Eindampfen das Chlorhydrat des 1-Aethyl-äthylimido-thiourazol, während der Filterrückstand nach einmaliger Krystallisation aus Wasser etwa 3 g reines Aethyldithiourazol ergab. Dasselbe stellt büschelartig gruppirte, fast

farblose rhombische Säulen dar vom Schmp. 140°, die in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_4H_7N_3S_2$ .

Procente: C 29.81, H 4.37, N 26.08, S 39.75.

Gef. » » 30.03, » 4.71, » 26.22, » 39.99.

Die Salze der Alkalimetalle sind in Wasser leicht, die der übrigen Metalle schwer oder unlöslich.

Das Natriumsalz erhält man durch Auflösen der Säure in Soda und Eindampfen der Lösung. Es krystallisirt in prächtigen, farblosen Säulen, die auch in Alkohol löslich sind und bei 170° schmelzen.

Das saure Silbersalz wurde hergestellt durch Auflösen der Säure in Ammoniak, Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks und Versetzen der Lösung mit Silbernitrat.

Es ist farblos, krystallinisch, in Ammoniak löslich und schwärzt sich beim Erhitzen.

Analyse: Ber. für  $C_4H_6S_2N_3Ag$ .

Procente: Ag 40.29.

Gef. » » 42.42.

Versuche, das Aethyldithiourazol zu entschwefeln, waren nicht von Erfolg begleitet. Als das Natriumsalz der Verbindung in wässriger Lösung unter Zusatz von etwas Rhodanammonium 3 Stunden mit Quecksilberoxyd gekocht, die Flüssigkeit von dem dunklen Bodensatz abfiltrirt und eingedampft wurde, erwies sich der Rückstand im Wesentlichen aus dem unveränderten Natriumsalz bestehend.

Ferner wurde das Ammoniumsalz in wässriger Lösung 2 Stunden mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt, ohne dass eine Abscheidung von Schwefelsilber erfolgte.

#### Nitrosoverbindung, $C_4H_6(NO)N_3S_2$ .

Wird die heisse wässrige Lösung der Säure mit conc. Salpetersäure versetzt, so entsteht plötzlich eine intensive Gelbfärbung und eine lebhafte Stickstoffentwicklung. Nach kurzer Zeit zeigt sich auf der Oberfläche ein gelbes Oel, das nach dem Erkalten der Flüssigkeit vollständig erstarrt. Das Reactionsproduct ist leicht in Amylalkohol und heissem Aethylalkohol, schwer in kaltem Aethylalkohol löslich und wird durch Umkrystallisiren aus letzterem Lösungsmittel in prächtigen, schwach gelben Nadeln erhalten, die bei 118–120° schmelzen. Derselbe Körper entsteht in rationellerer Weise, indem man Aethyldithiourazol unter Zusatz von Soda in Wasser löst, mit Natriumnitrit versetzt und unter Kühlung in verdünnte Salzsäure ein-giesst.

Die Verbindung zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für  $C_4H_5N_3S_2O$ .

Procente: C 25.26, H 3.15, N 29.47, S 33.68.

Gef. » » 25.38, » 3.22, » 29.68, » 33.64.

Azoverbindung (?)  $C_4H_5N_3S_2$ .

Wird die Säure in Wasser gelöst und die heisse Lösung mit concentrirter Kaliumnitritlösung versetzt, so entsteht zunächst eine milchig-gelbe Trübung und es scheidet sich nach kurzer Zeit ein feines gelbes Krystallmehl aus. Dasselbe ist in Alkohol nicht schwer löslich und wird durch Umkrystallisiren daraus in gelben, rechteckigen Täfelchen erhalten, die bei  $180^\circ$  sintern und bei  $198^\circ$  geschmolzen sind. Die Substanz besitzt schwach basischen Charakter; sie löst sich in starker Salzsäure und giebt ein farbloses, krystallisirendes Chlorhydrat, welches aber beim Auflösen in Wasser zerfällt. — Die salpetrige Säure wirkt hier oxydirend, ebenso verhalten sich Eisenchlorid und Wasserstoffsperoxyd. Letzteres Oxydationsmittel hat sich zur Darstellung der Azoverbindung am geeignetsten erwiesen.

Analyse: Ber. für  $C_4H_5N_3S_2$ .

Procente: C 30.13, H 3.13, N 26.41.

Gef. » » 30.21, » 3.24, » 26.54.

Durch Behandlung mit alkoholischem Schwefelammon geht die Substanz in das Aethyldithiourazol über; diese Reduction lässt sich auch durch Erwärmen mit wässrigem Alkali herbeiführen, wobei eine Lösung erhalten wird, aus welcher Salzsäure die Hydrazoverbindung ausfällt.

Ein Molekül Aethyldithiourazol wurde in überschüssiger Soda gelöst und allmählich mit 1 Molekül frisch bereiteter salzsaurer Diazobenzollösung unter Eiskühlung versetzt. Der entstandene gelbe Niederschlag nimmt bald eine bräunlich-graue Farbe an und ballt sich zu einer schmierigen Masse zusammen. Sucht man dieselbe auf Thon zu trocknen, so zersetzt sie sich in noch feuchtem Zustande heftig unter Feuererscheinung.

Methyl-1-äthyldithiourazol,  $C_4H_6(CH_3)N_3S_2$ .

Ein Mol. Aethyldithiourazol wurde in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Natriumäthylat und 1 Mol. Jodmethyl versetzt, etwa zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, die hinterbleibende bräunliche Krystallmasse mit Wasser gelinde erwärmt und das ausgeschiedene Oel mit Aether ausgeschüttelt. Das beim Verdunsten verbleibende Oel erstarrte nach einigen Tagen im Exsiccator zu einer schwach gelb gefärbten Krystallmasse, welche in Alkohol und Wasser leicht löslich war und durch Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen, mattglänzenden Blättchen erhalten wurde, die bei  $88^\circ$  schmolzen.

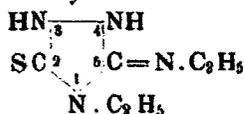
Analyse: Ber. für  $C_5H_9N_3S_2$ .

Procente: N 24.00.

Gef. » » 24.06.

Eine Dimethylverbindung konnte auch bei Anwendung eines Ueberschusses an Natriumäthylat und Jodmethyl nicht erhalten werden.

1. Aethyl-äthylimidothiourazol.



Die von dem Aethylthiourazol abfiltrirte saure Flüssigkeit wurde stark concentrirt, das ausgeschiedene Chlorhydrat aus Wasser umkrystallisirt, und mit Soda zerlegt. Die Base bildet nach dem Umkrystallisiren farblose, gut ausgebildete vierseitige Säulen vom Schmelzpunkte  $173^\circ$ , die in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}N_4S$ .

Procente: C 41.86, H 6.59, N 32.55.

Gef. » » 42.11, » 6.84, » 32.53.

Durch Oxydationsmittel wird die Base unter Isonitrilbildung zerstört.

Das Chlorhydrat,  $C_8H_{12}N_4S \cdot HCl + H_2O$ , bildet glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $98^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente  $H_2O$  7.9.

Gef. » » 7.95.

Ber. für  $C_8H_{12}N_4S \cdot HCl$ .

Procente: Cl 17.02.

Gef. » » 16.98.

Nitrosoverbindung,  $C_8H_{11}(NO)N_4S$ .

Die wässrige Lösung des Chlorhydrats wurde mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und unter Kühlung Natriumnitrit-Lösung hinzugegeben.

Der voluminöse, gelbe Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisirt und bildet so goldglänzende, in Alkohol leicht lösliche Blättchen, die bei  $135^\circ$  sintern und bei  $145^\circ$  geschmolzen sind. Der Körper ist in Salzsäure löslich, durch Alkali wird er schon in der Kälte unter Entwicklung von Isonitril zersetzt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{11}N_5OS$ .

Procente: S 15.92.

Gef. » » 15.70.

Einwirkung vom Jodmethyl auf die Base.

Ein Mol. der Base und ein Mol. Jodmethyl wurden in methylalkoholischer Lösung drei Stunden im Einschlussrohr auf  $100^\circ$  erhitzt.

Das beim Verdunsten der klaren Lösung hinterbleibende Product, wurde aus Alkohol in reinweissen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die bei 181° schmolzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich waren. Sie sind das Jodhydrat eines monomethylirten 1. Aethyl-äthylimido-thiourazols.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{11}(CH_3)N_4S \cdot HJ$ .

Procente: N 17.83, J 40.44.

Gef. » » 17.95, » 40.72.

Die freie Base ist ölig.

Diacetyl-1.äthyl-äthylimidothiourazol,  $C_6H_{10}(C_2H_3O)_2N_4S$ .

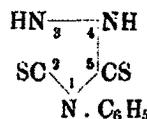
Die Acetylierung geschah wie gewöhnlich. Der resultierende Krystallbrei wurde mit Wasser erwärmt, abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt. Die Substanz bildet reinweisse, gut ausgebildete Nadeln vom Schmelzpunkte 165°. Dieselben sind in heissem Wasser nicht schwer löslich, in kaltem fast unlöslich, leicht in Alkohol; sie lösen sich in verdünnter Salzsäure und werden durch Alkali wieder ausgefällt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}N_4SO_2$ .

Procente: N 21.8, S 12.5.

Gef. » » 21.59, » 12.36.

1. Phenylidithiourazol.



Als Ausgangsmaterial diene der durch Einwirkung von Hydrazin-sulfat auf Phenyläuföl resultirende Thiouarnstoff:  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ .

Während durch Einwirkung von Phosgen auf diesen Körper nur das basische 1. Phenyl-phenylimidothiourazol<sup>1)</sup> gebildet wird, entsteht bei Anwendung von Salzsäure fast ausschliesslich das saure Phenyl-dithiourazol.

Die Einwirkung von Salzsäure auf den Harnstoff beginnt schon in der Kälte und ist beim Erwärmen nach kurzer Zeit vollendet. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser versetzt, abgesaugt und aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt. Das Filtrat wurde mit Kalilauge übersättigt, das abgeschiedene Anilin mit Wasserdämpfen übergetrieben und so qualitativ und quantitativ nachgewiesen.

Das Phenylidithiourazol bildet fast farblose Blättchen, die bei 205° sintern und bei 219° geschmolzen sind; in Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Es besitzt nur schwach sauren Charakter, ist in Soda schwer löslich, leichter in Natriumhydrat. Durch Säuren wird es aus diesen Lösungen unverändert gefällt.

<sup>1)</sup> Freund und Wischewiansky, diese Berichte 26, 2881.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7N_3S_2$ .

Procente: C 45.93, H 3.34, N 20.09.

Gef. » » 46.03, » 3.66, » 20.10.

Azoverbindung (?),  $C_8H_5C_3S_2$ .

Wird der phenylirte Harnstoff in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst, so macht sich bald Entwicklung von schwefliger Säure und eine Gelbfärbung der Lösung bemerkbar. Wird letztere nach einiger Zeit in Wasser eingegossen, so entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag, der die Azoverbindung des Phenylthiourazols darstellt. In dem Filtrat ist reichlich Anilin enthalten. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylthiourazol entsteht kein Nitrosokörper, sondern gleichfalls die Azoverbindung. Ebenso wirken Eisenchlorid und Wasserstoffsperoxyd. Das letztere Agens zeigte sich auch hier wieder zur Darstellung am geeignetsten; die Säure wurde in Alkohol gelöst und zur heißen Lösung Wasserstoffsperoxyd gegeben, der Niederschlag abgesaugt und mit heissem Alkohol nachgespült. Die so erhaltene Azoverbindung bildet rothgelbe, rechteckige Täfelchen, die bei  $230^{\circ}$  sintern und bei  $240^{\circ}$  geschmolzen sind. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Substanz fast unlöslich.

Analyse: Ber. für  $C_8H_5N_3S_2$ .

Procente: N 20.29, S 30.91.

Gef. » » 20.14, » 30.82.

Durch Erwärmen mit Alkali erfolgt Lösung unter Reduction zum Urazol.

Diacetylphenylthiourazol,  $C_8H_5(C_2H_3O)_2N_3S_2$ .

Wird die Säure mit Essigsäureanhydrid übergossen und etwas Natriumacetat hinzugegeben, so verdickt sich die Masse schon in der Kälte schnell zu einem Krystallbrei und nimmt eine intensiv gelbe Farbe an. Die Reaction ist nach kurzem Erwärmen im Wasserbade vollendet. Das gelbe Product wurde mit Wasser erwärmt, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es stellt so feine lange gelbe Nadeln dar, die in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich sind, bei  $168^{\circ}$  sintern und bei  $176^{\circ}$  geschmolzen sind. Die Substanz zeigt neutralen Charakter; beim energischen Kochen mit Alkalien tritt Zersetzung unter Isonitrilentwicklung ein.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}N_3S_2O_2$ .

Procente: N 14.33, S 21.84.

Gef. » » 14.45, 14.39, » 21.57.

Monoacetylphenylthiourazol,  $C_8H_6(C_2H_3O)N_3S_2$ .

Wird das Phenylthiourazol etwa 3 Stunden mit Essigsäureanhydrid im Wasserbade erhitzt, so resultirt ein fast farbloses

Product von sauren Eigenschaften. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man dasselbe in reinweissen, glänzenden Blättchen, die bei 240° sintern und bei 252° geschmolzen sind. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9N_3S_2O$ .

Procente: N 16.73, S 25.49.  
Gef. » » 16.40, 16.75, » 25.23.

Die Monoacetverbindung scheint eine Mercaptogruppe zu enthalten, denn es entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure wie von Wasserstoffsperoxyd auf die alkoholische Lösung eine gelbe Substanz von den Eigenschaften eines Disulfids. Dasselbe stellt, aus Alkohol umkrystallisirt, lange, schwach gelbe, glänzende Nadeln dar, die auch in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich sind; sie sintern bei 195° und sind bei 208° geschmolzen. Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung wird es glatt zum sauren Monoacetderivat reducirt.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}N_6S_4O_2$ .

Procente: N 16.8.  
Gef. » » 16.65, 16.62.

### 197. Hans Rupe und Felix Schneider: Zur Kenntniss der $\beta$ -Halogenketone.

(Eingegangen am 11. April.)

#### I. $\beta$ -Chlor- $\omega$ -Benzyl-Acetophenon.

Die  $\beta$ -Halogenketone sind im Allgemeinen noch wenig studirt worden. Zum Zwecke einer eingehenden Untersuchung über diese Verbindungen wählten wir zunächst eine der am leichtesten zugänglichen, nämlich das Salzsäure-Additionsproduct des Benzalacetophenons, das von Claisen und Claparède<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Salzsäure-Gas auf ein Gemenge gleicher Moleküle Benzaldehyd und Acetophenon erhalten worden ist. Die Entdecker liessen die Frage nach der Constitution dieses Körpers, d. h. nach der Stellung des Chlors, ob  $\alpha$  oder  $\beta$  zur Carbonylgruppe, noch offen, es war aber von vornherein wahrscheinlich, dass, nach der gewöhnlichen Regel über die Anlagerung von Halogenwasserstoff, hier ein  $\beta$ -Chlorderivat entstanden war. Dies konnte in der That auch leicht bewiesen werden, alle mit dieser Verbindung ausgeführten Reactionen sprechen für die von uns angenommene Constitution:



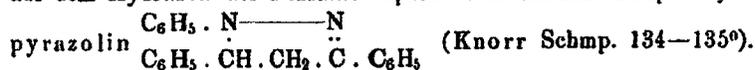
<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2463. Anmerk.

Wir haben zunächst die Frage näher geprüft, in wie weit sich ein solches  $\beta$ -Chlorketon zur Ringschliessung verwenden lässt, und die Einwirkung von Basen wie Phenylhydrazin, Anilin usw., Hydroxylamin, aliphatische Amine, untersucht, neben Rhodankalium auch Cyankalium sowie auch die aus der entstandenen Cyanverbindung durch Verseifung erhaltene Säure. Diese Arbeit war schon vollständig abgeschlossen, als in dem Mitte März herausgekommenen Hefte von Liebig's Annalen<sup>1)</sup> eine Abhandlung von Anschütz und Montfort erschien, in welcher, ebenfalls von dem Salzsäureadditionsproducte des Benzalacetophenons ausgehend, die Darstellung des Nitrils und der Säure (sowie die Reductionsproducte der letzteren) beschrieben war. Wir werden nun selbstverständlich in dieser Richtung nicht weiter arbeiten und uns hier auf ein kurzes Referat über diesen Gegenstand beschränken; da in Bezug auf die von uns und den HHrn. Anschütz und Montfort gemeinsam erhaltenen Körper — es sind dies das Nitril, die Säure, die Ester und Salze derselben, sowie ihre Phenylhydrazinverbindung — eine gute Uebereinstimmung herrscht. Andererseits haben wir die Vorgänge, welche bei der Einwirkung von Cyankalium auf die Chlorverbindung und auf das ungesättigte Keton eine Rolle spielen, genau untersucht, wie dies im Sinne unserer Aufgabe lag, und werden darüber in Folgendem eingehenden Bericht erstatten.

$\beta$ -Chlor- $\omega$ -Benzylacetophenon. Diese Verbindung wurde zunächst genau nach den Angaben von Claisen und Claparède dargestellt; das Rohproduct wurde dann durch Waschen mit Wasser von anhaftender Salzsäure befreit, vollständig getrocknet und vorsichtig aus Alkohol umkrystallisirt.

Die entsprechende Bromverbindung wurde durch Anwendung von gasförmigem Bromwasserstoff erhalten. Sie krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 111° und ist in Alkohol noch schwerer löslich, wie das Chlorid.

Einwirkung von Phenylhydrazin. — Triphenylpyrazolin. Reibt man 1 Mol. des Chlorketons mit etwas mehr als 2 Mol. Phenylhydrazin zusammen, so erwärmt sich das Gemenge nicht unbedeutend; wenn man nach einigen Stunden die hart gewordene Masse mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt und die zurückbleibende krystallinische Verbindung in heissem Alkohol löst, so scheiden sich nach dem Erkalten schwach gelb gefärbte Nadeln ab, vom Schmp. 136°. Die alkoholische Lösung fluorescirt stark und der Körper giebt die Pyrazolin-Reaction. Er ist demnach identisch mit dem von Knorr<sup>2)</sup> aus dem Hydrazon des Benzalacetophenons erhaltenen Triphenyl-



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 284, 1.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1209.

Dies dürfte schon beweisend sein für die  $\beta$ -Stellung des Chlors, denn da die Reaction ohne äussere Wärmezufuhr vor sich geht, so ist eine vorangehende Salzsäureabspaltung wohl nicht anzunehmen.

Einwirkung von Rhodankalium. —  $\beta$ -Rhodan- $\omega$ -Benzylacetophenon.

7.4 g Chlorketon werden in warmem Alkohol gelöst, mit 4.4 g Rhodankalium versetzt und am Rückflusskühler einige Stunden lang im Kochen gehalten; dann wird vom Chlorkalium abfiltrirt; aus der etwas eingeengten Lösung scheiden sich beim Erkalten die weissen, glänzenden Blättchen der Rhodanverbindung ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Ligroin ist der Körper rein und schmilzt bei raschem Erhitzen, da der Schmelzpunkt niemals ganz scharf wird, bei 88—89°.

Analyse: Ber. für  $C_8H_5CH(SNC)CH_2.CO.C_6H_5$ .

Procente: S 11.9, N 5.2.

Gef. » » 11.6, » 4.9.

In den gewöhnlichen Mitteln löslich, meist unter schön himmelblauer Fluorescenz. Längeres Erwärmen auf dem Wasserbade spaltet, im Gegensatz zur Chlor- oder Bromverbindung keinen Rhodanwasserstoff ab.

Bekanntlich haben nach den Arbeiten von Hantzsch, Tscherniac u. a. die  $\alpha$ -Rhodanetone eine grosse Neigung, unter Wasseraufnahme in Oxythiazole überzugehen, theils spontan, theils unter dem Einfluss leichter Condensationsmittel. Bei diesem  $\beta$ -Rhodaneton war es nun ganz unmöglich, einen den Oxythiazolen entsprechenden Sechsering zu erhalten. Es wurde mit verdünnten und concentrirten Alkalien und Säuren sowohl bei gewöhnlicher Temperatur lange stehen gelassen als auch mehr oder weniger stark erwärmt, das Ergebniss war immer dies, dass entweder keine Veränderung vor sich gegangen war oder aber dass Rhodanwasserstoff abgespalten wurde unter Bildung des Benzalacetophenons<sup>1)</sup>.

$\beta$ -Rhodan-Benzylacetophenon und Phenylhydrazin.

4 g der Rhodanverbindung wurden mit 2 g Phenylhydrazin (etwas mehr als 1 Mol.) in alkoholischer Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten fielen hellgelbe Nadeln aus, welche umkrystallisirt den Schmp. 136° zeigten. Zwei Stickstoffbestimmungen ergaben, dass hier nicht ein Hydrazon vorliegen konnte, überdies war der Körper schwefelfrei. Derselbe war vollkommen identisch mit dem schon oben beschriebenen Triphenylpyrazolin.

<sup>1)</sup> Es ist dies auffallend, denn Hr. E. Krafft hat im hiesigen Laboratorium gefunden, dass die Rhodanverbindung der *o*-Chlornitrobenzoesäure leicht einen den Oxythiazolen entsprechenden Sechsering liefert.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{13}N_2$ .

Procente: N 9.42.

Gef. » » 9.52. 9.40.

Einwirkung von Cyankalium. —  $\beta$ -Cyan- $\omega$ -Benzylaceto-phenon oder Nitril der  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -Benzoylpropionsäure.

Als Hauptproduct der Reaction erhielten wir das erwartete Cyanid, daneben aber noch einen zweiten Körper; überdies ist diese Umsetzung, wie wir bald sahen, keine ganz einfache.

Darstellung der Cyanverbindung,  $C_6H_5CH(CN)CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

24 g Chlorketon wurden in 400 ccm Alkohol heiss gelöst, 8 g Cyankalium (es wurde in allen Fällen reinstes, aus Blausäure dargestelltes Product verwendet) in möglichst wenig Wasser dazu gegeben, worauf bis zum Beginn einer schwachen Gelbfärbung, etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang, auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt wurde. Aus der vom ausgeschiedenen Chlorkalium heiss filtrirten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten die glänzenden, weissen Blättchen der Cyanverbindung (19—20 g) aus. Aus den Mutterlaugen konnte nach längerem Stehen noch etwa 1 g gewonnen werden. Schmelzpunkt der reinen Substanz 127°.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}NO$ .

Procente: N 5.97.

Gef. » » 6.05.

Giesst man die wässrige Cyankaliumlösung in heisse alkoholische des Chlorketons, so erfolgt unter ziemlich starker Temperaturerhöhung fast momentan die Abscheidung des Chlorkaliums. Kühlt man nun die Flüssigkeit so rasch wie möglich ab, so scheidet sich, selbst nach längerem Stehen, keine oder doch nur eine sehr kleine Menge der Cyanverbindung aus. Lässt man nun den Alkohol auf grossen Uhrgläsern ohne zu erwärmen verdunsten, so bleiben zolllange, breite gelbe Nadeln zurück, während man auf dem Grunde des Uhrglases kleine weisse Blättchen oder Tafeln erkennen kann. Die gelben Nadeln, das Hauptproduct der Reaction, sind reines Benzalacetophenon, der Rest aber besteht aus unverändertem Cyankalium und dem Nitril. Aus der grossen Zahl der hierüber angestellten übereinstimmenden Versuche möchten wir folgende herausnehmen:

1) Die heisse wässrige Lösung von 2 g Chlorketon in 35 ccm Alkohol wurde mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 0.6 g Cyankalium versetzt (0.5 g KCN = Theorie), nach der Abscheidung des Chlorkaliums wurde sofort abgekühlt und filtrirt. Der Rückstand auf dem Filter wurde mit Wasser gewaschen, die Menge des zurückbleibenden Nitrils betrug etwa 0.01 g. Das alkoholische Filtrat verdunstete auf einem Uhrglase. Der ganze Rückstand wurde sodann mit warmem Petroleumäther behandelt, da es sich herausgestellt hatte,

dass das Keton darin ziemlich leicht, das Nitril aber sehr schwer löslich ist. Aus der filtrirten Lösung wurden nach dem Verjagen des Ligroïns 1.5 g reines Benzalacetophenon gewonnen, also 92 pCt. der Theorie; der in Petroleumäther unlösliche Rückstand wog nach dem Waschen mit Wasser 0.15 g, dem Schmelzpunkt nach war es das reine Nitril, also 9 pCt. der Theorie.

2) 3 g Chlorketon gaben, auf ganz dieselbe Weise behandelt: 2.3 g reines Benzalacetophenon = 92 pCt. der Theorie und 0.2 g Nitril = 7 pCt. der Theorie.

3) 2.4 g Chlorketon gaben 1.7 g Benzalacetophenon, also 85 pCt. der Theorie.

Die Reaction muss demnach in 2 Phasen verlaufen; zuerst spaltet das Cyankalium Salzsäure ab und die freie Blausäure lagert sich sodann an das intermediär gebildete ungesättigte Keton an, es muss selbstverständlich eine kleine Menge der schon fertig gebildeten Cyanverbindung neben dem Keton gefunden werden.

Auch über diese Blausäureaddition wurden quantitative Versuche angestellt.

Zu einer Lösung von 3 g Chlorketon in 50 ccm heissen Alkohols wurden 1.2 g Cyankalium in wenig Wasser gegeben, worauf  $\frac{1}{2}$  Stunde lang bis zum Beginn der schwachen Gelbfärbung gekocht wurde. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit krystallisirte sofort nach dem Erkalten eine reichliche Menge der Cyanverbindung aus; nach 4 Stunden wurde dieselbe abgesogen und getrocknet. Es waren 2.5 g, also 92 pCt. der Theorie. Aus dem richtigen Schmelzpunkte war zu entnehmen, dass der Körper genügend rein war. Etwa 0.1—0.2 g konnten noch aus der alkoholischen Mutterlauge gewonnen werden, der Rest war zum grössten Theil unverändertes Keton. Uebrigens wurde, wie schon angegeben, die ganze Menge des Nitrils auf solche Weise dargestellt.

Diese Anlagerung von Blausäure ist um so auffallender, da es uns nie gelungen ist, eine solche Addition an das einmal isolirte Keton zu bewerkstelligen, indem wir auch hierüber eine Reihe von Versuchen angestellt haben. So wurde z. B. eine kalte, alkoholische Lösung des Ketons mit Blausäure gesättigt, und, da auf solche Weise keine Anlagerung zu bemerken war, einige Zeit auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt. Allein wir erhielten auf diese Weise das Nitril ebenso wenig, als wenn wir den Versuch dahin abänderten, dass wir statt freier Blausäure 2 Mol. Cyankalium und die berechnete Menge Salzsäure anwandten. (Bei einem dieser letzten Versuche erhielten wir allerdings einmal einen neuen, schwer löslichen Körper, von welchem unten noch die Rede sein wird.) Auch in ätherischer Lösung mit der äquivalenten Menge Cyankalium und Säure behandelt, addirt

das Keton weder Blausäure, noch findet die Bildung eines Oxynitriles statt. Ohne uns auf eine Erklärung dieser auffallenden Erscheinung der nur unter ganz bestimmten Bedingungen sich vollziehenden Cyanwasserstoff-Anlagerung näher einlassen zu wollen, möchten wir blos darauf hinweisen, dass hier vielleicht stereochemische Verhältnisse eine Rolle spielen, in dem Sinne nämlich, dass das einmal isolirte Benzalacetophenon eine zur Addition von Blausäure ungünstige Configuration besitzt, während im Momente der Salzsäureabtrennung die günstigere vorliegt. Beweisend ferner für die intermediäre Existenz des ungesättigten Ketons bei der Nitrilbildung dürfte die folgende Thatsache sein.

Bei der Darstellung der Cyanverbindung wurde jedes Mal, besonders wenn etwas länger erwärmt wurde, eine gewisse Menge — einmal mehr, einmal wieder nur verschwindend wenig — eines schwer löslichen, hochschmelzenden Körpers erhalten. Besonders gross war die Ausbeute daran, wenn statt der Chlor- die Bromverbindung angewendet wurde, es bestand dann  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  der auskrystallisirten Substanz daraus. Es zeigte sich bald, dass dies das Product der Einwirkung von Cyankalium auf das Benzalacetophenon war und leicht direct aus dem letzteren gewonnen werden kann. Es gelang uns mehrere Male, den Körper einfach durch Versetzen einer alkalischen Ketonlösung mit einer wässrigen Cyankaliumlösung in vortrefflicher Ausbeute zu erhalten, in anderen Fällen wieder musste kurze Zeit erwärmt werden. Diese neue Cyanverbindung ist sehr schwer löslich und kann nur aus viel kochendem Eisessig umkrystallisirt werden, sie bildet dann weisse feine Nadeln vom Schmp. 249°. Die analytisch gefundenen Zahlen stimmen genau auf die Formel:  $C_{21}H_{24}ON$ , also auf einen Complex von 2 Mol. Benzalacetophenon + 1 CN weniger 1 O. Wir hoffen, in nächster Zeit Weiteres darüber mittheilen zu können.

$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure. Da das Nitril gegen die Einwirkung von Alkalien sehr empfindlich ist, mit Säuren aber die Verseifung nur sehr langsam vor sich geht, so zogen wir es vor, in der Weise zu arbeiten, dass wir das Nitril in absolutem Alkohol lösten, unter Erwärmen auf dem Wasserbade Salzsäuregas bis zur Sättigung einleiteten, dann mit Wasser verdünnten und den Alkohol verjagten. Der Aethylester, der sich in Form eines braunen Oeles abschied, wurde in Aether aufgenommen; nach dem Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand sogleich durch halbstündiges Kochen mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge verseift. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 153°.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5CH(COOH).CH_2.CO.C_6H_5$ .

Procente: C 75.59, H 5.53.

Gef. » » 75.37, » 5.58.

Das aus der neutralen ammoniakalischen Lösung durch Silbernitrat gefällte Silbersalz wurde analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}O_3Ag$ .

Procente: Ag 29.92.

Gef. » » 30.04.

Unter diesen Bedingungen führen Salze der Schwermetalle Fällungen herbei, während Calcium-, Baryum-, Strontiumsals leicht löslich sind.

Die Ester werden durch Einleiten von Salzsäuregas in die entsprechenden alkoholischen Lösungen dargestellt; Aethylester: feine Nadeln vom Schmp. 37—38°, Methylester: grosse concentrisch gruppirte Blättchen vom Schmp. 104°.

Amid der  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure. Das Nitril löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit schön rother Farbe; giesst man nach einigem Stehen auf Eis, so fällt das Amid in weissen Flocken aus. Nach dem Absaugen und Auswaschen wurde das Rohproduct in heissem Alkohol gelöst, filtrirt und mit Wasser bis zur eben beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten krystallisiren Nadelchen aus, vom Schmp. 149°. Die Ausbeute kommt der theoretischen gleich.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{15}O_2N$ .

Procente: N 5.54.

Gef. » » 5.26.

Das Amid erwies sich als merkwürdig beständig gegen die Einwirkung von Säuren oder Alkalien; am schnellsten gelangt man auch hier zur Säure durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die heisse alkoholische Lösung und Verseifen des so erhaltenen Esters.

$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure und Phenylhydrazin. Es war anzunehmen, dass sich diese Säure als  $\gamma$ -Ketosäure der Lävulinensäure analog verhalten, d. h. mit Phenylhydrazin zuerst ein Hydrazon liefern würde, das beim Erhitzen oder unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel in einen Anhydridring übergehen könnte. Es wurden 1.3 g Säure in Eisessig gelöst und nach dem Versetzen mit 0.6 g Phenylhydrazin 14 Stunden lang sich selbst überlassen. Dann wurde auf Eis gegossen und der entstandene flockige Niederschlag nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen auf porösem Thon mehrere Male aus Aether umkrystallisirt. Sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmp. 122—123°. Da der Körper in Alkalien nicht mehr löslich ist, so mussten wir annehmen, dass der Eisessig auf das zunächst gebildete Hydrazon wasserentziehend eingewirkt hatte, unter Bildung des Anhydrids. Eine Analyse bestätigte diese Auffassung.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{18}N_2O$ .

Procente: N 8.58.

Gef. » » 8.54.

Einwirkung von Anilin. Chlorbenzylacetophenon und Anilin wirken, wenn Alkohol als Lösungsmittel verwendet wird, nur schlecht auf einander ein; es tritt beim Erwärmen bald eine tief grünviolette Färbung auf und die Substanzen verschmieren stark. Bei Luftabschluss geht die Reaction etwas besser und es entstehen kleine Mengen der neuen Verbindung. Erwärmt man aber 1 Mol. Chlorketon mit 2 Mol. Anilin ohne Lösungsmittel 10 Minuten lang auf dem Wasserbade und behandelt nachher die erkaltete Masse mit verdünnter Salzsäure und Eis, so erhält man ein allmählich erstarrendes Oel. Die Reinigung des so entstandenen Productes erforderte viel Zeit und Mühe; schliesslich wurde ein aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirender chlorfreier Körper vom constanten Schmp.  $155^{\circ}$  erhalten.

Verbindung mit Paratoluidin. Besseren Erfolg hatten wir bei der Anwendung von Paratoluidin. Das Chlorketon wurde in Portionen von 1 g mit 2.4 g *p*-Toluidin auf dem Wasserbade erwärmt, kurze Zeit nachdem Alles klar geschmolzen ist, scheiden sich die feinen Nadeln des salzsauren Toluidins ab. Man erwärmt dann nicht länger mehr, sondern lässt abkühlen und zerreibt die sehr hart gewordene Masse mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure. (Werden grössere Mengen auf einmal verarbeitet, so ist die Umsetzung nicht vollständig, nach längerem Erwärmen aber ist die Substanz später nur schwer und mit Verlusten zu reinigen.) Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet die Verbindung lange weisse Nadeln und schmilzt bei  $166.5^{\circ}$ . Sie ist frei von Chlor.

Analys: Ber. für  $C_6H_5 \cdot CH \cdot (NH \cdot C_7H_7) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

Procente: N 4.44.

Gef. » » 5.10, 4.52.

Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, in Aether, Chloroform u. s. w. Sowohl durch Auflösen des Körpers in kalter, concentrirter Schwefelsäure als auch durch Erwärmen mit verdünnten Säuren wird der Toluidinrest leicht abgetrennt und man erhält Benzalacetophenon.

Brom wirkt substituierend unter Bildung eines Monobromides. Versetzt man eine Lösung der Toluidinverbindung in Chloroform unter guter Kühlung mit Brom, so verschwindet die Farbe des letzteren nicht mehr, wenn 1 Mol. davon eingetragen ist, und es bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine harzige Masse zurück. Sie wird in Aether aufgenommen, mit Wasser und wenig Bisulfit gewaschen und im Vacuum verdunstet. Man erhält dann einen krystallinischen Körper, den man zwei Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Spiessige Nadeln, Schmp.  $100.5^{\circ}$ .

Analys: Ber. für  $C_{21}H_{20}ONBr$ .

Procente: Br 20.30.

Gef. » » 20.50.

## Verbindungen mit Hydroxylamin.

Oxim des Benzalacetophenons. Wir stellten zunächst das, wie es scheint, noch nicht bekannte Oxim des Benzalacetophenons dar. Eine alkoholische Lösung des Ketons wurde mit einer Hydroxylaminlösung aus  $1\frac{1}{2}$  Mol. salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Natronlauge versetzt und auf dem Wasserbade drei Stunden unter Rückfluss erwärmt. Da sich nach dem Erkalten nur wenig abschied, so wurde Eiswasser zur alkoholischen Lösung gegeben, worauf eine reichliche, zuerst ölige, dann krystallinisch werdende Fällung erfolgte. Nach dem Trocknen auf porösem Thon wurde das Oxim 4 Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

In den gewöhnlichen Mitteln — Wasser ausgenommen — leicht lösliche weisse Nadeln vom Schmp.  $107-108^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}NO$ .

Procente: N 6.28.

Gef. » » 6.40.

In Chloroformlösung addirt das Oxim energisch Brom und es entsteht dabei ein in kleinen Blättchen krystallisirendes Bromid vom Schmp.  $152^{\circ}$ . Kocht man das Oxim kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so wird es in seine Componenten, Hydroxylamin und Keton, zerlegt.

 $\beta$ -Chlorbenzyl- $\omega$ -Acetophenon und Hydroxylamin.

1 Mol. Chlorketon wurde in Alkohol gelöst und mit einer wässrigen Hydroxylaminlösung ( $1\frac{1}{2}$  Mol. salzsaures Salz und  $1\frac{1}{2}$  Mol. Natriumcarbonat)  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein Oel ab, das allmählich unter starker Abkühlung, indem das Gefäss in eine Kältemischung gestellt wurde, fest wurde; die letzten Reste einer öligen Substanz konnten durch Trocknen auf Thon entfernt werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig verdünntem Alkohol erhält man schliesslich die neue Verbindung, die sich als frei von Chlor erwies, in langen, weissen, verfilzten Nadeln (aus verdünnter Lösung sternförmig gruppirte) vom Schmp.  $73^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}NO$ .

Procente: C 80.72, H 5.84, N 6.30.

Gef. » » 80.72, » 5.97, » 6.54.

Dieser Körper ist also isomer mit dem Benzalacetophenonoxim, er unterscheidet sich aber von demselben, ausser durch den Schmelzpunkt, sehr wesentlich durch sein ganz verschiedenes Verhalten gegen Brom und Säuren; er lagert nämlich kein Brom an und wird durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren nicht zerlegt.

Bekanntlich haben Claisen und Lowmann<sup>1)</sup> gefunden, dass die Oxime der 1,3-Diketone, ebenso Claisen und Stock<sup>2)</sup>, dass die der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1149.

<sup>2)</sup> l. c. 25, 130.

1.3-Ketoaldehyde durch Entziehung von 1 Mol. Wasser in Isoxazole übergehen:



Da sich nun die  $\beta$ -Halogenketone den 1.3-Diketonen ähnlich verhalten müssen, so wird auch hier ein Isoxazol-Abkömmling, und zwar ein Dihydroderivat, entstanden sein. Die Ringschliessung findet in unserem Falle in der Weise statt, dass der Hydroxylwasserstoff des Hydroxylamins mit dem Chlor zusammen austritt, gerade so, wie nach V. Meyer's und Chathcart's<sup>1)</sup> Entdeckung das Oxim des *o*-Brombenzophenons unter Bromwasserstoffabspaltung den Indoxazen-Ring bildet. Der oben beschriebene Körper wäre demnach ein Diphenyldihydroisoxazol,



Einige Male wurde anstatt des Isoxazols vom Schmp. 73° eine ganz andere Verbindung, allerdings in nur sehr schlechter Ausbeute, erhalten, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse Nadeln darstellt, vom Schmp. 190°. Sie unterschied sich von der eben genannten durch die Fähigkeit, in Chloroformlösung Brom aufzunehmen (es entstand dabei ein Körper von Schmp. 95°), gegen verdünnte Säuren aber ist sie ebenfalls beständig. Chlor enthält sie nicht mehr. 2 Stickstoffbestimmungen (zur Kohlen- und Wasserstoffbestimmung reichte das Material leider nicht aus) ergaben N = 3.25, 3.35 pCt., also enthält die Verbindung gerade halb so viel Stickstoff, wie das Isoxazol. Die Bedingungen, unter welchen sie entsteht, kennen wir noch nicht, es scheint aber, dass Anwesenheit von freiem Alkali dazu nöthig ist.

Die Untersuchung über die Einwirkung von Hydroxylamin auf das Chlorbenzylacetophenon wird fortgesetzt.

Mülhausen i/E., Chemie-Schule.

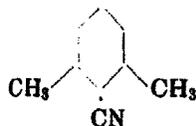
<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1498, 3293.

199. J. C. Cain: Zur Kenntniss der Verseifbarkeit aromatischer Nitrile.

(Eingeg. am 19. April.)

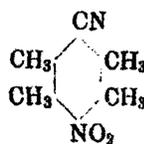
Die im Folgenden kurz beschriebenen Versuche wurden durch den Wunsch veranlasst, eine Darstellungsweise der bisher nur schwer darstellbaren höher methylierten Benzoesäuren aufzufinden, da die übliche Bereitungsweise (durch Oxydation der acetylierten Kohlenwasserstoffe) beim Tetramethylbenzol weit weniger gut gelingt, als bei den niederen Homologen <sup>1)</sup>.

Schon vor längerer Zeit hat A. W. v. Hofmann ein Tetramethylbenzonitril beschrieben, das sich indess nicht verseifen liess (diese Berichte 17, 1914). Die Beobachtung steht im Einklang mit den neueren Versuchen von Küster und Stallberg (Ann. d. Chem. 278, 207), nach welchen Nitrile von der Stellung:



nicht verseifbar sind.

Da nun aber Küster und Stallberg ferner gezeigt haben, dass die Unverseifbarkeit der Cyangruppe derart constituirter Nitrile durch den Eintritt einer Nitrogruppe aufgehoben wird, so habe ich es mir zunächst zur Aufgabe gemacht, ein nitriertes Nitril



herzustellen; ich hoffte, dass sich dasselbe zu einer Nitrosäure verseifen lassen würde, in welcher dann nach bekannten Methoden die Nitrogruppe hätte eliminirt werden können.

Bezüglich der Darstellung von Dinitrodurool,  $C_6(CH_3)_4(NO_2)_2$  [ $NO_2:NO_2 = 1:4$ ] — vergl. Jannasch und Fitig, Zeitschr. für Chem. 1870, 161; Nef, Ann. d. Chem. 287, 3 — beobachtete ich, dass man das Auftreten der von Nef erwähnten öligen Verunreinigung vermeiden kann, wenn man die Nitrirung des Durools bei  $15^{\circ} C.$  unter Anwendung eines grossen Ueberschusses von rauchender Schwefelsäure ausführt.

<sup>1)</sup> Vergl. die Widersprüche diese Berichte 22, 1223 und 20, 3103.

## Reduction des Dinitrodurols.

Nef (l. c.) giebt an, dass Dinitrodurol von Reductionsmitteln auffallend schwer angegriffen wird; durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig gewann er Diamidodurol, das aber nicht analysirt wurde.

Durch Anwendung von alkoholischem Schwefelammonium unter Druck gelang mir die Gewinnung des Nitroamidodurols.

3 g Dinitrodurol werden mit 30 g einer gesättigten alkoholischen Lösung von Ammoniak in ein Bombeurohr gebracht; dann wurde Schwefelwasserstoff bis zur Ausscheidung weisser Krystalle von Schwefelammonium eingeleitet und das Rohr zugeschmolzen. Man erhitzt nun 2 St. auf 130°; die genaue Einhaltung dieser Temperatur ist sehr wichtig, da bei niedriger Temperatur keine Einwirkung, bei 135° aber schon Reduction zu Diamidodurol, bei 140° weitere Zersetzung unter Schwärzung erfolgt. Aus dem Rohrinhalt wurde durch Auskochen mit sehr verdünnter Salzsäure, Abfiltriren vom ausgeschiedenen Schwefel und Fällen der salzsauren Lösung mit Ammoniak das Amidonitrodurol isolirt.

Amidonitrodurol,  $C_6(CH_3)_4(NO_2)(NH_2)$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln, schmilzt bei 158–159° und ist in Alkohol, Aether und verdünnter Salzsäure löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2O_2$ .

Procente: N 14.43.

Gef. » » 14.90.

Das von Nef nicht analysirte Diamidodurol,  $C_6(CH_3)_4(NH_2)_2$ , wurde durch Reduction des eben beschriebenen Amidonitrodurols, sowie als Nebenproduct bei seiner Gewinnung, erhalten. Es krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln, die bei 149° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}N_2$ .

Procente: N 17.07.

Gef. » » 17.63.

Nitro-durolcarbonsäurenitril,  $C_6(CH_3)_4(NO_2)(CN)$ .

Die Ueberführung des Nitramidodurols in das entsprechende Nitril erfolgte nach der von Sandmeyer für die Darstellung der *p*-Nitrobenzonitrils gegebenen Vorschrift (diese Berichte 18, 1492).

2 g Nitroamidodurol wurden mit 3 g conc. Salzsäure und 40 g Wasser zerrieben, dann mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in 6 ccm Wasser diazotirt und zu einer auf 90° erwärmten Kaliumkupfercyanürlösung (aus 3.6 g Kupfervitriol, 4 g Cyankalium und 200 ccm Wasser) zugegeben. Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der Niederschlag abfiltrirt und das Nitril daraus durch Krystallisation isolirt.

Das Nitril krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 160° schmelzen, sich leicht röthlich färben und in Alkohol und Aether sich lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}N_3O_2$ .

Procente: N 13.73.

Gef. » » 13.74, 13.34.

Zahlreiche Verseifungsversuche blieben ohne Resultat. Erhitzt man das Nitril mehrere Stunden mit conc. Salzsäure oder einem grossen Ueberschuss von Eisessig und conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130—135°, so bleibt es unverändert; bei etwas höherer Temperatur schon wird der Rohrinhalt unter Verkohlung ganz schwarz. Nur bei einigen mit Natron angestellten Versuchen wurde eine sehr kleine Quantität einer Substanz erhalten, die in Ammoniak löslich war und aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden wurde. Sie schmolz bei 105° und stellt vielleicht eine Nitrosäure dar; doch erlaubte die äusserst geringe Menge eine nähere Untersuchung nicht.

Mit der Fortsetzung dieser Versuche bin ich noch beschäftigt.

#### Berichtigungen:

Jahrgang 28, Heft 3, S. 265, Z. 3 v. u. Anm. lies: »diese Berichte 27, 2094«  
statt »diese Berichte 27, 2049«.

» 28, » 3, » 266, Z. 5 v. o. lies: » $C_5H_{10} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{N} \cdot C_7H_7$ « statt  
» $C_5H_{10} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{NH} \cdot C_7H_7$ «.

» 28, » 3, » 266, Z. 8 v. o. lies: » $C_5H_{10} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{N} \cdot C_{10}H_7$ « statt  
» $C_5H_{10} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{NH} \cdot C_{10}H_7$ «.

» 28, » 6, » 568, Z. 5 v. u. lies: »Sauerstoffreger« statt  
»Sauerstoff«.

» 28, » 6, » 571, Z. 10 v. u. lies: »organisch« statt »anorganisch«.

» 28, » 6, » 572, Z. 11, v. o. lies: Di- und »Tetramethylpara-  
phenylendiamin«.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY

1

1

1

## Sitzung vom 29. April 1895.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Der Vorsitzende macht der Versammlung folgende Trauermeldung.

Am 11. April starb zu Tübingen plötzlich in Folge eines Gehirnschlags das hervorragende Mitglied unserer Gesellschaft

### LOTHAR MEYER

im Alter von 64 Jahren.

Sein Verlust wird nicht allein von den Chemikern sondern auch in weiteren Kreisen der Naturforscher schmerzlich empfunden werden, denn abgesehen von seiner vielseitigen Thätigkeit als Lehrer und Forscher hat er es verstanden, durch die mit Recht weitverbreitete Schrift »Die modernen Theorien der Chemie« während 30 Jahren einem grösseren Publicum die Fortschritte unserer Wissenschaft in anregender und anmuthiger Form darzulegen.

Julius Lothar Meyer wurde am 19. August 1830 zu Varel a. d. Jahde im Grossherzogthum Oldenburg geboren. Nach Absolvirung des Gymnasiums bezog er Ostern 1851 als Mediciner die Universität Zürich und erwarb im Februar 1854 zu Würzburg mit einer Dissertation »Ueber die Gase des Blutes« den Titel eines Doctor medicinae. Mit diesem Erfolge beschloss er seine ärztliche Laufbahn und der Vor-

liebe für die exacten Naturwissenschaften folgend wandte er sich dem Studium der Chemie zu. Er ging deshalb zunächst nach Heidelberg in das Laboratorium von R. Bunsen, welches um jene Zeit der Sammelpunkt für talentvolle junge Chemiker aller Nationen war.

Nachdem er vom Herbste 1856 an die berühmten Vorlesungen über mathematische Physik von F. Neumann in Königsberg besucht hatte, beendete er im Juli 1858 zu Breslau seine Studien mit der Erwerbung des philosophischen Doctorgrades.

Schon  $\frac{1}{2}$  Jahr später habilitirte er sich als Privatdocent für Chemie und Physik an der dortigen Universität mit einer historisch-kritischen Schrift »Ueber die chemischen Lehren von Berthollet und Berzelius« und übernahm zugleich die Leitung der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts. Aus dieser Stellung wurde er im Herbste 1866 als Docent für Naturwissenschaften an die Forstakademie zu Eberswalde berufen.

Zwei Jahre später ging er als ordentlicher Professor der Chemie an das Polytechnicum zu Karlsruhe und Ostern 1876 als Nachfolger von Fittig an die Universität Tübingen. In voller körperlicher und geistiger Frische hat er hier bis zu seinem Ende eine erfolgreiche Lehrthätigkeit entfaltet, welche ihm die allgemeine Achtung der Collegen wie die treue Anhänglichkeit zahlreicher Schüler eintrug.

Die ersten wissenschaftlichen Arbeiten L. Meyer's, welche noch in seine medicinische Periode fallen, betreffen die Chemie des Blutes. Auf den denkwürdigen Versuchen von G. Magnus fussend, lieferte er zuerst den Beweis, dass die Aufnahme des Sauerstoffs durch das Blut unabhängig vom Drucke ist und folglich durch einen chemischen Vorgang bedingt wird. Er zeigte ferner in seiner philosophischen Doctorschrift, dass das Kohlenoxyd ein genau gleiches Volumen Sauerstoff aus dem Blute verdrängt und mithin ebenfalls eine Verbindung mit dem Blutfarbstoff eingeht, wodurch dieser seinen normalen Functionen entzogen wird.

Das eigentliche Feld seiner Lebensarbeit, die zusammenfassende Darstellung und weitere Ausbildung der chemischen

Theorien betrat Meyer erst im Jahre 1864 mit der ersten Auflage des oben erwähnten, allen Chemikern wohlbekannten Werkes.

Ursprünglich eine kritisch-polemische Schrift, welche bestimmt war, wirkliche oder scheinbare Widersprüche in den damals herrschenden Anschauungen zu beseitigen, wuchs dasselbe allmählich zu einem stattlichen Lehrbuch der theoretischen Chemie heran, welches nicht weniger als 5 Auflagen erlebte. Bei der Bearbeitung der sechsten wurde der Autor durch den Tod überrascht.

Da das Werk in seinem späteren Umfange der ursprünglichen Bestimmung für einen weiteren Leserkreis nicht mehr entsprach, so hat Meyer 1890 den gleichen Gegenstand in gedrängter Form als »Grundzüge der theoretischen Chemie« dargestellt. Auch dieses Buch fand so grossen Beifall, dass schon nach zwei Jahren eine neue Auflage nothwendig wurde.

In einer dritten verdienstvollen Schrift »Die Atomgewichte der Elemente« hat er endlich gemeinschaftlich mit seinem langjährigen Assistenten Professor Karl Seubert eine neue Berechnung der bis zum Jahre 1882 vorliegenden Atomgewichtsbestimmungen gegeben, welche von allen Forschern auf diesem Gebiete dankbar begrüsst wurde.

Dieselbe bildet gewissermaassen den Abschluss der langjährigen Studien über das Wesen und die Systematik der chemischen Atome, durch welche L. Meyer seinen Namen dauernd mit der Geschichte des periodischen Systems verknüpft hat.

Neben seiner schriftstellerischen und theoretisch speculativen Thätigkeit ist Meyer der experimentellen Forschung stets treu geblieben. Die grosse Zahl von Abhandlungen thatsächlichen Inhalts, welche er seit 25 Jahren in den Berichten unserer Gesellschaft oder in Liebig's Annalen theils allein, theils in Gemeinschaft mit seinen Schülern veröffentlicht hat, bekunden die Vielseitigkeit seiner Interessen und die Vertrautheit mit den verschiedensten Gebieten der physischen Wissenschaften.

Die Bestimmung physikalischer Constanten, die Verfolgung chemischer Vorgänge durch Messung der Geschwindigkeit oder durch Spectrophotometrie, Versuche über Halogen- und Sauerstoffüberträger, präparative Arbeiten in der organischen und Mineralchemie, endlich die Construction von Apparaten für das Laboratorium oder die Vorlesungen bildeten in bunter Abwechslung den Gegenstand seiner Bemühungen und gaben ihm zugleich Gelegenheit, viele Schüler zur Ausführung selbstständiger Versuche heranzubilden.

Dass es so mannigfaltigen wissenschaftlichen Leistungen an äusserer Anerkennung nicht gefehlt hat, ist leicht begreiflich. Meyer war correspondirendes Mitglied der Akademie zu Berlin und St. Petersburg, sowie auswärtiges Mitglied der Chemical Society zu London. Besondere Freude bereitete ihm eine von der Royal Society zu London erwiesene Auszeichnung, von welcher er im Jahre 1882 gleichzeitig mit Mendelejeff für die Verdienste um das periodische System die Davy-Medaille erhielt.

Meyer war eine harmonisch angelegte Natur, welche hohe geistige Begabung mit Thatkraft und Festigkeit verband, und erfreute sich der heiteren ruhigen Lebensanschauung, welche in einem glücklichen Familienleben und einer befriedigenden Berufsthätigkeit wurzelt. Seinen Schülern war er nicht allein ein anregender Lehrer, sondern auch über die Studienzeit hinaus der wohlwollende hülfsbereite Freund. Amtsgenossen und Mitbürger schätzten die Reife seines Urtheils ebenso sehr wie die Lauterkeit seines Charakters und das allgemeine Vertrauen der akademischen Collegen berief ihn noch vor Jahresfrist als Rector an die Spitze der Universität Tübingen.

Obschon mit einer reichen Bürde amtlicher Pflichten belastet, wie die meisten Lehrer der Chemie, liess er sich nicht abhalten, auch den öffentlichen Angelegenheiten ein lebhaftes Interesse zu widmen. Insbesondere hat er stets regen Antheil an den Geschicken unserer Gesellschaft genommen, welcher er seit 24 Jahren angehörte und welche ihm wiederholt durch die Wahl zum auswärtigen Vicepräsidenten oder Ausschussmitglied Gelegenheit gab, thätig in ihre Obliegenheiten einzugreifen.

Um so mehr muss es unser Aller Wunsch sein, ein ausführliches Lebensbild, welches den grossen Verdiensten des Geschiedenen vollkommener als diese kurze Skizze gerecht werden kann, für die Berichte zu gewinnen und Sie werden mit Freude vernehmen, dass Hr. Prof. Karl Seubert, welcher schon für die vorstehenden Zeilen die thatsächlichen Angaben lieferte, sich bereit erklärt hat, seinem Lehrer und Freunde ein solches Gedenkblatt zu widmen.

Die Versammlung erhebt sich, um das Andenken des Verstorbenen zu ehren.

Der Vorsitzende begrüsst sodann das auswärtige Mitglied Herrn Dr. Trommsdorf aus Heidelberg.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Moll, Dr. Fritz, Berlin;  
Spruck, Willy, Bonn;  
Shaw, Hubert G., Ohio;  
Danziger, Karl, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Chazon, Ernest, 27 rue des Boulangers, Paris (durch G. Grines und A. Combes);

Miss Brud, Mony B. in Bryn, College, U. S. A. (durch H. Keiser und E. P. Kohler);

Bandrowsky, Dr. Franz Xaver von, Przemys'l, Galizien (durch Br. Pawlewski und St. v. Niementowsky);

Schwarz, Dr. Wilhelm, Friedländer Weg 33, Göttingen (durch O. Wallach und K. v. Buchka);

Walther, Dr. Reinhold, Werderstr. 12, Dresden (durch J. F. Holtz und R. Damm);

Minovici, S., Zimmerstr. 22,	} Berlin (durch C. Harries und W. Traube).
Eschenbach, P., Johannisstr. 4,	
Sembritzki, Curt, Brückenallee 13,	
Roth, Walter, Schellingstr. 9,	

Für die Bibliothek sind eingegangen:

756. Marchlewski, L., Die Chemie des Chlorophylls. Hamburg und Leipzig 1895.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
I. V.  
C. Schotten.

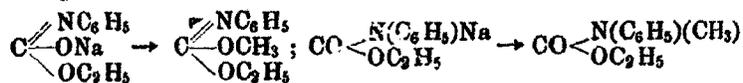
## Mittheilungen.

199. A. Hantsch und Ludwig Mai: Ueber Phenylimido-  
kohlen säure äther.

(Eingegangen am 25. April.)

Die bisher nicht bekannten aromatischen Phenylimidokohlensäureäther wurden von uns ursprünglich in der Absicht untersucht, an denjenigen Estern, welche der asymmetrischen Structurformel  $C_6H_5N:C \begin{smallmatrix} OR_1 \\ OR_2 \end{smallmatrix}$  entsprechen, die Existenz von Stereoisomeren nachzuweisen. Zunächst musste es sich hierbei um eine Methode zur Gewinnung dieser Substanzen, auch derjenigen mit symmetrischer Structur, handeln, sowie um die Kenntniss ihrer allgemeinen Eigenschaften.

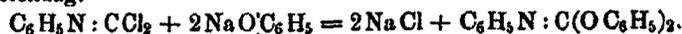
Die Darstellung von Phenylimidokohlensäureäthern wurde zuerst vermittelst des Phenylurethans versucht. Dasselbe giebt nämlich beim Zusammenbringen seiner ätherischen Lösung mit granulirtem Natrium unter Wasserstoffentwicklung eine Natriumverbindung; diese könnte, wie so viele organische Natriumverbindungen, tautomer reagiren, d. i. entweder eine am Sauerstoff oder eine am Stickstoff alkylirte Substanz erzeugen.



Ersteres wäre der gesuchte Phenylimidokohlensäureäther. Die erst bei 100° eintretende Methylierung ergab indess nur Methylphenylurethan vom Siedepunkt 245°, identisch mit der aus Chlorkohlensäureäther und Monomethylanilin dargestellten Substanz. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure liess sich kein Anilin abspalten, was, wie später gezeigt wird, die Abwesenheit des Imidoäthers beweist.

Das Silbersalz des Phenylurethans zur Erzeugung des Imidoäthers zu verwenden, scheiterte daran, dass beim Zusatz von alkoholischem Silbernitrat zur ätherischen Suspension des Natriumsalzes der gebildete Niederschlag zum grössten Theil nur aus Silberoxyd bestand, während in der Lösung Phenylurethan vorhanden war.

Dagegen entstehen Phenylimidokohlensäureäther aus sogenanntem Isocyanphenylchlorid und Natriumphenolat nach folgender Gleichung:



Phenylimidokohlensäurephenylester,  $C_6H_5N:C(O C_6H_5)_2$ .

Man fügt zu dem unter Aether befindlichen granulirten Natrium die entsprechende Menge Phenol, setzt zuerst Alkohol bis zur Lösung

des gebildeten Phenolnatriums, hierauf das *t*-Cyanphenylchlorid zu und erhitzt zur Vollendung der langsam bereits bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehenden Reaction am besten im Einschmelzrohre auf 100°, da sonst die Reaction unvollständig bleibt.

Die alledann abgeschiedenen würfelförmlichen Krystalle des Imidoäthers liessen sich schon mechanisch von dem Chlornatriumpulver trennen; sie schmolzen, wie auch das aus der ätherischen Mutterlauge erhaltene Product, bei 136°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{15}O_2N$ .

Procante: N 4.84.

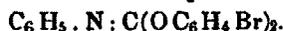
Gef. » » 4.91.

Phenylimidokohlensäurephenylester löst sich ziemlich schwer in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und kann deshalb aus letzterem gut umkrystallisirt werden. Geruchlos und in Wasser unlöslich, demnach auch von neutraler Reaction, steht der Phenylimidoäther in gewissem Gegensatze zu den von Sandmeyer<sup>1)</sup> aus Chlorimidoäthern dargestellten Imidoäthern von der Formel  $HN: C(O C_n H_{2n+1})_2$ , die alkalisch reagiren und sich leicht in Wasser lösen.

Analog denselben ist der Phenylimidoäther gegen Alkalien sehr beständig, wird jedoch beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure unter plötzlichem Zusammenschmelzen leicht in Diphenylcarbonat und Anilin gespalten. Ersteres wurde durch seinen Schmelzpunkt von 78°, letzteres in der salzsauren Lösung wie üblich identificirt.

Weniger leicht als Natriumphenolat reagiren die Natriumverbindungen substituirtter Phenole. Bei Anwendung von *p*-Kresol, Monomethylhydrochinon, *p*-Chlorphenol und *p*-Bromphenol bleibt, selbst bei tagelangem Erwärmen bis zum Siedepunkt des Aethers, ein wesentlicher Theil des Natriumphenolates unverändert. Aus der ätherischen Lösung erhält man ölige, schlecht krystallisirende Producte, auf die wir später zurückkommen werden. Hier muss stets höhere Temperatur angewendet werden.

#### Phenylimidokohlensäure-*p*-bromphenylester,



Das zur Darstellung dieses Esters nöthige *p*-Bromphenol entsteht weit glatter (mindestens zu 85 pCt. der Theorie), wenn man nicht, wie angegeben, in essigsaurer Lösung, sondern in Verdünnung von Schwefelkohlenstoff bromirt. Das nur einmal im Vacuum destillirte *p*-Bromphenol war bereits völlig rein, vom Schmelzpunkt 63,5°.

Die Natriumverbindungen des *p*-Bromphenols und *p*-Chlorphenols, sowie diejenige des Monomethylhydrochinons lösen sich im Gegensatz zu Phenolnatrium in absolutem Aether ziemlich leicht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 862.

Die Lösung des *p*-Bromphenolnatriums in Aether wird mit der berechneten Menge *i*-Cyanphenylchlorid mehrere Stunden auf 100° erhitzt; sie reagiert alsdann neutral und liefert nach Abtrennung des Chlornatriums den bromirten Aether als eine schön krystallisierende Substanz, die, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bei 106° schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}Br_2O_2N$ .

Procente: Br 85.79.

Gef. » » 85.97.

Der *p*-Bromphenyläther ist in seinen Eigenschaften dem Phenyläther ausserordentlich ähnlich; beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure giebt er unter Abspaltung von Anilin das entsprechende

*p*-Dibromphenylcarbonat,  $CO \cdot (OC_6H_4Br)_2$ .

Dasselbe lässt sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren und besitzt alsdann den Schmp. 171°.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9O_3Br_2$ .

Procente: Br 21.51.

Gef. » » 21.73.

Nachdem Phenyl- und *p*-Bromphenyläther bekannt waren, sollte der gemischte Aether  $C_6H_5 \cdot N : C \begin{matrix} \text{O} C_6H_4Br \\ \text{O} C_6H_5 \end{matrix}$  gewonnen und auf allfällige Existenz zweier stereoisomeren Formen geprüft werden.

Allein die Reaction des Isocyanphenylchlorids auf ein Gemisch von Phenol- und *p*-Bromphenolnatrium führte, wie übrigens nicht zu verwundern, zu einem selbst durch mühsamste fractionirte Krystallisation kaum trennbaren Gemisch der verschiedenen Imidoäther. Auch bei successive vorgenommener Einwirkung des *i*-Cyanphenylchlorids, z. B. zuerst auf 1 Mol. Natriumphenolat und dann auf 1 Mol. Bromphenolat, treten die einfachen Aether höchst störend auf.

Bei den letzterwähnten Versuchen wird die Bildung eines »Halbchlorides« von der Formel  $C_6H_5N : C \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{O} C_6H_5 \end{matrix}$  vorausgesetzt, von dessen Existenz uns auch die Thatsache überzeugte, dass die bei unvollständiger Reaction gebildeten, bereits oben erwähnten, öligen Producte chlorhaltig waren und beim längeren Erhitzen mit Wasser phenylirte Urethane gaben, die nur aus diesen Halbchloriden entstanden sein konnten, z. B.



So erhielten wir aus dem Reactionsproduct zwischen *i*-Cyanphenylchlorid und *p*-Chlorphenolnatrium

Phenylurethan-*p*-chlorphenylester,  $CO \begin{matrix} \text{O} C_6H_4 \text{Cl} \\ \text{NH} C_6H_5 \end{matrix}$

von Schmelzpunkt 138°. Von dem aus heissem Alkohol umkrystallisirten Product wurde sowohl die Analyse als auch die Molecular-

gewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege in Benzollösung ausgeführt.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}O_2NCl$ .

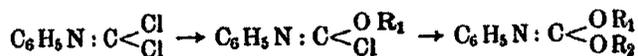
Procente: Cl 14.34, N 5.66.

Gef. » » 14.5, » 5.58.

Moleculargewicht: Berechnet: 247.5; Gefunden: 250.00, 243.00.

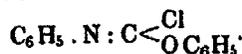
Unsere Auffassung der erwähnten Reaction wurde bestätigt durch die nach Anstellung unserer Versuche veröffentlichte Arbeit von Lengfeld und Stieglitz <sup>1)</sup>. Dieselben haben durch Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. *i*-Cyanphenylchlorid bei 0° das Chlorid  $C_6H_5N:C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ Cl \end{smallmatrix} C_2H_5$  dargestellt, welches übrigens schon früher von A. Werner <sup>2)</sup>, obgleich nicht rein, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethylsynbenzhydroximsäure erhalten wurde. Auch uns gelang es nicht, aus Phenylurethan und Phosphorpentachlorid das Halbchlorid rein zu erhalten. Selbst der Phenyläther des Phenylurethans  $CO \begin{smallmatrix} NHC_6H_5 \\ \diagup \\ OC_6H_5 \end{smallmatrix}$  ergab hierbei Chlorbenzol und Phenylisocyanat, bzw. nach Lengfeld und Stieglitz die Salzsäureverbindung des Phenylisocyanates. Beiläufig bemerkt, wurde von uns zur Darstellung des Phenylurethanphenylesters das Verfahren von Eckenroth zweckmässig dadurch modificirt, dass man das gleichmoleculare Gemisch von Diphenylcarbonat <sup>3)</sup> und Diphenylharnstoff nicht nur einmal, sondern wiederholt destillirt, wobei das Destillat fast reinen Phenylurethanphenylester darstellt.

Die Phenylimidochlorkohlensäureäther, welche wir zur Darstellung asymmetrischer aromatischer Imidokohlensäureäther nach dem Schema:



benöthigten, lassen sich ganz ähnlich isoliren, wie ein von Lengfeld und Stieglitz zuerst gewonnenes aliphatisches Halbchlorid.

Phenylimidochlorkohlensäurephenylester<sup>4)</sup>,



Man vermischt gleichmoleculare Mengen von Natriumphenolat (aus granulirtem Natrium und ätherischer Phenollösung erhalten) und erhitzt nach mehrstündigem Stehenlassen am Rückflusskühler. Das Filtrat

<sup>1)</sup> Americ. Chem. Journ. 16, 70. <sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 38; 26, 1565.

<sup>3)</sup> Das zu diesem Versuche erforderliche Diphenylcarbonat verdanken wir der Freundlichkeit des Hrn. Dr. C. Kolbe in Radebeul bei Dresden.

<sup>4)</sup> Diese Arbeiten waren schon vor Jahresfrist ausgeführt; ihre Veröffentlichung sollte im Zusammenhang mit anderen erfolgen. Inzwischen hat auch W. R. Smith dieses Halbchlorid erhalten (diese Berichte 27, Ref. 793, Amer. Chem. Journ. 16, 372). Er fand den Schmp. bei 43°.

vom ausgeschiedenen Chlornatrium ergab durch Fractioniren im Vacuum das Halbchlorid vom Sdp. 180° bei 15 mm Druck und 199 bis 200° bei 22 mm Druck. Der Schmelzpunkt schwankte bei verschiedenen Darstellungen zwischen 42—45°.

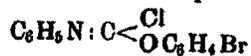
Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}ONCl$ .

Procente: Cl 15.30.

Gef. » » 14.64.

Beim Erwärmen mit verdünntem Alkohol liefert das Chlorid unter Abspaltung von Salzsäure Phenylurethanphenylester vom Schmp. 124°.

Phenylimidochlorkohlensäure-*p*-bromphenylester,



entsteht bei Anwendung von *p*-Bromphenolnatrium, schmilzt bei 45° und siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 227° unter 23 mm Druck, bei 223° unter 22 mm Druck (Thermometer ganz im Dampf). Durch Titration der an verdünnten Alkohol abgegebenen Salzsäure wurde gefunden:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9ONClBr$ .

Procente: Cl 11.43.

Gef. » » 10.92.

Ferner berechnet: Procente: Cl + Br 37.19.

Gefunden: » » 36.81.

Durch verdünnten Alkohol entsteht, wie zu erwarten, der noch nicht bekannte



vom Schmp. 144° in Form weisser Blättchen. Zur Analyse wurde derselbe aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{13}C_{10}ONBr$ .

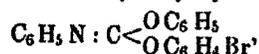
Procente: Br 27.39.

Gef. » » 27.22.

Aus diesen Phenylimidochlorkohlensäureäthern kann man nun die gesuchten asymmetrischen Phenylimidokohlensäureäther durch Erhitzen mit dem entsprechenden Natriumphenolat darstellen.

Hierbei entstand merkwürdiger Weise sowohl aus dem Chlorid  $C_6H_5N : C \begin{array}{l} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array}$  und Bromphenolnatrium als auch aus dem bromirten Chlorid  $C_6H_5N : C \begin{array}{l} \text{OC}_6\text{H}_4\text{Br} \\ \text{Cl} \end{array}$  und Phenolnatrium ein und derselbe

Phenylimidokohlensäurephenyl-*p*-bromphenylester,



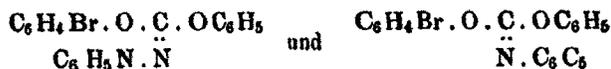
der aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bei 83° schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{14}O_2NBr$ .

Procente: Br 21.74.

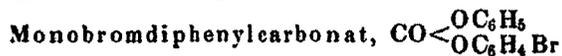
Gef. » » 21.99.

Eine Verschiedenheit des nach beiden Methoden erhaltenen Esters konnte nicht wahrgenommen werden. Ob sich die eine der beiden möglichen Configurationen



unter den Versuchsbedingungen in die andere umlagert, oder ob, was wir für wahrscheinlicher halten, hier ein durch Krystallisation nicht trennbares Gemisch der beiden Stereoisomeren vorliegt, bleibe dahingestellt.

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure wird der Aether unter Abspaltung von Anilin übergeführt in



vom Schmp.  $101^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9O_2Br$ .

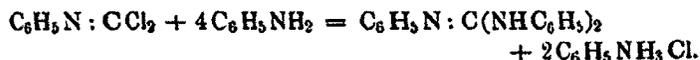
Procente: Br 27.30.

Gef. » » 27.04.

Anschliessend seien noch einige Versuche mit Isocyanphenylchlorid und Phenylimidochlorkohlensäureäthern angeführt, welche zu Guanidinen und zu sogen. Isoharnstoffen geführt haben.

Sell und Zierold<sup>1)</sup> erhielten aus Isocyanphenylchlorid und Anilin ohne Verdünnungsmittel unter starker Erhitzung zunächst ein harziges Product und aus diesem durch Auskochen mit Salzsäure eine Substanz von der Zusammensetzung des Triphenylguanidinchlorhydrats, welche sie wegen einer Schmelzpunktdifferenz von  $37^\circ$  auf ein Iso-triphenylguanidin zurückführten.

Bei geeigneten Versuchsbedingungen erhielten wir im Gegensatz zu diesen Angaben das schon lange bekannte Triphenylguanidin; es findet thatsächlich in glatter Weise folgende Reaction statt:



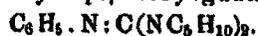
Nach unseren Beobachtungen erstarrt die mit Aether verdünnte Mischung von 1 Mol. *i*-Cyanphenylchlorid und 4 Mol. Anilin nach mehreren Stunden zu einem dicken Krystallbrei. Nach dem Verdunsten des Aethers, Waschen mit Wasser und Natriumcarbonat blieb direct reines Triphenylguanidin vom Schmp.  $144^\circ$  zurück, dessen salzsaures Salz ebenfalls richtig bei  $242^\circ$  schmolz.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 1231.

Die Bildung eines isomeren Triphenylguanidins aus Isocyanphenylchlorid und Anilin scheint uns danach mindestens sehr zweifelhaft zu sein.

Analog wie Anilin, nur noch energischer, reagirt Piperidin mit *t*-Cyanphenylchlorid. Beim Vermischen der ätherischen Lösungen entsteht unter Erwärmung neben etwas Phenylpiperidylharnstoff, der wohl aus dem primär gebildeten Halbchlorid durch Feuchtigkeit hervorgegangen ist,

*s*-Phenyldipiperidylguanidin,



Dasselbe krystallisirt aus heissem Ligroin in farblosen Säulen vom Schmp. 84°, ist in Aether und Alkohol, sowie auch in Säuren leicht löslich und durch Natron unverändert fällbar.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_3$ .

Procente: N 15.50.

Gef. » » 15.61.

Zwischenglieder zwischen Urethanen und Guanidinen, welche als

Alkylderivate des Isoharnstoffs  $\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$  zu betrachten sind, und deren

ersten Vertreter Lengfeld und Stieglitz darstellten<sup>1)</sup>, entstehen auch aus Phenylimidochlorkohlensäureäthern durch Ammoniak und Amine.

*p*-Bromdiphenyl-iso-harnstoff,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{C} \begin{array}{l} \text{OC}_6\text{H}_4\text{Br} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ ,

entsteht neben Salmiak in schönen durchsichtigen, prismatischen Krystallen beim mehrtägigen Stehen einer mit trockenem Ammoniak gesättigten ätherischen Lösung von Phenylimidochlorkohlensäurebromphenyläther. In kaltem Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich, krystallisirt der Isoharnstoff aus heissem Alkohol in seideglänzenden Schuppen vom Schmp. 142°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OBr}$ .

Procente: N 9.62.

Gef. » » 9.96.

Diphenylpiperidyl-iso-harnstoff,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{C} \begin{array}{l} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{NC}_5\text{H}_{10} \end{array}$ .

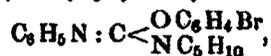
Das Halbchlorid reagirt mit Piperidin viel heftiger als mit Ammoniak, so dass hier die Reaction bald beendigt ist. Der erhaltene Isoharnstoff krystallisirt aus Alkohol in schön ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 86°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 77.09, H 7.14, N 10.00.

Gef. » » 76.92, » 7.03, » 10.16.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 926; 28, 573.

*p*-Bromdiphenylpiperidyl-iso-harnstoff,

bildet sich analog aus dem Phenylimidochlorkohlensäureäther und Piperidin. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt besitzt er den Schmp. 91°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OBr}$ .

Procento: N 7.80, Br 22.28.

Gef. » » 7.84, » 22.04.

Da wir bei unseren Versuchen mit asymmetrischen Imidokohlensäureäthern keine Stereoisomere fanden, wird die Bearbeitung der Phenylimidokohlensäureäther auch mit Rücksicht auf die amerikanischen Forscher nicht fortgesetzt.

## 200. Emil Fischer und Paul Lindner:

Ueber die Enzyme von *Schizo-Saccharomyces octosporus* und *Saccharomyces Marzianus*.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer).

Soweit die jetzigen Erfahrungen reichen, geht der Vergärung der Polysaccharide durch die Saccharomyceten höchst wahrscheinlich die Verwandlung in Monosaccharide durch Enzyme voraus. Denn solche Enzyme lassen sich aus den an der Luft getrockneten Hefen durch Wasser auslaugen. Die gewöhnlichen Bierhefen liefern dabei eine Lösung, welche nicht allein das den Rohrzucker spaltende Invertin sondern auch eine die Maltose zerlegende Glucose enthalten<sup>1)</sup>. Unter denselben Umständen gewinnt man aus den Kefirkörnern und der mechanisch verletzten Milchzuckerhefe eine den Milchzucker spaltende Lactase<sup>2)</sup>.

Nach diesen Beobachtungen durfte man erwarten, dass *Schizo-Saccharomyces octosporus*, welcher nach seinem Entdecker Beyerinck<sup>3)</sup> zwar die Maltose, aber nicht den Rohrzucker vergährt, kein Invertin, wohl aber eine Glucose bereitet.

Der Versuch hat in der That die Voraussetzung bestätigt. Für denselben diente eine Reincultur der Hefe, welche auf Bierwürze aus einer Probe, die wir Hrn. Beyerinck in Delft verdanken, gezogen war. Sie wurde mit Wasser gewaschen, auf einer Thonplatte 3 Tage bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknet, dann im Por-

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 27, 2988 und 3479.

<sup>2)</sup> E. Fischer, diese Berichte 27, 2991 und 3481.

<sup>3)</sup> Centralblatt für Bacteriologie XII, No. 2, 49.

zellanmörser pulverisirt und mit der 20 fachen Menge Wasser 20 Stunden bei 33° ausgelaugt.

Die durch wiederholte Filtration geklärte Flüssigkeit übte auf Rohrzucker keine Wirkung aus, denn als sie mit 10 pCt. desselben versetzt, 22 Stunden auf 33° erwärmt war, konnte kein Invertzucker nachgewiesen werden. Dagegen besass die Enzymlösung die Fähigkeit, reichliche Mengen von Maltose zu zerlegen, sowohl bei Anwesenheit wie bei Abwesenheit von Chloroform. Als 1 Theil Maltose mit 10 Theilen der Lösung 20 Stunden auf 33° erhitzt wurde, war die Spaltung soweit fortgeschritten, dass bei der Phenylhydrazinprobe die Menge des Glucosazons erheblich grösser war als diejenige des Maltosazons. Genaue quantitative Bestimmungen konnten wir wegen Mangel an Schizo-Saccharomyces octosporus nicht ausführen; denn die Züchtung desselben ist recht mühsam, weil er auf Bierwürze recht langsam wächst und auch schwer zum Absitzen kommt; nur durch wiederholtes Ueberimpfen in neue Culturkolben gelang es, einige Gramm der trockenen Hefe zu gewinnen.

Das  $\alpha$ -Methylglucosid wird von der obigen Enzymlösung ebenfalls, aber langsamer als die Maltose, verändert; denn die Spaltung betrug unter den gleichen Bedingungen nur 10—15 pCt. Ebenso war das Resultat, als das Glucosid mit der getrockneten Hefe selber unter Zusatz von Wasser und etwas Thymol (zur Verhinderung der Gärung) und sonst genau in der gleichen Weise behandelt wurde.

Die Isolirung des Enzyms von *S. octosporus* ist uns nicht gelungen. Auf Zusatz von Alkohol trübte sich seine wässrige Lösung nur sehr wenig und erst bei Zugabe von Aether entstand ein deutlicher Niederschlag, der sich nach einigen Stunden absetzte. Aber derselbe übte nach sorgfältiger Entfernung der Mutterlauge auf eine wässrige Maltoselösung bei 33° keine wahrnehmbare Wirkung aus.

*Saccharomyces Marxianus* verhält sich umgekehrt wie *S. octosporus*, denn er vergäht nach der Beobachtung des Entdeckers E. Ch. Hansen den Rohrzucker, aber nicht die Maltose<sup>1)</sup>. Dem entspricht wieder die Wirkung des wässrigen Auszuges; derselbe wurde genau in der oben beschriebenen Weise mit der 3 Tage lang auf Thon an der Luft getrockneten Hefe, welche aus einer von Hrn. Hansen gütigst zur Verfügung gestellten Probe gezüchtet war, hergestellt. 10 pCt. Rohrzucker wurden durch diese Lösung bei 33° im Laufe von 20 Stunden vollständig invertirt. Dagegen war bei Maltose unter den gleichen Bedingungen keine nachweisbare Hydrolyse eingetreten. Dasselbe Resultat gaben zwei Parallelversuche, bei welchen

<sup>1)</sup> Die gegentheilige Angabe von E. Fischer und H. Thierfelder, (diese Berichte 27, 2034) hat sich nachträglich als ein Versehen herausgestellt.

statt des wässrigen Auszuges die getrocknete Hefe selbst mit der entsprechenden Lösung der beiden Zucker unter Zusatz einer zur Sättigung der Flüssigkeit ausreichenden Menge von Chloroform oder Thymol behandelt wurden<sup>1)</sup>.

Ebenso wenig wie die Maltose wird das  $\alpha$ -Methylglucosid von S. Marxianus gespalten.

Schliesslich sagen wir Hrn. Dr. Rehlaender, welcher uns bei diesen Versuchen unterstützte, besten Dank.

### 201. C. Goldschmidt: Ueber Benzylidenacetophenonderivate.

(Eingegangen am 20. April.)

Das Benzylidenacetophenon wurde nach den Angaben von Claisen bereitet<sup>2)</sup>; es schmolz bei 57°.

Das Oxim wurde erhalten, indem das Keton in alkoholischer Lösung mit der entsprechenden Menge salzsauren Hydroxylamins und Natrons auf dem Wasserbade einige Stunden gekocht wurde. Es wurde öfters aus Benzol umkrystallisirt. Es entstehen zwei stereomere Oxime vom Schmp. 68° und 140°; das höher schmelzende Oxim krystallisirt in glänzenden Blättchen und geht beim Liegen langsam in das bei 68° schmelzende über. Letzteres stellt wohl die Antiform vor.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8CH:CHCNHC_6H_5$ .

Procente: C 80.71, H 5.82.

Gef. » » 80.21, 80.34, » 6.24, 6.12.

Es gelang nicht, durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf das Oxim ein Isochinolin zu bekommen nach Analogie des Oxims des Benzylidenacetons.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure in der Kälte auf das Benzylidenacetophenon entstehen zwei Nitroderivate, die durch Aether getrennt wurden. Die Orthoverbindung stellt ein Oel vor, welches durch Reduction mit Salzsäure und Zinnchlorür in guter Ausbeute  $\alpha$ -Phenylchinolin liefert. Der andere Nitrokörper schmilzt bei 159°.

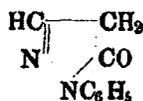
<sup>1)</sup> Dass die Hefe selbst den Rohrzucker invertiere, hat schon Hansen angegeben, ohne aber die Versuchsbedingungen zu beschreiben (Trav. d. Laborat. Carlsberg, 2 vol., p. 145).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 657.

202. S. Ruhemann und R. S. Morrell: Bemerkungen  
bezüglich der Constitution der Pyrazolone.

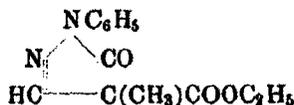
(Eingeg. am 22. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus dem Verhalten des bei 118° schmelzenden Phenylpyrazolons haben Claisen und Haase<sup>1)</sup> geschlossen, dass jener Verbindung die von Stolz<sup>2)</sup> aufgestellte Constitution:



zukommt, für welche wir mit Rücksicht auf seine Synthese aus Dicarboxylglutaconsäureester die tautomere Formel abgeleitet haben. Die Beweisgründe, die für den ersten Ausdruck vorgebracht waren, scheinen uns hinreichend genug und veranlassen uns, unsere Ansicht aufzugeben. Wir gedachten erst nach Abschluss weiterer Versuche über die Pyrazolon-Verbindungen diese Notiz zu veröffentlichen, sehen uns jedoch durch verschiedene Gründe veranlasst, dies schon jetzt zu thun.

Im Lichte der Untersuchung von Claisen und Haase wird man dem aus dem Silbersalze des Phenylpyrazoloncarbonsäureesters durch Einwirkung von Methyljodid entstehenden Methylphenylpyrazoloncarbonsäureester<sup>3)</sup> die Constitution:



zuschreiben. Auch entspricht das Verhalten des Körpers besser dieser, als der früher von uns angenommenen tautomeren Formel. Durch Kalilauge wird dieser Ester ebenso leicht hydrolysiert, wie der Phenylpyrazoloncarbonsäureester. Nach einstündigem Erhitzen mit concentrirtem Alkali auf dem Sandbade und am aufsteigenden Kühler ist die Reaction beendigt. Auf Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Lösung wird ein weisser Niederschlag gefällt, welcher die

1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon-4-carbonsäure ist. Während die entsprechende Phenylpyrazoloncarbonsäure wenig beständig ist und nicht Kohlensäure abspaltet, ist das methylierte Derivat weit stabiler, es löst sich, ohne Zersetzung zu erleiden, reichlich in heissem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in farblosen, bei 189° unter Gasentwicklung schmelzenden Blättchen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 35.

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

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 1892, 798.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}N_2O_3$ .

Procente: C 60.55, H 4.59, N 12.84.

Gef. » » 60.31, 60.63, » 4.96, 4.91, » 12.95.

Die Säure wird leicht von Ammoniak aufgenommen und die neutrale Lösung giebt auf Zusatz von Silbernitrat ein lichtbeständiges Silbersalz, welches in kochendem Wasser schwer löslich ist und daraus in farblosen Nadeln (krystallisirt). Das bei  $100^\circ$  getrocknete Silbersalz lieferte bei der Analyse folgenden Werth:

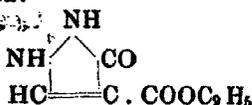
Analyse: Ber. für  $C_{11}H_9AgN_2O_3$ .

Procente: Ag 33.23.

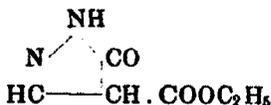
Gef. » »j 33.50.

Ueber das aus dieser Säure entstehende 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon werden wir später berichten.

Der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Dicarboxylglutacensäureester und den Aminoäthylendicarbonsäureester ganz analog ist diejenige von Hydrazin auf jene Ester<sup>1)</sup>. Wie früher angegeben wurde, entsteht in den letzteren Reactionen der Pyrazoloncarbonsäureester, dem die Constitution:



zuerkannt wurde, während derselbe mit Rücksicht auf das Ergebniss der Arbeit von Claisen und Haase wohl durch die tautomere Formel:



auszudrücken ist. Ist schon durch den Verlauf der Reaction bei der Bildung dieses Körpers und durch sein Verhalten diese Formel hinreichend gestützt, so haben wir nunmehr noch die Moleculargrösse dieses Esters bestimmt, welche obiger Formel vollkommen entspricht.

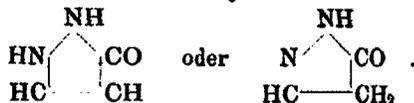
Die Bestimmung geschah nach der Beckmann'schen Siedepunktmethode in absolut-alkoholischer Lösung und ergab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_2O_3$ .

M 156.

Gef. » 138.

Ist somit für den Ester die obige Formel festgestellt, so folgt auch für das bei  $165^\circ$  schmelzende Pyrazolon die Constitution:



<sup>1)</sup> S. Ruhemann, diese Berichte 27, 1658, Ruhemann & Morrell, diese Berichte 27, 2747.

Wir unterlassen es, auf Grund unserer früheren Untersuchung<sup>1)</sup>, welche durch obige Angabe eine weitere Stütze erlangt hat, und im Hinblick auf die Ausführungen v. Rothenburg's<sup>2)</sup> seine diesbezüglichen Mittheilungen zu erörtern.

Gonville und Cajus College, Cambridge.

208. A. Bistrzycki und J. Flatau: Ueber die Condensation von Mandelsäure mit Phenolen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 8. April von Hrn. A. Bistrzycki.)

Bei der Condensation<sup>3)</sup> von *o*-Aldehydsäuren mit Phenolen reagiren die ersteren, z. B. die Phtalaldehydsäure, in ihrer zuerst von Liebermann<sup>4)</sup> beobachteten desmotropen Form als Oxy-

phtalide,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown O \diagup \\ \text{CHOH} \end{array}$ , also als Derivate aromatischer Alkohole,

wenn man eine höchstens 73procentige Schwefelsäure als condensirendes Mittel benutzt. Dieser Befund hat uns veranlasst, die ähnlich constituirten aromatischen Alkoholsäuren, zunächst die Mandelsäure,  $C_6H_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$ , auf ihre Condensationsfähigkeit mit Phenolen zu prüfen.

Indem wir im Folgenden über die ersten Ergebnisse unserer Untersuchung berichten, behalten wir uns das weitere Studium dieser Reaction vor.

Erhitzt man ein fein zerriebenes Gemisch von Mandelsäure (5 Theile) und überschüssigem Phenol (7 Theile) mit 73procentiger Schwefelsäure (20 Theile), so erhält man zuerst eine klare Lösung, die sich aber bei weiterem Erhitzen bald trübt und eine Oelschicht abscheidet. Man kühlt nun ab und verdünnt mit Wasser, wobei das Oel sich in eine ziemlich feste Masse verwandelt, welche in siedendem Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten scheidet sich ein in zugespitzten Prismen krystallisirender, weisser Körper aus, der zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, bei 113—114° schmilzt und unter nur geringer Zersetzung bei 337° siedet. Er ist schon in der Kälte in Benzol und Chloroform, in der Hitze in Alkohol und Eisessig leicht löslich. In verdünnter Sodalösung ist er in der Kälte kaum löslich,

<sup>1)</sup> loc. cit.      <sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. N. F. 50, 230 und 51, 69.

<sup>3)</sup> Bistrzycki und Oehlert, diese Berichte 27, 2632.

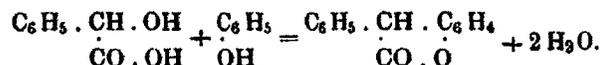
<sup>4)</sup> Diese Berichte 19, 2284; vergl. Allendorff, diese Berichte 24, 2351.

wird aber bei längerem Kochen damit, sowie sofort und schon bei gewöhnlicher Temperatur von verdünnter Natronlauge gelöst. Diesem Verhalten nach und zufolge der

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}O_3$ .

Procente: C 80.00, H 4.76  
 Gef. » » 79.42, » 4.90 (mit Kupferoxyd)  
 » » » 79.75, » 5.06 (mit Bleichromat)

ist das Condensationsproduct ein Lacton, welches nach der folgenden Gleichung entstanden und als (wahrscheinlich *o*-) Oxydiphenyl-essigsäurelacton zu bezeichnen ist:



Wenn dabei das alkoholische Hydroxyl der Mandelsäure mit einem in Orthostellung zum Phenolhydroxyl befindlichen Wasserstoffatom ausgetreten ist, so ist ein  $\gamma$ -Lacton entstanden. Da nun bekanntlich die  $\gamma$ -Lactone sich mit besonderer Leichtigkeit bilden, halten wir diese Art der Condensation für sehr wahrscheinlich. Gestützt wird diese Vermuthung durch die Thatsache, dass auch *p*-Kreaol sich mit der Mandelsäure sehr leicht in analoger Weise condensirt.

Die Ausbeute an Oxydiphenyl-essigsäurelacton lässt noch viel zu wünschen übrig. Sie betrug bisher nur etwa 22 pCt. der theoretischen. In den alkoholischen Mutterlaugen bleibt in reichlicher Menge ein noch nicht weiter untersuchter öliger Körper.

Oxydiphenyl-essigsäure,  $HO \cdot \underset{C_6H_4}{\overset{C_6H_5}{\text{C}}} > CH \cdot COOH$ , wird als Natriumsalz durch längeres Kochen des Lactons mit Sodalösung erhalten. Die durch Zusatz von Salzsäure in der Kälte ausgefällte Säure wurde aus Benzol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}O_3$ .

Procente: C 73.68, H 5.26.  
 Gef. » » 73.28, » 5.69.

Sie krystallisirt in vierseitigen, zu sternförmigen Aggregaten vereinigten Täfelchen und schmilzt nach vorherigem Erweichen bei  $85-87^\circ$ .

Das Silbersalz, aus der kalten Lösung des Ammoniumsalzes durch Zusatz von Silbernitratlösung ausgefällt, bildet einen weissen Niederschlag.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}O_3Ag$ .

Procente: Ag 32.24.  
 Gef. » » 31.94.

Phenyl-*p*-kresyl-essigsäurelacton,  $C_6H_5 \cdot \underset{\text{CO} \cdot \text{O}}{\underset{\cdot}{\text{C}}H} \cdot C_6H_3 \cdot \text{CH}_3$ ,

wurde ganz analog dem obigen Phenolderivat aus Mandelsäure und

*p*-Kresol dargestellt. Es krystallisirt in dünnen Prismen und schmilzt bei 106°, ähnelt im Uebrigen dem Oxydiphenylelessigsäurelacton.

Analyse: Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>.

Procente: C 80,36, H 5,36.

Gef. » » 80,08, » 5,33.

Die zugehörige

Phenyl-*p*-Kresylelessigsäure,  $\text{CH}_3(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3 > \text{CH} \cdot \text{COOH}$ ,  
 $\text{C}_6\text{H}_5$

wurde analog der Oxydiphenylelessigsäure dargestellt. Sie krystallisirt aus Benzol in kleinen, vierseitigen Tafeln, schmilzt bei 118° und ist schon in kaltem Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>.

Procente: C 74,38, H 5,78,

Gef. » » 74,03, » 6,07.

Org. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

#### 204. George F. Jaubert: Ueber das Phenolnaphtalein.

(Eingegangen am 27. April.)

Vor 12 Jahren versuchte A. Terrisse<sup>1)</sup>, ob man nicht aus der Naphtalsäure (1:8-Naphtalindicarbonsäure) und den Phenolen phtaleinähnlich constituirte Körper darstellen könne und vielleicht noch durch weitere Condensation zu gemischten Oxyanthrachinonen gelangen werde. Bei diesen Versuchen ergab sich jedoch, dass die Naphtalsäure auf das gewöhnliche Phenol weder mit Hülfe von concentrirter Schwefelsäure noch von Zinkchlorid oder Zinnchlorid, weder bei 130° noch bei höherer Temperatur reagierte. Dagegen wirkte die Naphtalsäure auf Resorcin bei ca. 240—260° ein und gab einen in Alkalien mit prachtvoller Fluorescenz löslichen Körper. Spätere Versuche mit Hydrochinon, Phloroglucin, Brenzcatechin und Pyrogallol ergaben nur negative Resultate.

Weitere Versuche zur Darstellung des Phenolnaphtaleins wurden im Sommersemester 1892 im Genfer Universitätslaboratorium von Hrn. Dr. Rabinerson angestellt, es gelang ihm jedoch nicht, bessere Resultate zu erhalten.

Die Angabe von Terrisse kann ich nur bestätigen. Naphtalsäureanhydrid wirkt auf Phenol nicht ein, wenn concentrirte Schwefelsäure, Chlorzink oder Zinnchlorid als Condensationsmittel zur Anwendung kommen, wird aber Aluminiumchlorid angewendet, so erhält man mit grosser Leichtigkeit das gesuchte Phenolnaphtalein.

<sup>1)</sup> André Terrisse: Ueber die Einwirkung der Naphtalsäure auf Resorcin. Inaug.-Diss. Würzburg 1883. S. a. Ann. d. Chem. 227, 133.

In Gegenwart von Aluminiumchlorid wirkt auch die Naphtalensäure auf Dimethylanilin ein unter Bildung eines grünen Farbstoffes — anscheinend ein Dimethylanilinnaphtalein. — Diesen Farbstoff hoffe ich später eingehend studiren zu können, vorläufig werde ich nur die Resultate über Phenolnaphtalein mittheilen.

Phenolnaphtalein wurde folgendermaassen dargestellt: 20 g Naphtalsäureanhydrid, 80 g Phenol und 50 g Aluminiumchlorid wurden in einem Röhrcylinder gut zusammengemischt und im Oelbad auf 160° erhitzt. — Bald tritt eine heftige Salzsäure-Entwicklung ein, die Masse schäumt, wird dünnflüssig und nimmt eine gelbgrüne Farbe an. — Nach einigen Stunden wird die Schmelze fester und nimmt nach und nach die rothe Farbe mit grünem Reflex der Phenolnaphtaleinschmelze an. Nach ca. 7 Stunden wird die noch heisse Schmelze in Wasser gegossen und mit viel Wasser gekocht, um das unveränderte überschüssige Phenol zu entfernen. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird dann in verdünnter Natronlauge in der Hitze gelöst. Die tiefrothe Lösung wird filtrirt und nach dem Erkalten das Phenolnaphtalein mit Salzsäure gefällt. Man filtrirt, wäscht und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. Die Ausbeute beträgt 25 g. Das rohe Product ist schon ziemlich rein, doch nicht aschenfrei und enthält stets eine gewisse Menge von Aluminiumsalzen. Um das Phenolnaphtalein aschenfrei zu erhalten, wird das trockene rohe Product mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten der ätherischen Auszüge bleibt das Naphtalein in Form von amorphen Krusten zurück. Das amorphe Phenolnaphtalein schmilzt bei 120° unter partieller Zersetzung. Das amorphe Product gab schon richtige Zahlen bei der Analyse:

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{16}O_4$ .

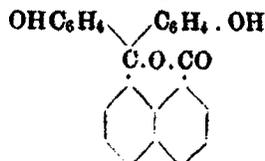
Procente: C 78.34, H 4.35.

Gef. » » 77.80, » 4.95.

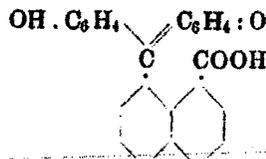
Um das Phenolnaphtalein in krystallinischem Zustande zu erhalten, verfährt man wie folgt. Das trockne rohe Phenolnaphtalein wird in absolutem Alkohol gelöst und mit seinem halben Gewicht Thierkohle einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wird die alkoholische Lösung filtrirt, der Rückstand mit heissem Alkohol gewaschen. Die gesammten Filtrate werden auf dem Wasserbade etwas eingedampft und dann mit viel Wasser versetzt. Nach 24stündigem Stehen hat sich das Phenolnaphtalein als mikrokrySTALLINISCHES weisses Pulver abgeschieden. Das krystallinische Phenolnaphtalein schmilzt über 200° unter Verkohlung und Entwicklung von Phenoldämpfen.

Das Phenolnaphtalein ist so gut wie unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig u. s. w. Es löst sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe. Die Farbe spielt mehr ins Blau wie diejenige der alkalischen Lösung des Phenolnaphtaleins.

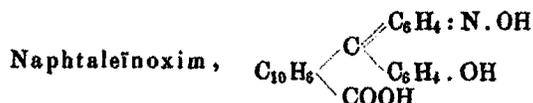
Das Phenolnaphtalein besitzt folgende Formel:



Die rothen Salze werden nach der Bernthsen'schen Auffassung durch folgende Formel ausgedrückt:



Phenolnaphtaleinchlorid. Phosphorpentachlorid reagirt sehr leicht mit Phenolnaphtalein unter Bildung des Chlorids  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Diese Verbindung, welche ich nicht eingehender untersucht habe, wurde folgendermaassen dargestellt: Theoretische Mengen von bei  $100^\circ$  getrocknetem Phenolnaphtalein und Phosphorpentachlorid werden zusammengemischt und im Oelbad auf  $150^\circ$  5 Stunden erhitzt. Dann wird die Schmelze auf Eis gegossen und mit Soda in der Hitze extrahirt. Der unlösliche Rückstand wird aus Alkohol oder Aether krystallisirt. Kleine Nadeln. Schmp.  $180^\circ$ .



Nach Friedländer<sup>1)</sup> sollen solche Phtaleine mit Hydroxylamin reagiren, deren Uebergang in ein »chinoides« Salz beim Lösen in Alkalien durch einen charakteristischen Farbenumschlag sich erkennen lässt. Das ist der Fall für das Phenolnaphtalein und in der That reagirt es mit Hydroxylamin genau wie das Phtalein des Phenols. Nach den Angaben von Friedländer<sup>2)</sup> sind wir folgendermaassen verfahren:

Eine alkalische Lösung von Phenolnaphtalein wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylamin versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade war die rothe Farbe der Phenolnaphtaleinlösung verschwunden und hatte einer gelbbraunen Platz gemacht. Darauf wurde mit Wasser verdünnt und nach dem Erkalten mit Essigsäure gefällt. So erhält man das Phenolnaphtaleinnoxim in Form von blassgelb gefärbten Flocken, welche durch Auf-

<sup>1)</sup> Friedländer, diese Berichte 26, 2258.

<sup>2)</sup> Friedländer, diese Berichte 26, 172.

lösen in verdünnter Natronlauge und Fällern mit Essigsäure gereinigt wurden.

Das Phenolnaphtaleinoxim bildet ein kaum gefärbtes krystallinisches Pulver und schmilzt bei 220°.

Das Phenolnaphtaleinoxim ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Eisessig, noch weniger in Alkohol. Es löst sich in Alkalien mit gelbbrauner Farbe.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{17}O_4N$ .

Procente: N 8.65.

Gef. » » 3.30.

Rom, Istituto Chimico della R. Università, April 1895.

205. P. Jannasch und E. v. Cloedt: Ueber quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd.

[XI. Mittheilung].

(Eingegangen am 28. April).

Die Trennung des Wismuths, Bleis und Mangans von Quecksilber.

1. Trennung von Wismuth und Quecksilber.

Die quantitative Trennung der oben genannten Metalle erfolgte im Allgemeinen nach den schon in früheren Abhandlungen ausführlich besprochenen Grundlagen, im Besondern nach den in allerletzter Zeit gewonnenen Erfahrungen<sup>1)</sup>. Als Ausgangspunkt für 1) verwandten wir reines metallisches Wismuth und Quecksilberoxyd. Die davon abgewogenen Mengen werden in einer Porzellanschale (bedeckt) mit 10 ccm conc. Salpetersäure und 50 ccm Wasser auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erwärmt, worauf man diese Flüssigkeit in eine Mischung von 25–30 ccm conc. Ammoniak, 25 ccm 3–4 proc. Wasserstoffsuperoxyd und 50 ccm Wasser langsam eingiesst. Unter lebhaftem Aufbrausen von entweichendem Sauerstoffgas fiel das Wismuth als fahlgelber flockiger Niederschlag von Hyperoxydhydrat aus, der sich rasch zu Boden setzte. Derselbe wurde später auf dem Filter mit verdünnter erwärmter Salpetersäure aufgelöst, nochmals wie vorhin gefällt, filtrirt und im Platintiegel als Wismuthoxyd gewogen (cf. a. a. O. S. 2228).

Da wir zur Fällung des Wismuths ein durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigtes Wasserstoffsuperoxyd<sup>2)</sup> genommen hatten,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2227 u. Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 302.

<sup>2)</sup> Wolffenstein, diese Berichte 27, 3307.

kam jede Correctur für Kieselsäure, Thonerde etc. in Wegfall. Trotz alledem müssen wir rathen, das reine Wasserstoffsuperoxyd möglichst frisch zu verbrauchen, da dessen Lösungen beim längeren Stehen empfindliche Glassorten etwas anzugreifen scheinen und alsdann von Neuem kieselensäurehaltig werden.

Bei äusserst sorgfältiger Auswaschung der ersten Wismuth-Abscheidung genügt übrigens eine einmalige Fällung zur Erzielung einer genauen Trennung. Wir haben das in ein paar speciellen Fällen sicher bewiesen, wo in dem Filtrate der zweiten Wismuthfällung durch Schwefelwasserstoff nicht der geringste Niederschlag von Quecksilbersulfid entstand. —

Zur Bestimmung des Quecksilbers dampft man alles ammoniakalische Filtrat bis zur völligen Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks ein, säuert darauf mit Schweflige Säure kräftig an, giebt die Flüssigkeit in ein grösseres Becherglas, verdünnt sie auf wenigstens 300 ccm und fällt schliesslich bei mässiger Wärme mit Schwefelwasserstoff. Die weitere Behandlung des erhaltenen Quecksilbersulfids, so wie dessen Wägung erfolgt in üblicher Weise.

Analyse: 0.4047 g Bi + 0.3884 g Hg O = 0.7881 angewandte Substanz gaben = 0.4529 g Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.4062 g Bi und 0.4110 g Hg S = 0.3826 g Hg O. Auf 0.7881 g angewandte Substanz berechnet, erhält man hieraus = 100.19 pCt. Bi und 99.90 pCt. Hg O. —

## 2. Trennung von Blei und Quecksilber.

Die Trennung wurde, wie bei 1) durch Eintragen der salpetersauren Nitratlösung beider in die ammoniakalische Oxydationsflüssigkeit ausgeführt, und gelangten wir auch hier zu recht günstigen Resultaten. Zu beobachten ist bei dieser Fällung, dass man den Bleiniederschlag einige Zeit (1/2—1 Stunde) unter wiederholtem Umrühren stehen lässt, bevor man filtrirt, weil sonst Spuren von Blei gelöst bleiben können. Man filtrirt nunmehr das Bleihydroxydhydrat ab, wäscht es mit kaltem Wasser genügend aus, löst den Niederschlag in verdünnter Salpetersäure (in Summa 10 ccm conc. Säure entsprechend) unter gleichzeitigem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd direct auf dem Filter<sup>1)</sup> und fällt nochmals unter den gleichen Verhältnissen. Ueber die Einzelheiten der nun folgenden Wägung des Bleis als Bleioxyd im Platintiegel vergleiche die eingangs citirten Abhandlungen.

Analyse: 0.3952 g Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0.3714 g Hg O gaben = 0.2672 g Pb O = 0.3967 g Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 0.4016 g Hg S = 0.3738 g Hg O, welche Werthe, auf 0.7666 g angewandte Substanz bezogen = 100.19 pCt. Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 100.30 pCt. Hg O liefern. —

## 3. Trennung von Mangan und Quecksilber.

Die Trennung des Mangans von dem Quecksilber geht überraschend leicht von statten, was deshalb bemerkenswerth erscheint,

<sup>1)</sup> cf. Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 306.

als gerade dieses Element in Folge der mitreissenden Eigenschaften seines Hyperoxyds einen glatten Gang der Analyse nur allzugern vereitelt. Hier nahmen wir als Ausgangsmaterial Manganammonsulfat und Quecksilberoxyd. Es wurden je 0.3—0.4 g Substanz mit 50 ccm Wasser und 10 ccm conc. Salpetersäure gelöst und diese Flüssigkeit in eine Mischung von 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd, 30 ccm conc. Ammoniak und 50 ccm Wasser eingetragen. Nachdem man jetzt  $\frac{1}{2}$  Stunde bedeckt auf dem Wasserbade erhitzt hat, filtrirt man den schön abgelagerten Niederschlag, was sehr leicht und rasch gelingt, und wäscht denselben zunächst mit einer Mischung von Wasser, Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd, am Ende nur mit erwärmtem Wasser aus. Bei strenger Befolgung der angegebenen Vorschriften und recht sorgfältiger Auswaschung reicht eine einmalige Abscheidung des Mangans vollkommen hin. Hält man noch eine zweite Fällung für nöthig, so löst man den Niederschlag zu diesem Zweck direct auf dem Filter wie bei 2) in einem Gemisch von verdünnter Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd. Der Niederschlag kann feucht, resp. etwas vorgetrocknet im Porzellan- oder Platintiegel verascht werden. Man zerdrücke sorgfältig die gröberen Theilchen und glühe bis zur Gewichtsconstanz.

Die Bestimmung des Quecksilbers im Manganfiltrat geschah wie bei 1).—

Analyse: 0.4028 g  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + 0.2947 g  $\text{HgO}$  gaben 0.0782 g  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  = 0.0727 g  $\text{MnO}$  = 0.4009 g  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0.3155 g  $\text{HgS}$  = 0.2937 g  $\text{HgO}$ , welche Werthe, auf 0.7075 g angewandte Substanz berechnet = 99.74 pCt. Bi und 99.86 pCt.  $\text{HgO}$  ergeben.

Gegenwärtig beschäftigen uns die quantitativen Trennungen des Mangans, Aluminiums und Eisens von Chrom.

Heidelberg, Univ.-Laborat., April 1895.

#### 206. E. Divers und T. Haga: Ueber Kaliumnitrosulfat (stickoxydschwefligsaures Kali).

(Eingegangen am 18. April.)

Hantzsch hat kürzlich in diesen Berichten die Ansicht ausgedrückt, dass zwei verschiedene Kaliumnitroxysulfate existiren, das eine sei das Nitrosulfat von Pelouze (das Nitrosulfat von Henry Watts und von uns), das andere Salz sei von Raschig und auch von ihm selbst erhalten worden. Wir können diese Ansicht aus Gründen, die wir hier auseinander setzen wollen, nicht theilen.

Vor allem ist Hantzsch im Irrthum, wenn er glaubt, dass Pelouze die Nitrosulfate durch Baryumsalze fällbar fand. Dieser

constatirt ausdrücklich das Gegentheil, um zu beweisen, dass diese Salze nicht als Sulfate aufgefasst werden können, mit Stickoxydul in einem ähnlichen Zustande wie das Krystallwasser in den gewöhnlichen Salzen.

Es befindet sich aber in seiner Abhandlung in der That ein Satz, welcher in dieser Beziehung zu Irrthum Veranlassung geben könnte. Er sagt nämlich: »vermischt man die Auflösung des neuen Salzes mit einem löslichen Barytsalze, sammelt und wäscht den gebildeten Niederschlag und übergieset ihn mit Salpetersäure, so löst er sich vollkommen auf. Jener Niederschlag ist aber offenbar nur durch Unreinigkeit hervorgerufen worden wie durch das im angewandten Aetzkali vorhandene Carbonat, und Pelouze wollte durch seine Löslichkeit in Säure nur die Abwesenheit von Sulfaten beweisen. Unsere Ansicht über diese Deutung des Satzes hatten schon andere Chemiker vor uns und deshalb ist die Eigenschaft, welche nach Hantzsch vor allem charakteristisch sein soll, in Wirklichkeit gar nicht vorhanden. Hantzsch sagt ferner, dass die grosse Zersetzlichkeit seines eigenen Kalisalzes im auffallenden Contrast stehe zu der verhältnissmässig grossen Beständigkeit des Pelouze'schen Salzes, welches man selbst aus kochendem Wasser umkrystallisiren kann, indem hierbei nur eine kleine Quantität zerlegt wird. Die grössere Zersetzlichkeit erkennt Hantzsch bei seinem Salze daran, dass, wenn die Lösung nicht stark gekühlt wird, bald Sulfatbildung und Entweichen von Stickoxydul bei gelindem Erwärmen der wässrigen Lösung zu beobachten ist.

Wir finden jedoch, dass Beides für ein und dasselbe Präparat zutrifft. Das Salz, wie es nach der Vorschrift von Pelouze aus einer stark alkalischen Lösung erhalten wird, ist, wenn auf porösen Thonplatten von der Mutterlauge so gut als möglich befreit, noch alkalisch gegen Lakmus, aber doch ohne den geringsten ätzenden Geschmack, und kann, wie Pelouze schon sagt, durch Lösen in der richtigen Quantität kochenden Wassers und schnelles Abkühlen der Lösung gereinigt werden. Zwar findet lebhaftes Aufbrausen statt, aber der grössere Theil des Salzes kann doch wieder erhalten werden und ist nach dem Trocknen auf einer Thonplatte frei von Sulfat. Dann ferner kann das reine Salz in der gerade hinreichenden Menge kochenden Wassers, mit wenig Aufbrausen und nur geringem Verlust wieder gelöst werden, wenn ein paar Tropfen verdünnter Kalilauge zugesetzt und die heisse Lösung durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt wird. Die erhaltenen Krystalle können in ihrer Mutterlauge wieder gelöst, die Lösung auf einer directen Flamme zum Kochen gebracht und doch wieder ein grosser Theil des Salzes erhalten werden, vorausgesetzt dass man die Lösung rasch abkühlt. Das reine Salz kann ferner auch ohne Zusatz von Alkali

aus Wasser von 50° vier mal umkrystallisirt werden, wobei man jedesmal die Krystalle von der Flüssigkeit trennt und auf Reinheit prüft. Es findet hier aus dem einen oder anderen Grunde ein grosser Verlust statt, sodass man aus 10 g nach der vierten Operation nur einen Bruchtheil eines Grammes erhält. Ein solches Salz nun, das der Beschreibung von Pelouze vollkommen entspricht, braust in seiner Lösung bei 60° und darüber lebhaft auf und zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in 1 oder 2 Tagen, wie es Hantzsch bei seinem Salze beschreibt.

Wir können noch hinzufügen, dass Pelouze schon fand, dass das weniger beständige Ammoniumnitrosulfat schon bei 0° sich langsam zersetzt und bei 40° oder darüber lebhaft Stickstoffoxydulgas entwickelt.

Ein weiterer Unterschied besteht nach Hantzsch in der Wirkung der Hitze auf das trockene Kaliumsalz; während das von ihm hergestellte Salz quantitativ in Stickoxydul und Kaliumsulfat bei Erwärmen bis auf 90° zerfällt, fand Pelouze sein Salz beständig bei einer Temperatur von 110–115°. Wir beobachteten bei dem von uns hergestellten Salz das von Hantzsch angegebene Verhalten und glauben uns zu dem Schluss berechtigt, dass die Angabe von Pelouze auf einem Irrthum beruht, da wir in der Beschreibung seiner Salze nicht die Genauigkeit antreffen, von der Hantzsch spricht. Unsere eigenen Beobachtungen sind folgende: Zwei Proben des reinen Salzes explodirten bei 91° beim Erhitzen in einem in Oel tauchenden Glasröhrchen, in einem Strom trockener Luft. In einem gewöhnlichen Luftbad erreichte die Temperatur 108°, bevor das in einem Uhrglase befindliche Salz explodirte, ebenso als ein langsamer Strom trockenen Wasserstoffs in eine Proberöhre geleitet wurde, welche in Oel tauchte. Die Zersetzung ist eine exothermische, und sind wir geneigt, diesen Unterschied von den mit Luft erfüllten Röhren dem bekannten kühlenden Effect des Wasserstoffs zuzuschreiben, welcher bei dem Röhrenversuch dasselbe leistete, wie die Benutzung eines geräumigen Luftbades und einer grösseren Oberfläche (Uhrglas).

Bei einem anderen Versuche verlor das Salz im trockenen Wasserstoffstrom 10 pCt. bei 95° in 2¼ Stunden und die weiteren 10 pCt. erst nach 12 Stunden. Die Gewichtsabnahme geht also nur langsam vor sich und ein Irrthum in der Temperatur um 3° (107° für 110°) mag bei einer kurzdauernden Beobachtung wohl Pelouze getäuscht haben. Wenn das Salz sich plötzlich zersetzt, ist eine deutliche Temperaturerhöhung bemerklich und das kann auch Pelouze irreführt haben, als er 130° als die Zersetzungstemperatur bezeichnete. Falls unsere Versuche, die abweichenden Angaben von Pelouze richtig zu stellen, zurückgewiesen würden, so würde der Unterschied im Verhalten des trockenen Salzes beim Erhitzen den einzigen uner-

klärten Unterschied zwischen den Salzen von Pelouze und Hantzsch ausmachen. Aus den Angaben von Pelouze folgt, dass, während bei Gegenwart von Wasser und Säuren das Kaliumnitrososulfat in Stickstoffoxydul und Sulfat zerfällt, die Zersetzung bei trockenem Erhitzen nur Sulfit und Stickstoffoxyd liefert. Hantzsch hat aber gefunden,<sup>1)</sup> dass bei trockenem Erhitzen nicht mehr als 20–26 pCt. des Salzes in Sulfit und Stickstoffoxyd zerlegt werden, die Hauptmasse aber Sulfat und Stickstoffoxydul liefert. Nichts beweist uns aber, dass Pelouze die Zersetzung quantitativ verfolgte; ausserdem fand Hantzsch ja selbst, dass das Silberkaliumnitrososulfat quantitativ in Sulfit<sup>1)</sup> und Stickoxyd zerfällt, was dem Gewichte, welches man diesem Unterschiede vielleicht beilegen möchte, bedeutend Abbruch thut.

Als wir das Salz im trockenen Wasserstoff erhitzen, bis es bei 108° explodirte, erhielten wir Resultate, welche zeigten, dass in einem Falle 28.2 und in einem anderen 29 pCt. in Sulfit verwandelt waren. Unser Weg war jedoch nicht nur etwas verschieden von dem von Hantzsch eingeschlagenen, sondern wir mussten auch die Art der Veränderung in einer anderen Weise feststellen. Er bestimmte den Gewichtsverlust bei der Explosion und berechnete daraus die Menge von Stickstoffoxydul und Stickoxyd. Wir konnten nicht so verfahren, da viel von dem Rückstand immer aus der Röhre herausgeschleudert wurde. Wir bestimmten deshalb mit der Jodmethode die Menge des Sulfits in einer abgewogenen Menge des Rückstandes. Es fand sich darin auch stets eine kleine Menge Nitrit vor.

Wir haben nun alle auf den vermutheten Unterschied zwischen dem Nitrososulfat von Pelouze und der von Hantzsch als das Raschig'sche Salz bezeichneten Verbindung bezüglichen Punkte erörtert und glauben, dass es durch unsere Versuche hinreichend erwiesen ist, dass beide Salze identisch sind. Wir wollen nun zu dem anderen Salze Raschig's übergehen.

Dieses Salz, welches Raschig und Hantzsch für identisch mit Pelouze's Kaliumnitrososulfat gehalten haben, soll zwei spezifische Charaktere haben: es giebt ein in Wasser unlösliches Baryumsalz und es liefert Dikaliumoximidisulfonat, wenn seine Lösung in schwacher

<sup>1)</sup> Die auffallende Beständigkeit des Silberkaliumsulfits veranlasste Hantzsch zur Annahme einer Constitution, welche der Eine von uns und Schimidzu längst dafür angegeben haben (J. Chem. Soc. 49, 581), was ihm offenbar unbekannt war. Er vergleicht es ferner mit den Quecksilbersulfiten, welche, wie er sagt, nach Barth Sulfonate sind. Wir stimmen mit dieser Ansicht von der Constitution dieser Salze nicht nur vollständig überein, sondern möchten auch darauf hinweisen, dass Barth in der von Hantzsch erwähnten Abhandlung Divers und Schimidzu vollen Credit für diese Ansicht giebt und sie dann mit Bestätigung adoptirt.

Kalilauge entweder durch Abkühlen oder durch Verdunsten zur Krystallisation gebracht wird. Wir können hinzufügen, dass es uns niemals gelungen ist, Oximidosulfonat aus reinem Kaliumnitrososulfat zu erhalten. Um sein Salz darzustellen, hatte Raschig die Lösung, welche durch Einleiten von Stickstoffoxyd in eine Lösung von Kaliumsulfid gewonnen wurde, über Schwefelsäure verdunstet, bis die Krystallkrusten erzielt wurden.

Andere Chemiker haben ihr Product immer während der Absorption des Gases erhalten. Hantzsch hat trotz aller Bemühungen und Abänderungen der Versuchsbedingungen immer nur ein einziges Salz erhalten können. Was uns betrifft, so haben wir immer nur Pelouze's Nitrososulfat und kein anderes nebenbei beobachtet, obgleich wir eine Kältemischung von Eis und Salz anwendeten, mochten wir ferner bei 0° oder bei gewöhnlicher Temperatur, bei Anwesenheit von viel Aetzkali oder bei gänzlicher Abwesenheit desselben operiren, mochten wir auf eine reichliche Ausbeute an Salz von Anfang an hinarbeiten, oder die Operation vor der Ausscheidung von Krystallen unterbrechen und dann die Lösung über Schwefelsäure verdunsten, oder endlich die Mutterlauge von der erhaltenen Krystallisation concentriren. Kaliumnitrososulfat ist, wie wir hier anführen wollen, löslich in etwas mehr als 8 Theilen Wasser von 14½°, nach unserer Bestimmung, aber es ist weniger löslich in Gegenwart von Aetzkali. Es kann leicht umkrystallisirt werden durch Verdampfen seiner Lösung über Schwefelsäure, wenn auch in Abwesenheit von Aetzkali mit einigem Verlust.

In seiner Zusammensetzung, wenigstens was Kalium und Schwefel betrifft, welche allein von Raschig bestimmt wurden, stimmt dieses Nitroxysulfid sehr nahe mit seinem basisch dihydroxylaminsulfonsauren Kali im feuchten Zustande überein, von welchem es durch keinerlei Eigenschaften unterschieden werden kann, eine inconstante angenommen. Raschig sagt nämlich, dass er mehrmals bemerkte, dass dieses Nitroxysulfid etwas Stickstoffoxydul entwickelte, als er es in heisser, schwacher Kalilauge löste. Da auch das Salz von Pelouze sich so verhält, so mögen wohl jene Krystallkrusten dasselbe gelegentlich beigemischt enthalten haben. Andererseits geben jene beiden Salze, das dihydroxylaminsulfonsaure und dieses Nitroxysulfid, einen Niederschlag mit Baryumsalzen, welcher löslich in Säuren ist und dann bald Baryumsulfat ausscheidet. Beide Salze liefern offenbar bei Behandlung mit Säuren Stickstoffoxydul, und beide werden schon durch Wasser zersetzt, wobei sie Dikaliumoximidosulfonat liefern.

Indem wir alle Details für eine spätere Mittheilung uns vorbehalten, wollen wir hier nur constatiren, dass Oximidosulfonate und ähnliche Salze, wie das wenig bekannte Dihydroxylaminsulfonat, sehr leicht erhalten werden können aus Kaliumsulfid und salpetrigen (rothen)

Dämpfen. Auch mit Stickstoffoxyd werden, wenn nicht besondere Vorsichtsmaassregeln der Reinigung getroffen werden, sehr kleine Quantitäten von Dikaliumoximidosulfonat gebildet, welches bei vorsichtigem Abdampfen der Mutterlauge vom Kaliumnitrososulfat unter zeitweiligem Zusatz von Alkohol gewonnen werden kann. Wenn man jedoch gar keine Vorsichtsmaassregeln trifft, um alle Luft auszuschliessen und das Stickoxyd farblos zu haben, so bildet sich dieses Salz schnell in bemerkenswerther Menge. Befolgte nun Raschig die nöthige Vorsicht? Vielleicht, aber es findet sich in seiner Abhandlung kein Wort, welches andeuten könnte, dass er sich der Möglichkeit der Entstehung von Irrthümern bewusst war, oder dass er solche Vorsicht brauchte, wie z. B. Hantzsch, um das Stickoxyd rein zu haben. So lange, als der Weg nicht ganz genau beschrieben werden kann, auf welchem man zu dem von Raschig beschriebenen Isomeren des Kaliumnitrososulfats von Pelouze gelangt, bleibt seine Existenz unbewiesen, denn sein Präparat könnte auch lediglich nur ein Gemisch des Pelouze'schen Salzes mit irgend einem anderen Salz, wie z. B. seinem eigenen Kaliumdihydroxylaminsulfonat, gewesen sein.

In einer kurzen Notiz im Journ. Chem. Soc. 47, 364, theilten wir die Thatsache mit, dass, obgleich die Nitrososulfate der Alkalien bis dahin unfähig erschienen, gewöhnliche Umsetzungen mit anderen Salzen einzugehen, wir doch einige solche Fälle beobachteten, indem concentrirte Lösungen derselben durch Baryum- und Bleisalze gefällt werden. Eine quantitative Analyse wurde jedoch nicht mitgetheilt. Es wurde dort auch von uns erwähnt, dass Silbernitrat abweichend vom Kupfersulfat nicht sofort Zersetzung der Alkalinitrososulfate veranlasst. Der Titel unserer Notiz ist: »The Existence of Barium and Lead Nitrososulphates.« Auf diese Notiz hat sich nun Hantzsch bei der Beschreibung der Darstellung des Baryum-Kalium- und des Silber-Kaliumnitrososulfats bezogen, aber nur um zu sagen: »Obgleich sich nach Divers Salze der Schwermetalle nicht darstellen lassen, gelingt es doch . . .« und hat daher unsere Beobachtung gerade in das Gegentheil verwandelt.

Eine neue Beobachtung über Nitrososulfate mag, obwohl geringfügig, doch von einiger Bedeutung für die Structurfrage sein, nämlich die wässrige Lösung nimmt bald eine stark alkalische Reaction auf Lakmus, Phenolphthalein oder Rosolsäure an, nachdem Alkohol zugefügt ist. Hierbei bemerkt man die sonst so bezeichnende Gasentwicklung nicht und die Zerstörung des Salzes wird sehr verlangsamt, entweder in Folge der eintretenden alkalischen Reaction oder möglicherweise in Folge der Gegenwart des Alkohols selbst. Weder Sulfid noch Nitrit noch Oximidosulfonat wird hierbei gebildet.

Sowohl Pelouze als auch Hantzsch geben an, dass das Kaliumnitrososulfat vollkommen neutral auf Lakmus reagire, womit

wir nicht übereinstimmen. Es ist zwar neutral auf Phenolphthalein und auf Rosolsäure, aber auf Lakmus reagirt es fast augenblicklich alkalisch, ebenso seine verdünnte Lösung in einigen Stunden. Das von uns geprüfte Salz war in einem Falle viermal aus reinem Wasser umkrystallisirt worden. Ausserdem gab das Salz, welches alkalische Reaction zeigte, sowohl bei der Zersetzung in der Kälte mit oder ohne Anwesenheit von Platinmohr in der wässrigen Lösung, als auch bei der raschen Zersetzung in der Hitze vollkommen neutrales Kaliumsulfat, was die Abwesenheit einer alkalisch reagirenden Verunreinigung in dem ursprünglichen Salze beweist.

Die Kenntniss der Constitution der Nitrososulfate scheint jetzt noch ebenso da zu stehen, wo sie vor 10 Jahren stand, als wir die Gegenwart der Gruppe  $\text{SO}_2\text{OK}$  annahmen, eine Ansicht, welche allgemeine Zustimmung fand, einige Bedenken von Seiten Michaelis' ausgenommen (Graham-Otto's Anorgan. Chem. 4, 1515).

Als Raschig 2 Jahre später diese Ansicht adoptirte, constatirte er ausdrücklich, dass sie die unserige war, aber Hantzsch, indem er sich auf Raschig's Ansicht bezieht und nur den diesbezüglichen Theil seiner Formel annimmt, hat diese Thatsache übersehen.

Als wir zu jener Zeit eine neue Formel für diese Salze aufstellten, unternahmen wir es nicht, das Nitroxylradical aufzulösen und schrieben  $\text{K}(\text{N}_2\text{O})\text{SO}_3\text{K}$ , ebenso wie das Traube jetzt vorläufig thut bei seinen Isonitraminen; gegenwärtig sind wir geneigt in Folge der Beobachtung, dass diese Salze durch Reduction in Hyponitrite und Sulfit übergehen, die aufgelöste Formel  $\text{K} \cdot \text{ON} : \text{NO} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ , anzunehmen, nach welcher die Nitrososulfate lediglich als Sulfate des Radicals  $\text{M} \cdot \text{ON}_2$ — erscheinen (wobei M ein einwerthiges Metall oder Ammonium bedeutet).

Gegen diese Auffassung können drei Einwürfe erhoben werden. Einer, von Pelouze vor 60 Jahren gemacht, mag fast wörtlich angeführt werden: »Ist es nun wahrscheinlich, dass das Stickstoffoxydul als solches, wenn es in diesen Salzen enthalten ist, bei einer höheren Temperatur, indem es zu Stickstoffoxyd wird, einer Säure, der Schwefelsäure, Sauerstoff entziehen kann, welche wir als eine der stärksten Säuren kennen?« Wir erwidern hierauf, dass bei der Bildung von Sulfat der verwendete Sauerstoff ja den Stickstoff des Stickstoffoxyds nicht ganz verlassen hat, und es kann deshalb wohl erwartet werden, dass der Stickstoff den Sauerstoff wieder ganz an sich reissen kann, wenn bei höherer Temperatur der Complex zerfällt, obgleich selbst da, wie bei niedriger Temperatur, ein Theil des Sauerstoffes den Stickstoff verlässt und im Sulfat bleibt. Der zweite Einwurf, welcher sich auch Pelouze schon aufdrängte, ist, dass diese Salze nicht wie Sulfate einen Niederschlag von Baryumsulfat mit Chlorbaryum liefern. Aber dies zeigt blos, dass sie den ätherschwefel-

sauren Salzen zu vergleichen sind; alle bekannten schwefelstickstoffsauren Salze von Sulfostruktur brauchen eine gewisse Zeit bei der Hydrolyse, bis sie Baryumsulfat liefern, obgleich diese Zeit für nitriltrisulfonsaure Salze nur sehr kurz ist. Andererseits spricht die sofortige Bildung von Baryumsulfat bei Zugabe einer Säure für die Sulfatnatur. Ein dritter und scheinbar berechtigter Einwurf gegen die Ansicht der Sulfatnatur ist, dass sie der Einwirkung der Alkalien widerstehen. Wir geben gern zu, dass eine Constitution, bei welcher der Stickstoff in directer Bindung mit dem Schwefel steht, prima facie diese Stabilität besser erklären würde, als eine, in welcher er bloß in Sauerstoffbindung zu dem Schwefel tritt; jedoch sollte man in Betracht ziehen, dass auch ätherschwefelsaure Salze etwas von dieser Stabilität zeigen, obgleich auch hier das Alkyl nicht direct an den Schwefel gebunden ist. Es kommt hier speciell in Betracht, dass die Structurformeln, wie in so vielen andern Fällen, nicht Alles erklären können. Um das gewöhnlichste und einfachste Beispiel anzuführen können Structurformeln die Thatsache nicht erklären, dass der Wasserstoff von  $H.O.K$  so verschieden in seinen chemischen Beziehungen ist von dem von  $HO.NO_2$ . Der wesentliche Punkt ist, dass der Schwefel, weil er die zweibasischen Sulfit- und Sulfate liefert, auch im Kaliumnitrososulfat ein Salz giebt, welches vollkommen beständig gegen Kaliumhydroxyd ist, obgleich von grosser Unbeständigkeit gegen Säuren. Der Schwefel wirkt sozusagen durch oder über das Dinitrosyl hinweg auf das Kalium, ebenso wie er in den Sulfaten über den dazwischen stehenden Sauerstoff oder wie Chlor in den Chloraten als ein einwerthiges Radical oder Phosphor in den Phosphaten als ein dreiwertiges über den Sauerstoff noch hinweg seinen Einfluss äussert.

Raschig's Formel  $ON.N \begin{smallmatrix} OK \\ \diagdown \\ SO_3K \end{smallmatrix}$  ist fast ebenso gut wie die von Hantzsch, aber da sie beabsichtigt, eine mögliche Zersetzung in Oximidosulfonat und Stickstoffoxydul zu erklären, muss sie zurückgewiesen werden. Die Formel von Hantzsch  $KON.N.SO_3K$  ist vielleicht der unseren vorzuziehen, insofern sie die Stabilität dieser Salze gegen Alkalien besser erklärt. Andererseits giebt sie keine Erklärung für die sofortige Zersetzung durch Säuren, während auch die Reduction durch Natron als ein sehr complicirter Vorgang erscheint.

Traube glaubt, dass eine Analogie existirt zwischen seinen Isodinitraminen und den Nitrososulfaten, aber wir bezweifeln, dass eine wohlbegründete Analogie nachgewiesen werden wird. Es ist richtig, dass beide Klassen von Verbindungen Metallsalze darstellen, welche mit Hilfe von Stickoxyd gebildet werden, aber wie Traube schon

gezeigt hat, ist eines der Stickstoffatome an das Alkyl der Isonitramine gebunden, während nach unserer Darlegung die, wenn auch geringe Evidenz zeigt, dass eines der Sauerstoffatome, nicht aber der Stickstoff, direct mit dem Sulfuryl verbunden ist. Ferner verbindet sich bei der Bildung der Nitrososulfate Stickstoffoxyd direct mit dem Salz, während bei den Isonitraminen es ein Salz mit mehr Metall vereinigt. Bei der Bildung von Nitrososulfaten mag die Gegenwart von Alkali, so wesentlich bei den Isonitraminen, auch unterbleiben, was Pelouze schon für das Ammoniumsalz feststellte und wir noch überzeugender für das Kaliumsalz dargethan haben.

Japan, Kaiserl. Universität, März 1895.

**207. W. v. Miller und J. Plöchl: Zur Nicht-Existenz stereoisomerer Carbodiphenylimide.**

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

(Eingegangen am 16. April)

Schall und Paschkowetzky<sup>1)</sup> haben sich vor mehreren Jahren mit dem Studium der schon von Weith<sup>2)</sup> dargestellten, später von Laubenheimer<sup>3)</sup> untersuchten Carbodiphenylimidverbindungen beschäftigt und kamen dabei zur Ansicht, dass diese Körper stickstoffisomer im Sinne der Werner-Hantzsch'schen Theorie seien. Diese Beobachtung war geeignet, Aufsehen zu erregen, da mit der Auffindung zweier stickstoffstereomeren Anilverbindungen die Ansichten V. Meyer's<sup>4)</sup> über Stickstoffisomerien hinfällig werden mussten. Den Ausführungen der genannten Forscher konnten wir indess bald nachher entgegentreten<sup>5)</sup> und durch Moleculargewichtsbestimmungen zeigen, dass die hochschmelzende Carbodiphenylimidmodification nicht stereoisomer, sondern, wie schon Laubenheimer (l. c.) vermuthete, polymer mit der anderen Modification sei.

Nach diesen Mittheilungen und einigen privaten Correspondenzen mit Hrn. Schall bielten wir den Gegenstand für erledigt. Schall konnte sich indess von den ihm lieb gewordenen Anschauungen nicht mehr trennen und hat dieselben in weiteren Abhandlungen auf Grund unzureichender Experimente und unzutreffender Annahmen in ihrem vollen Umfange aufrecht zu erhalten gesucht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2880.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 7, 10 u. 1306.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 13, 2156.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 23, 2403.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 27, 1283.

Wir hätten am liebsten — gleich Victor Meyer<sup>1)</sup> — die Ausführungen Schall's auf sich beruhen lassen, wenn nicht in van't Hoff's Werkchen »Lagerung der Atome im Raum«, II. Aufl. S. 131 und in Bischoff's Buch »Stereochemie« S. 136 und 538 die besprochenen Anilverbindungen als stereomere Formen Aufnahme gefunden hätten.

Wir haben demnach die Versuche Schall's wiederholt und legen im Nachfolgenden unsere Resultate nieder. Vorher wollen wir indess die Ergebnisse Schall's kurz ins Gedächtniss zurückrufen.

Hr. Schall findet nicht nur zwei Carbodiimide, sondern sogar drei. Eine  $\alpha$ -Modification, die bei gewöhnlicher Temperatur ein Oel ist, eine  $\beta$ -Modification, die ein weisses, bei 154—160° schmelzendes Pulver darstellt, eine  $\gamma$ -Modification als gelbliche amorphe Masse vom Schmp. 96—99°. Eine frühere  $\delta$ -Modification wurde wieder aufgegeben. Hierzu kommt noch die sogen. Laubenheimer'sche Modification vom Schmp. 154°, über deren Natur Schall zu keiner bestimmten Ansicht gekommen zu sein scheint.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Modification sollen raumisomer,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Modification physikalisch isomer sein.

Wenn man sieht, mit welcher Willkür Hr. Schall die Verbindungen bei gewissen Etappen ihrer Provenienz als reine chemische Individuen anspricht, dann darf man sich wundern, dass er uns nicht die Annahme von noch mehr Modificationen zumuthet. Den Beweis für seine Behauptungen erbringt er durch Moleculargewichtsbestimmungen, die er sowohl nach der Gefriermethode als auch nach der Siede- und Dampfdichte-Bestimmungsmethode durchgeführt hat. Die Zahlen, die er dabei gefunden, sind folgende<sup>2)</sup>: Für die  $\beta$ -Modification vom Schmp. 158—160° in geschmolzenem Naphtalin 233, 248, 228, 254. Für das einfache Moleculargewicht verlangt die Theorie die Zahl 194. Als Ursache für die zu hohen Werthe wird ein Gehalt an Carbanilid angenommen, obwohl nachgewiesenermaassen das hochschmelzende Diimid nur in Lösung und auch da erst in der Wärme und nur schwierig die Bestandtheile des Wassers aufnimmt und in Carbanilid übergeht. Die Dampfdichtebestimmungen sollen aus demselben Grunde zu niedrige Werthe ergeben haben.

In erstarrendem Benzol<sup>3)</sup> werden Zahlen gefunden, welche zwischen dem einfachen und doppelten Moleculargewicht liegen, indess liefern später ausgeführte Moleculargewichtsbestimmungen Zahlen, welche besser auf das einfache Moleculargewicht 194 stimmen. Schall fand 200, 245, 306, 335, 350. Die Beweiskraft einiger guten Zahlen wird

<sup>1)</sup> Grundzüge der Stereochemie, Chem.-Ztg. 1893, S. 1869.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2889.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 148.

aber dadurch hinfällig, dass sie unter Anwendung zu verdünnter Lösungen gefunden wurden. Schall ist allerdings anderer Ansicht, denn er schreibt<sup>1)</sup>: Bei hoher Verdünnung erhält man für organische Körper in organischen Lösungsmitteln die correctesten Resultate, und verweist auf die Autoren Beckmann und Auwers. Er wendet Lösungen an, die im Procentgehalt von 0.064—0.686 variiren. Nun berechnet sich aber z. B. bei 0.064 Substanz die Depression zu nur 0.017°, während der Versuchsfehler besonders bei höheren Moleculargewichten, wie im vorliegenden Falle, bis 0.02 gehen kann<sup>2)</sup>.

Schall hätte gut gethan, die weiteren Citate der genannten Autoren zu berücksichtigen, wo es sich um die Depression handelt. Auwers sagt: Nimmt man Benzol als Lösungsmittel, so soll die Depression etwa 0.5° betragen (l. c. 707). Beckmann: »Die Concentration darf nicht unter ein bestimmtes Maass heruntersinken, da sonst die unvermeidlichen Versuchs- und Beobachtungsfehler das Resultat zu sehr beeinflussen (l. c. 718).

Was nun die Zahlen aus den Siedepunktsbestimmungen anlangt, aus denen er ebenfalls das einfache Moleculargewicht für die  $\beta$ -Modification ableitet, so können dieselben doch nur unter der Voraussetzung Beweiskraft haben, dass nicht durch die Methode selbst erst der einfache Körper heraus gebildet wird, d. h. dass nicht etwa der ursprünglich polymere Körper in Auflösung bei diesen Temperaturen dissociirt wurde, was gerade in vorliegendem Falle zutrifft und um so leichter möglich ist, als ja bekanntlich gewisse polymere Körper in Eisessiglösung schon in der Kälte dissociiren<sup>3)</sup>. Schall deutet indess seine so erhaltenen Zahlen des  $\beta$ -Diimides ohne Weiteres auf das einfache Moleculargewicht, ja er ist jeder Annahme einer Dissociation so abgeneigt, dass er sie sogar bei der Vergasung für unmöglich zu halten scheint. So schreibt er (diese Berichte 27, 2262): »Was schliesslich die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Carbodiphenyl- und -ditolylimide anbetrifft, die auf Polymerie deuten sollen, so fehlt bis jetzt vor allem die verschiedene Dampfdichte, als charakteristischer Unterschied zwischen dem monomolecularen Körper und seinem Polymeren.

Schall'sche Darstellungsmethoden der Carbodiimide.

$\alpha$ -Modification wird erhalten durch Destillation von frisch bereitetem Carbodiphenylimid bei vermindertem Druck und Ausziehen des Destillats mit reinem trockenem Ligroïn. In reinerem Zustande

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2261.

<sup>2)</sup> Auwers, diese Berichte 21, 710 und 713, s. auch Traube, Physik. chem. Methoden, S. 76 und 77. Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. II, 719.

<sup>3)</sup> Anschütz, diese Berichte 22, 982.

durch möglichst rasche Entschweflung von Sulfocarbanilid und sofortige Benzolabdampfung event. Destillation.

$\beta$ -Modification wird erhalten durch Auflösen des oben erwähnten Destillats in trockenem Benzol und langes Stehenlassen. Nach einiger Zeit scheidet sich ein weißes Pulver ab, das nach dem Umkrystallisiren und Trocknen bei 158—160° schmilzt. Ausserdem noch, indem man ein unter vermindertem Druck destillirtes Product aus Camol umkrystallisirt. Endlich aus einem schon länger liegenden Carbodiphenylimid durch Destillation unter vermindertem Druck, Umkrystallisiren des Destillats aus trockenem Benzol und Auswaschen mit absolutem Alkoholäther. Die alkohol-ätherischen Waschlösungen liefern beim Verdunsten den bei 158—160° schmelzenden Körper, während der unlösliche Theil identisch mit der Laubenheimer'schen Modification vom Schmelzpunkt 154° ist.

$\gamma$ -Modification entsteht, wenn man die Dämpfe von  $\beta$ -Carbodiphenylimid direct in kaltes Wasser leitet, oder wenn man auf gewöhnliche Weise destillirt und die Condensation des Dampfes verlangsamt.

Diesen Resultaten des Hrn. Schall stellen wir folgende von uns erhaltenen gegenüber:

Das Carbodiphenylimid existirt nur in 2 Formen, die aber nicht stereomer, sondern polymer zu einander sind.

Die  $\alpha$ -Modification besitzt die einfache Formel, die  $\beta$ -Modification die dreifache. Die  $\alpha$ -Modification ist ölig und zeigt die grösste Neigung, für sich sowohl, wie in Lösungen zu polymerisiren. Tritt dies in Auflösungen ein, so scheidet sich das  $\beta$ -Diimid sofort in krystallinischem Zustande ab. Condensirt sich aber das Oel für sich, so erstarrt es zu einer glasigen Masse, eine Erscheinung, die für den Chemiker nichts Befremdendes hat, weil andere bekannte Körper, wie Styrol, Zimmtsäureester u. s. w., das gleiche Verhalten zeigen. Die  $\beta$ -Form hat gewöhnlich den Schmelzpunkt von 158—160° — im Zustande vollster Reinheit aber 160—161°. Die  $\gamma$ -Form Schall's existirt so wenig, wie die von ihm früher angenommene  $\delta$ -Form.

Die sogen. Laubenheimer'sche Form ist nichts anderes als  $\beta$ -Diimid mit Krystallbenzol.

Die Polymerie der  $\beta$ -Form zur  $\alpha$ -Form ergiebt sich schon aus dem chemischen Verhalten. Die  $\alpha$ -Form ist äusserst reactionsfähig, sie verbindet sich schon in der Kälte mit Begierde mit Blausäure unter Bildung des Laubenheimer'schen Hydrocyancarbodiphenylimids. Mit hydrolytischen Agentien zusammengebracht, entsteht sofort Carbanilid, und Schwefelwasserstoff führt es ebenso leicht in Sulfocarbanilid über. Anilin erzeugt damit Triphenylguanidin (nebenbei bildet sich auch etwas  $\beta$ -Diimid<sup>1)</sup>). Die trimoleculare

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 13 und 27, 2698.

$\beta$ -Verbindung ist dagegen den genannten Agentien gegenüber in der Kälte völlig indifferent; so z. B. verbindet sie sich in der Kälte oder bei Zimmertemperatur nicht mit Blausäure. Erst in sehr hoher Temperatur wirken wässrige Säuren hydrolytisch spaltend auf dasselbe ein. Die Bestandtheile von Schwefelwasserstoff vermag sie in der Kälte nicht zu fixiren und ebenso wenig verbindet sie sich mit Anilin.

Beim Erhitzen wird die  $\beta$ -Form, wie auch die Moleculargewichtsbestimmungen bei höherer Temperatur gegenüber den in erstarrendem Benzol ausgeführten zeigen, in einfache Molekeln gespalten, die dann mit obigen Reagentien entsprechende Verbindungen bilden. So gelingt es z. B. nach einer Methode Schall's, ohne Schwierigkeit das Hydrocyancarbodiphenylimid Laubenheimer's durch lang andauerndes Einleiten von Blausäuredämpfen in die kochende essigätherische Lösung des  $\beta$ -Diimids in guten Ausbeuten zu gewinnen, was schon Schall vermuthete<sup>1)</sup>. Es hinterbleibt nämlich nach dem Verdunsten des Essigäthers ein rothbraun gefärbtes Oel, das nach kurzem Stehen in Warzen zu krystallisiren beginnt. Dasselbe ist in Aether äusserst leicht löslich und kann durch Zusatz von Petroläther gereinigt werden. Wenn bei weiterem Zusatz von Petroläther keine Fällung mehr erfolgt, lässt man das Lösungsmittel verdunsten. Es hinterbleibt jetzt das Nitril als schwach gelb gefärbte Krystallmasse, die man am besten aus Benzol umkrystallisirt. Es fällt daraus in kleinen glasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 137°. Beim Erhitzen für sich entwickelt es lebhaft Blausäure.

Analyse: Ber. für  $[\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2\text{CNH}]$ .

Procente: C 76.02, H 4.93, N 19.02.

Gef. » » 76.25, » 5.24, » 18.96.

Auch gegenüber Solventien ist das Verhalten der beiden Carbo-diimide durchaus dem polymeren Verhältniss entsprechend. Während das einfache ölige Carbodiphenylimid in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroin u. s. w. schon in der Kälte sehr leicht löslich ist, wird sein Polymeres, das  $\beta$ -Diimid, unter den gleichen Bedingungen von den genannten Lösungsmitteln schlecht oder garnicht aufgenommen.

Die Polymerie des  $\beta$ -Diimids gegenüber dem  $\alpha$ -Diimid haben wir ferner durch zahlreiche Moleculargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktmethode (in Benzol) nachweisen können. Sämmtliche Bestimmungen ergaben das 3fache Moleculargewicht. Die Zahlen, die wir gefunden haben, sind folgende: 541, 518, 542, 568; Theorie 582. Bei einem ganz reinen  $\beta$ -Diimid erhielten wir 585, 587, 615, 622. Bei diesem Diimid trat bei Concentrationen von über 1 pCt. in Benzol vor dessen Gefrieren im Gegensatz zu Schall's

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2262.

Behauptung keinerlei Trübung ein. Unsere früheren Befunde des Moleculargewichts, die unserer ersten Behauptung<sup>1)</sup> der Polymerie des  $\beta$ -Diimids zur Grundlage dienten, waren 572, 546, 588 und beziehen sich auf ganz reines  $\beta$ -Diimid, das aus Cumol umkrystallisirt war. Wie Hr. Schall zu der Behauptung kommen kann, wir hätten bei diesen Moleculargewichtsbestimmungen seine  $\gamma$ -Modification unter den Händen gehabt, da wir doch immer von der hochschmelzenden Modification sprechen, ist uns unerklärlich. Bei der Einfachheit der Ausführung dieser Bestimmungen kann jeder unserer Herren Fachgenossen unsere Zahlen sofort auf ihre Zuverlässigkeit prüfen.

Die Moleculargewichtsbestimmungen bei höherer Temperatur weisen — wie auch wir durch den Versuch uns überzeugen konnten und zwar aus bekannten Gründen — auf das einfache Moleculargewicht hin.

Die Nichtexistenz der  $\gamma$ -Verbindung und die wahre Natur der Laubenheimer'schen Modification wird sich aus dem Nachfolgenden ergeben.

Wiederholung der Schall'schen Darstellungsweisen.

$\alpha$ -Modification. Bezüglich ihrer Darstellungsweise haben wir den Angaben Schall's nichts hinzuzufügen.

$\beta$ -Modification. Ihre Darstellung ist höchst einfach und bedarf es der von Schall angegebenen Cautelen keineswegs; sie ist nämlich die einzige Modification, in welche die  $\alpha$ -Form unter allen Umständen spontan für sich oder in Auflösungen übergeht.

Die Darstellung geschieht durch Destillation des entschwefelten Sulfocarbanylids bei vermindertem Druck (20 mm Sdp. 212°) resp. des Syrups, welcher bleibt, wenn man den in Benzol gelösten Körper vom Benzol befreit hat (sogen. Weith'scher Syrap).

Das Destillat ist durch schwefelhaltige Körper verunreinigt und erstarrt zum Theil alsbald zu einem grünlich-gelb gefärbten Glas, das nichts anderes ist als das Gemisch, welches Schall als  $\gamma$ -Modification bezeichnet, zum anderen Theile bleibt es flüssig, wird aber dann zähe und erstarrt erst nach einigen Tagen zu einer gelblich-weissen Masse, die sich in Benzol ziemlich leicht löst. Aus dieser Lösung scheidet sich nach einiger Zeit ein weisses Krystallpulver ab, das nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol bei 158–160° schmilzt und auch nach seinen sonstigen Eigenschaften mit dem  $\beta$ -Carbodiimid identisch erscheint. Die Moleculargewichtsbestimmungen dieses Körpers sind S. 1008 angegeben. Destillirt man ganz reines  $\beta$ -Carbodiphenylimid, so erhält man ein farbloses Oel, das alsbald zu einem schwach grünlich-gelben Glas erstarrt. In kaltem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1283.

Benzol löst sich dieses vollständig und nach einigem Stehen scheidet sich das  $\beta$ -Diimid in Kryställchen aus, die nach Entfernung des mechanisch anhaftenden Benzols bei 160—161° schmelzen. Alle diese Bestimmungen mit  $\beta$ -Diimid verschiedener Herkunft weisen auf das 3fache Moleculargewicht hin, wenn man sie in erstarrendem Benzol nach Raoult ausgeführt hat.

$\gamma$ -Modification. Vergleicht man die Vorschriften Schall's zur Darstellung dieser amorphen Verbindung mit denen zur Darstellung der öligen  $\alpha$ -Verbindung, so ergibt eine kurze Betrachtung sofort, was von dieser letzteren Modification zu halten ist.

Das Experiment bestätigt denn auch die Vermuthung, dass die  $\gamma$ -Verbindung nichts anderes ist als ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modification in verschiedenen Verhältnissen, je nachdem die Condensation bezw. Polymerisation zur  $\beta$ -Verbindung mehr oder weniger weit vorgeschritten ist.

Zur Darstellung dieser  $\gamma$ -Verbindung muss man nach Schall<sup>1)</sup> die Dämpfe von  $\beta$ -Carbodiphenylimid direct in kaltes Wasser leiten oder auf gewöhnliche Art destilliren oder die Condensation des Dampfes dabei verlangsamen. Als wir nun dieses Destillat mit kaltem Ligroin extrahirten, erhielten wir die  $\alpha$ -Modification in Lösung, während die  $\beta$ -Verbindung vom Schmp. 158—160° zurückblieb. Behandelt man die Destillate, welche die  $\gamma$ -Modification enthalten sollen, mit Blausäure, so nimmt die  $\alpha$ -Modification die Blausäure auf und bildet das Laubenheimer'sche Hydrocyan-carbodiphenylimid, während die  $\beta$ -Modification unverändert bleibt. Das Nitril der  $\alpha$ -Form ist in Säure löslich und lässt sich so von der unveränderten  $\beta$ -Verbindung trennen.

Diese  $\gamma$ -Verbindung — nicht aber die  $\beta$ -Verbindung — soll nach Schall<sup>2)</sup> in erstarrendem Benzol das dreifache Moleculargewicht zeigen! Also der bei 93—96° resp. 96—99° schmelzende Körper soll höher molecular sein als der bei 158—160° schmelzende! Bei der Vergasung dieser  $\gamma$ -Verbindung erhält nun Schall (wie leicht einzusehen) die Dichten für das einfache Molekül und aus diesem Grunde(!) hält Schall sie nicht für polymer, sondern für physikalisch isomer mit der  $\beta$ -Verbindung! Es drängt sich hier unwillkürlich die Frage auf, was denn Hr. Schall unter physikalisch-isomer versteht? Diese merkwürdige, allen gewöhnlichen Gesetzen Hohn sprechende  $\gamma$ -Verbindung ist ausserdem so empfindlich, dass sie nach Schall<sup>3)</sup> nicht einmal die Berührung mit Alkoholdampf verträgt, sondern hierbei schon in die  $\beta$ -Modification übergeht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2699.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. 12, 149 und diese Berichte 27, 2260.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 2697.

### Die Laubenheimer'sche Modification vom Schmp. 154°.

Ueber die Natur dieser Verbindung ist Hr. Schall, wie es scheint, noch zu keiner positiven Ansicht gekommen. Einmal vermuthet er die Identität derselben mit seiner  $\beta$ -Modification vom Schmp. 158—160° zu einer Zeit, als er diese Modification immer als mit Carbanilid verunreinigt betrachtete.

Es heisst dort<sup>1)</sup>: Das bei 158—160° schmelzende Diimid sei im Grunde nichts weiter als die mit einer geringen Menge von Diphenylharnstoff verunreinigte Laubenheimer'sche Modification.«

Später ist er aber offenbar wieder davon abgekommen, da er sein Diimid vom Schmp. 158—160° für rein hält, während er über die Laubenheimer'sche Modification keine weiteren Angaben mehr macht. Um nun Aufschluss über diese bei 154° schmelzende Modification zu erhalten, stellten wir folgende Versuche an:

Das Sulfocarbanilid wurde nach den Angaben von Weith entschweifelt und das Benzol bei einer Temperatur von 80—90° nur zum Theil abgetrieben. Es hinterblieb eine gelb gefärbte Lösung, aus welcher sich nach einigen Tagen eine beträchtliche Menge prismatischer Krystalle ausschieden, die von der Mutterlauge befreit an der Luft zu einem weissen Krystallpulver zerfielen, welches bei 154° schmilzt, bei 100° schon zu sintern beginnt. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz enthält beträchtliche Mengen (über  $\frac{1}{3}$  ihres Gewichtes) Benzol. Zur Entfernung desselben wurde die Substanz im Liebig'schen Trockenrohr im Wasserstoffstrom erst bei einer Temperatur von 70—78°, schliesslich bei 120—130° getrocknet.

Die benzolfreie Substanz ist reines  $\beta$ -Carbodiimid vom Schmp. 158—160°.

Analyse: Ber. für  $C(C_6H_5N)_2$ .

Procente: C 80.41, H 5.15, N 14.43.

Gef. » » 80.14, » 5.51, » 14.59.

Die Moleculargewichtsbestimmungen in erstarrendem Benzol ausgeführt ergaben die Werthe: 615, 550, 554, 640, 637, die auf das dreifache Moleculargewicht (582) hinweisen.

Somit ist die nach Laubenheimer dargestellte Modification nichts weiter als  $\beta$ -Carbodiimid mit Krystallbenzol, das in Blättchen krystallisirt, während das einmal vom Benzol befreite Diimid wiederum in kaltem Benzol gelöst daraus in Nadeln fällt, die nun kein Krystallbenzol mehr enthalten. Bei längerem Kochen der benzolischen Lösung erfolgt zum Theil wieder Aufnahme von Krystallbenzol. Bei schnellem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt neben einem alsbald fest werdenden Körper ein gelbes Oel ( $\alpha$ -Modification), das erst nach einigen Tagen erstarrt. Es hat hier offenbar Dissociation stattgefunden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2889.

Auf die abfälligen Bemerkungen des Hrn. Schall<sup>1)</sup> über die von uns<sup>2)</sup> vor einigen Jahren zur bequemen Erkennung von Stickstoff-Stereomerie angegebene Blausäurereaction wiederholen wir Folgendes: Die Blausäure lagert sich nicht an Stickstoff-Stereomere an.

Bis heute hat diese Reaction nie versagt, und gerade sie war es, die uns die Irrthümer des Hrn. Schall zuerst erkennen liess. Als wir nämlich von den stereomeren Carbodiimiden Hrn. Schall's und Paschkowetzky's hörten, versuchten wir bei diesen Körpern, deren erste Proben wir obigen Herren verdanken, sofort die Blausäureanlagerung. Als nun die  $\alpha$ -Modification anlagerte, die  $\beta$ - nicht, wussten wir (und theilten dies auch Hrn. Schall mit), dass diese Verbindungen nicht im Verhältniss der Stereoisomerie zu einander stehen können. Die Bestätigung dieser Annahme auf anderem Wege, auf Grund von Versuchen, wie wir sie in Vorstehendem beschrieben haben, geben eine neue Stütze für die Zuverlässigkeit der Blausäure-Reaction und die Behauptung des Hrn. Schall, dass seine Verbindungen gegen die Brauchbarkeit derselben sprächen, ist deshalb hinfällig. Auch die isomeren Oxime des Acet- und Propionaldehyds und die vermutheten des Isobutylaldehyds sprechen jetzt so wenig wie früher dagegen, da ihre Erkenntnis inzwischen um nichts Wesentliches gefördert wurde; wohl aber haben wir in der Zwischenzeit die Reaction noch oft mit Erfolg erprobt, zuletzt an den beiden Zimmtaldoximen Bamberger's und Goldschmidt's<sup>3)</sup>, deren Stereoisomerie auch durch ihr Verhalten zu Blausäure (Nichtanlagerung) bestätigt werden konnte.

Hrn. Dr. Münch, der uns auf das Eifrigste und Erfolgreichste unterstützt hat, sprechen wir unseren verbindlichsten Dank aus.

208. A. Michaelis: Ueber die Einwirkung anorganischer Chloride auf Piperidin und aliphatische Amine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 2. Mai.)

In Heft 2 dieser Berichte (S. 165) habe ich in Gemeinschaft mit K. Luxembourg mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Einfach-Chlorschwefel auf aliphatische Amine und auf Piperidin Dithioverbindungen dieser Basen entstehen. Es lag danach nichts näher, als auch die Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel,  $\text{SCl}_2$ , auf dieselben Substanzen zu untersuchen. In der That haben wir diese

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2262.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2020.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 3428.

Einwirkung sofort ausgeführt und so die entsprechenden Monothioverbindungen erhalten, die wir bis jetzt nur deshalb nicht veröffentlicht haben, weil wir uns durch die citirte vorläufige Mittheilung die ungestörte Untersuchung der Einwirkung der Chloride des Schwefels auf primäre und secundäre Amine für gesichert hielten.

Da jedoch im letzten Heft (S. 575) dieser Berichte die Herren Felix Lengfeld und Julius Stieglitz über die Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel auf aliphatische Amine berichten und weitere Mittheilungen in Aussicht stellen, so bin ich genöthigt, die bis jetzt erhaltenen Resultate zu veröffentlichen, denen ich einen kurzen Bericht über die Einwirkung anderer anorganischer Chloride auf die genannten Basen anschliesse.

#### *n*-Monothiopiperidin, $(C_5H_{10}N)_2S$ .

(Untersucht von Hrn. Schramm.)

Diese Verbindung wird leicht erhalten, indem man zu der absolut ätherischen Lösung von 4 Mol. Piperidin (18 g in 60 g Aether gelöst) 1 Mol. Zweifach-Chlorschwefel<sup>1)</sup> (6 g), der ebenfalls mit trockenem Aether (30 g) verdünnt ist, tropfenweise und unter guter Kühlung hinzufliessen lässt. Unter lebhaftem Zischen scheidet sich sofort salzsaures Piperidin ab, das nach beendeter Reaction abfiltrirt und mit Aether gewaschen wird. Entfernt man vom Filtrat den Aether durch Destillation aus dem Wasserbade, so hinterbleibt die *n*-Monothioverbindung in kleinen Nadeln, die auf einer Thonplatte abgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente: C 16.00, H 14.00.

Gef. » » 15.81, » 14.38.

Das *n*-Monothiopiperidin,  $(C_5H_{10}N)_2S$ , bildet lange durchsichtige Prismen, die bei 74° schmelzen und einen eigenthümlichen, etwas scharfen Geruch besitzen. Sie sind leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, etwas schwerer in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser. Von diesem und verdünnten Alkalien wird die Verbindung auch beim Erhitzen nicht angegriffen, von Säuren, auch verdünnten, anfangs klar gelöst, dann unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd zersetzt. Versetzt man die salzsaure Lösung unter guter Kühlung sofort mit Alkali, so lässt sich der grösste Theil der Thioverbindung unverändert wieder ausfällen. Durch diese Löslichkeit in Säuren unterscheidet sich die Monothio- von der Dithioverbindung, welche in Säuren unlöslich ist.

Es gelang, ein Platindoppelsalz und ein Pikrat der Monothioverbindung zu isoliren.

<sup>1)</sup> Derselbe wurde nach der Vorschrift von Hübner und Guerout (Michaelis, Anorgan. Chem. I, 603) dargestellt.

Platindoppelsalz,  $(C_5H_{10}N)_2S, H_2PtCl_6$ .

Vermischt man die heissen alkoholischen Lösungen von 1 Mol. des Monothiopiperidins und von 1 Mol. Platinchlorid ( $H_2PtCl_6$ ), so scheidet sich allmählich ein chokoladenbrauner Niederschlag aus, der abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen wurde. Derselbe zeigte einen obiger Formel entsprechenden Platingehalt:

Analyse: Ber. Procente: Pt 32.19.  
Gef. » » 31.99.

Das Platindoppelsalz ist etwas löslich in siedendem Alkohol.

## Pikrinsaures Monothiopiperidin,



Das Salz scheidet sich beim Erkalten der heissen alkoholischen Lösung von 1 Molekül der Thioverbindung und 2 Molekülen Pikrinsäure in Kryställchen aus, die mit Aether gewaschen und getrocknet wurden.

Analyse: Ber. Procente: N 17.06.  
Gef. » » 17.25.

Das pikrinsaure Thiopiperidin bildet goldgelbe Nadelchen, die bei 144—145° schmelzen.

Auch mit Quecksilberchlorid giebt eine alkoholische Lösung der Thioverbindung einen Niederschlag, dessen Analyse jedoch zu keiner einfachen Formel führte.

Das Monothiopiperidin ist, wie mir Hr. Dr. Schenk (Halle) brieflich mittheilte, auch von diesem, jedoch auf eine ganz andere Weise, nämlich durch Einwirkung von Schwefelstickstoff auf Piperidin, erhalten worden.

 $\pi$ -Thionylpiperidin,  $(C_5H_{10}N)_2SO$ .

Vier Moleküle Piperidin (15 g) wurden in (100 ccm) trockenem, unter 50° siedendem Petroläther gelöst und unter sorgfältiger Vermeidung des Zutrittes von feuchter Luft 1 Molekül (5.3 g) Thionylchlorid in (25 ccm) trockenem Petroläther gelöst, tropfenweise und unter Kühlung hinzugefügt. Nach beendeter Reaction wurde möglichst rasch filtrirt, mit trockenem Petroläther nachgewaschen und vom Filtrat der grösste Theil des Aethers durch Destillation aus dem Wasserbade entfernt. Beim Stehen des Rückstandes im Vacuum-exsiccator neben Phosphorsäureanhydrid krystallisirt alsdann die Thionylverbindung, welche auf Thonplatten getrocknet und aus trockenem Aether umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. Procente: N 12.96, S 14.81.  
Gef. » » 12.69, » 14.43.

Das Thionylpiperidin,  $(C_5H_{10}N)_2SO$ , krystallisirt in weissen Blättchen, die bei 46° schmelzen und in Aether und Petroläther leicht und unverändert löslich sind. Es wird von Wasser allmählich,

namentlich leicht beim Erwärmen zersetzt, indem sich Schwefeldioxyd und Piperidin bilden; wässrige Alkalien wirken nicht stärker als Wasser, Säuren lösen jedoch momentan unter Zersetzung und Entwicklung von Schwefeldioxyd. Das Thionylpiperidin ist danach ähnlich wie das Monothiopiperidin eine schwache Base, nur dass hier die Zersetzung in Lösung viel schneller erfolgt als bei der Thioverbindung.

Lässt man das Thionylpiperidin an der Luft liegen, so wird es bald in Aether völlig unlöslich; es ist alsdann unter Aufnahme von Wasser in ein Additionsproduct von Schwefeldioxyd und Piperidin,  $C_5H_{10}NH, SO_2$ , übergegangen:



Letzteres entsteht auch direct, wenn man in eine Lösung von Piperidin in trockenem Aether Schwefeldioxyd einleitet. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit sehr stark und es scheidet sich am Boden des Gefässes eine ölige Schicht ab, welche in einer Eismischung krystallinisch erstarrt. Die auf Thonplatten abgepresste und im Vacuum-exsiccator neben Phosphorsäureanhydrid aufbewahrte Substanz ergab bei der Analyse auf die obige Formel stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_5H_{10}NH, SO_2$ .

Procente: S 21.48, N 9.39.

Gef. » » 21.16, » 9.21.

Die Verbindung bildet weisse, kleine Nadeln, die im zugeschmolzenen Capillarrohr bei  $70^\circ$  schmelzen, in Wasser und in Alkohol sehr leicht, in Aether unlöslich sind und an der Luft allmählich zerfliessen. Von Säuren wird die Verbindung sofort zersetzt.

Das Schwefligsäurepiperidin entspricht den Verbindungen des Anilins, Toluidins u.s.w.<sup>1)</sup> mit Schwefeldioxyd und ist wie diese als Thionaminsäure,  $C_5H_{10}N, SO_2H$ , zu betrachten.

Es sind danach jetzt vier am Stickstoff geschwefelte Derivate des Piperidins bekannt:

$(C_5H_{10}N)_2S$ , Monothiopiperidin.

$(C_5H_{10}N)_2SO$ , Thionylpiperidin.

$(C_5H_{10}N)_2SS$ , Dithiopiperidin.

$(C_5H_{10}N)_2SO_2$ , Sulfurylpiperidin.

(Sulfopiperidid.)

Von diesen Verbindungen ist nur die letztere, welche von A. Töhl und F. Framm<sup>2)</sup> erhalten wurde, gegen Säuren unter gewöhnlichen Bedingungen beständig. Dieselbe ist keine Base, während die Monothio- und auch die Thionylverbindung basische Eigenschaften

<sup>1)</sup> Michaelis, Ann. d. Chem. 274, 182.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2012.

besitzen und auch die unten beschriebene Phosphorylverbindung,  $\text{PO}(\text{NC}_2\text{H}_5)_2$ , wohl charakterisirte Salze bildet.

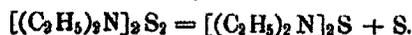
*n*-Thiodiäthylamin,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{S}$ .

Die Verbindung wird in entsprechender Weise wie das Piperidid unter Anwendung von reinem Diäthylamin erhalten. Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine gelbe Flüssigkeit, die durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt wird.

Analyse: Ber. Procente: S 18.18.  
Gef. » » 18.35.

Das Thiodiäthylamin bildet eine fast farblose, nur ganz schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die unter 15 mm Druck bei  $84-86^\circ$  siedet und einen eigenthümlichen, an Chlorschwefel erinnernden, meiner Ansicht nach nicht gerade angenehmen Geruch besitzt. Sie wird von Wasser und Alkalien kaum verändert, von Säuren sofort klar gelöst und dann unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd zersetzt, besitzt also wie das Monothiopiperidid und im Gegensatz zu dem Dithiodiäthylamin basische Eigenschaften.

Die Verbindung entsteht auch, wenn man das Einwirkungsproduct von Einfach-Chlorschwefel auf Diäthylamin nicht zuerst mit Wasserdämpfen destillirt, sondern die unreine Dithioverbindung der directen Destillation im Vacuum unterwirft und diese Destillation einigemal wiederholt, wobei eine rothe harzige Substanz, die wahrscheinlich freien Schwefel enthält, hinterbleibt:



Die so erhaltene Monothioverbindung siedet unter 23 mm Druck bei  $92-93^\circ$  und gab bei der Analyse:

Ber. Procente: S 18.18, N 15.91.  
Gef. » » 18.68, 18.24, » 15.79.

*n*-Thionyläthylamin,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{SO}$ .

(untersucht von Hrn. Schindler).

Thionylchlorid (1 Mol.) wirkt auf eine ätherische Lösung von Diäthylamin (4 Mol.) ebenso energisch ein, wie Chlorschwefel. Verfärbt man genau wie oben angegeben, so hinterbleibt nach Verjagung des Aethers eine dunkle Flüssigkeit, die unter vermindertem Druck destillirt die reine Thionylverbindung liefert. Der letzte Theil zersetzt sich bei der Destillation.

Analyse: Ber. Procente: S 16.67, N 14.58.  
Gef. » » 16.77, » 14.94.

Das Thionyläthylamin ist frisch destillirt eine hellgelbe, bald dunkel werdende Flüssigkeit, welche unter 27—28 mm Druck bei  $118^\circ$  siedet und ein spec. Gewicht von 0.9854 bei  $15^\circ$  besitzt, also etwas leichter als Wasser ist. Sie wird von Wasser und verdünntem

Alkali ganz allmählich, von Säuren momentan gelöst, indem Schwefeldioxyd und Diäthylamin bzw. dessen Salze entstehen. Die Verbindung ist also eine schwache Base.

Das Thionyl-diäthylamin und die beschriebene entsprechende Piperidinverbindung bilden die ersten Derivate des Thionylchlorids, die den substituirten Harnstoffen entsprechen:



Die primären und secundären Amine verhalten sich also charakteristisch verschieden gegen Thionylchlorid; während erstere Thionylamine bilden, in denen beide Wasserstoffatome der  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch Thionyl ersetzt sind und die leicht durch Alkali zerstört werden, liefern letztere den Harnstoffen ähnlich zusammengesetzte Substanzen, von schwach basischem Charakter, die sich in Säuren sofort unter Zersetzung lösen.

Während die Chloride und Oxychloride des Schwefels so energisch auf Piperidin und die aliphatischen Amine einwirken, dass diese stark mit Aether oder Petroläther verdünnt werden müssen, kann man Phosphoroxychlorid direct zu diesen Basen hinzutropfen lassen, wobei allerdings noch immer eine heftige Reaction unter Zischen eintritt. Hr. stud. Werner hat zunächst genauer untersucht das Phosphorylpiperidin oder das

#### Tripiperidin-n-phosphinoxyd, $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_3\text{PO}$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man zu 50 g Piperidin (6 Mol.) die sich in einem Rundkolben befinden, allmählich 14 g Phosphoroxychlorid (1 Mol.) unter guter Kühlung hinzutropfen, wobei lebhaftes Zischen beim Zusatz jeden Tropfens eintritt, und der Kolbeninhalt durch das ausgeschiedene salzsaure Piperidin allmählich eine breiförmige Consistenz annimmt. Nach Beendigung der Reaction wird der Kolben auf freier Flamme so lange erhitzt, bis der ganze Inhalt zu einer dunkelbraunen, gleichmässigen Flüssigkeit zusammengeschmolzen ist. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser und etwas verdünnter Salzsäure, wodurch das salzsaure Piperidin gelöst wird und schüttelt das abgeschiedene dunkelbraune Oel mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird längere Zeit mit Thierkohle behandelt, dann vom Filtrat der Aether abgezogen und das zurückbleibende gelbe Oel in einem evacuirten Exsiccator sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen scheidet sich dann eine Krystallmasse aus, die, wenn die Menge derselben nicht mehr zunimmt, auf Thonplatten abgepresst und aus Aether umkrystallisirt wird. Die ölige Mutterlauge liefert beim Stehen weitere Mengen von Krystallen.

Die Analyse der erhaltenen Substanz führte zu der Formel  $(C_5H_{10}N)_3PO$ .

Analyse: Ber. Procente: C 60.20, H 10.09, N 14.06, P 10.38.  
Gef. » » 59.62, » 10.80, » 13.82, » 10.60.

Das Phosphorylpiperidin bildet grosse durchsichtige Krystallblätter, welche bei 75 bis 76° schmelzen und in Alkohol und Aether leicht, in Wasser fast unlöslich sind. Die Verbindung hat basische Eigenschaften, indem sie von concentrirter Salzsäure sofort, von mässig verdünnter allmählich aufgelöst wird. Durch starke Verdünnung mit Wasser (oder durch Zusatz von Alkali) wird das Phosphorylpiperidin wieder abgeschieden. In verdünnter (50procentiger) Essigsäure ist es unlöslich, leicht löslich in Eisessig. Es wird auch beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure nicht zersetzt. Da das Sulfopiperidid,  $(C_5H_{10}N)_3SO_2$ , keine basischen Eigenschaften besitzt, so glaubten wir anfangs, dass bei der vorliegenden Verbindung der Phosphor in den Kern eingetreten sei, also eine Verbindung  $(NH.C_5H_9)_3PO$  vorläge. Es ergab sich jedoch, dass die Verbindung weder eine Nitroverbindung noch ein Acetyl- oder Benzoylderivat zu bilden vermag, sodass die Gruppe NH darin nicht angenommen werden kann<sup>1)</sup>.

Salzsaures Phosphorylpiperidin,  $(C_5H_{10}N)_3PO, 3 HCl$ .

Das Salz wird beim Eindampfen der Lösung der Phosphorylverbindung in Salzsäure auf dem Wasserbade oder durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine absolut ätherische Lösung des Piperidids erhalten.

Analyse: Ber. Procente: HCl 26.67.  
Gef. » » 26.61.

Es bildet lange feine durchsichtige Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind und an der Luft zerfliessen.

Platindoppelsalz,  $(C_5H_{10}N)_3PO, 3 H_2PtCl_6 + 6 H_2O$ .

Versetzt man eine salzsaure Lösung des Phosphorylpiperidids mit überschüssigem Platinchlorid und verdampft auf dem Wasserbade, so krystallisirt das Platindoppelsalz in grossen schönen orangefarbenen Nadeln aus, die bei 215° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Pt 35.02.  
Gef. » » 34.80.

Quecksilberdoppelsalz,  $[(C_5H_{10}N)_3PO]_2, HgCl_2$ .

Diese Verbindung fällt sofort aus, wenn man zu einer salzsauren Lösung der Base eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid hinzu-

<sup>1)</sup> Eine entsprechende Verbindung des Tetrahydrochinolins ist ebenfalls erhalten worden.

fügte und wird durch Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol gereinigt.

Analyse: Ber. Procents: Hg 23.02.

Gef. » » 23.72.

Das Salz bildet kleine weisse Krystalle, welche bei 105° schmelzen. Auch ein Golddoppelsalz lässt sich erhalten.

Ebenso wie auf Piperidin wirkt das Phosphoroxychlorid auch auf aliphatische Amine ein (primäre und secundäre) indem sowohl die Phosphorylverbindung als auch *n*-Oxychlorphosphine entstehen. Auch das Phosphorsulfochlorid ist mit in den Kreis der Untersuchung gezogen und liefert z. B. mit Diäthylamin merkwürdige, täuschend wie Campher riechende Körper.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt; ich möchte mir daher das skizzirte Gebiet nochmals ausdrücklich reserviren.

Rostock, den 30. April 1895.

209. Arthur R. Ling und Julian L. Baker:

Ueber Octaacetylmaltose.

(Eingeg. am 18. April.)

Unter diesem Titel haben wir in der Sitzung der Chemical Society am 17. Januar 1895 einen Vortrag gehalten <sup>1)</sup>. Derselbe ist später in Form einer kurzen Abhandlung herausgegeben worden <sup>2)</sup>.

In dieser Mittheilung bringen wir experimentelle Thatsachen, welche uns zu der Schlussfolgerung führen, dass Herzfeld's Beschreibung der Octaacetylmaltose nicht vollkommen genau ist <sup>3)</sup>. Herr Herzfeld hat nun in ganz neuerer Zeit eine Abhandlung: »Ueber die spezifische Drehung der Acetylmaltose und Maltose <sup>4)</sup>« veröffentlicht, in welcher er die Genauigkeit unserer Beobachtungen, so weit dieselben den Schmelzpunkt und das spezifische Drehungsvermögen der Octaacetylmaltose betreffen, anerkennt. Er hat jedoch eines sehr wichtigen Punktes, auf welchen wir die Aufmerksamkeit gelenkt haben <sup>5)</sup>, nicht Erwähnung gethan, nämlich dass er in seiner Originalmittheilung über diesen Gegenstand angegeben hat, die Octaacetylmaltose sei in Chloroform unlöslich. Dass dies nicht der Fall ist, wird hinreichend bewiesen durch die Thatsache, dass Herzfeld in seiner letzten Ab-

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. 1895, No. 146, S. 2.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. Trans. 1895, 212.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 13, 267 und Ann. d. Chem. 220, 215.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 440. <sup>5)</sup> loc. cit.

handlung das spezifische Drehungsvermögen der in Chloroform gelösten Octacetylmaltose angiebt. Ferner hat Herzfeld ursprünglich gesagt, die von ihm dargestellte Verbindung besitze einen bitteren Geschmack, während unsere Substanz ganz geschmacklos war. Diese Abweichungen zusammen mit der Verschiedenheit der krystallographischen Daten, welche für unsere Substanz von Hrn. W. J. Pope festgestellt wurden, führen uns zu der Vermuthung, dass vielleicht Hr. Herzfeld ursprünglich eine andere Verbindung in Händen hatte, und wir würden daher für angezeigt halten, dass er, wenn möglich, sein ursprüngliches Präparat von Neuem prüfte.

Hr. Herzfeld bestätigt praktisch in seiner letzten Abhandlung unsere Beobachtungen bezüglich des spezifischen Drehungsvermögens, aber er sagt: »Wünschenswerther als die Controle der optischen Eigenschaften der Substanz wäre die der Formel, welche keineswegs unzweifelhaft dasteht, da die damalige Methode der Bestimmung der Acetylgruppen in mehrfacher Hinsicht verbessert werden könnte«.

Was nun das Wünschenswerthe einer genauen Bestimmung der Acetylgruppen in solchen Verbindungen betrifft, so stimmen wir darin mit Hrn. Herzfeld überein, wenn er aber unsere Abhandlung vollständig gelesen hätte, so würde er gesehen haben, dass wir Acetylbestimmungen ausgeführt und ausserdem Raoult's Methode angewandt haben, um die Formel unserer Substanz festzustellen. Unser Resultat war eine Bestätigung der früher von Hrn. Herzfeld aufgestellten Formel, nämlich der einer Octacetylhexabiose.

Die Methode, welche wir zur Bestimmung der Acetylgruppen benutzten, haben wir an den Acetylderivaten anderer Zucker geprüft und gefunden, dass sie in allen Fällen vollkommen zufriedenstellende Resultate liefert. Die Substanz wird in einer Lintner'schen Flasche mit Normalisalzsäure auf  $100^{\circ}$  erhitzt, die entsprechende Menge Normalalkali zuziessen gelassen und die Essigsäure mit  $\frac{1}{10}$  normaler Barytlösung und Phenolphthalein titirt.

Herzfeld zeigt, dass bei seiner früheren Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens der Octacetylmaltose in Benzol <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> In unserer Abhandlung haben wir gesagt, Herzfeld's Bestimmung sei in alkoholischer Lösung ausgeführt worden. Bei einer erneuten Durchsicht der Herzfeld'schen Abhandlung (Ann. d. Chem. 220, 216) finden wir jedoch, dass Benzol als Lösungsmittel angewandt wurde. Auf S. 219 von Herzfeld's Abhandlung liest man jedoch Folgendes: »Acetylglucose ist in Alkohol leichter löslich als die Maltoseverbindung, schmilzt  $22^{\circ}$  niedriger und besitzt ein geringeres Ablenkungsvermögen des polarisirten Lichts als letztere. Eine Untersuchung der Lösung der Substanz ergab einen Ablenkungswinkel von  $[\alpha]_D = +22.5$ . Acetylmaltose zeigte bei Anwendung desselben Lösungsmittels eine spezifische Rotation von  $[\alpha]_D = +81.18$ «. Wir nehmen daher an, dass das hier angewandte Lösungsmittel Alkohol war.

der falsche Factor bei der Umrechnung Ventzke'scher Grade in Kreisgrade angewandt war und dass bei Benutzung des Rimbach'schen Factors 0.344 ein Werth  $[\alpha]_D = + 77.6$  erhalten wird. Er bestätigt unsere Werthe für das specifische Drehungsvermögen der Octacetylmaltose in Chloroform und Alkohol und stellt fest, dass das angewandte Lösungsmittel von grossem Einfluss auf die erhaltenen Werthe ist.

Wir möchten betonen, was von Landolt<sup>1)</sup> gegen die Anwendung von Apparaten mit Quarzkeil-Compensation für wissenschaftliche Bestimmungen gesagt worden ist. Herzfeld zeigt in der That, dass der Rimbach'sche Factor, welcher den bei mehreren Kohlehydraten erhaltenen Durchschnittswerth darstellt, bei Anwendung einer Benzol-lösung von Octacetylmaltose nicht richtig ist. Wir gehen noch weiter und stellen im Lichte unserer neueren Bestimmungen mit derselben Substanz — Octacetylmaltose — fest, dass dieser Factor je nach der Natur des Lösungsmittels und vielleicht sogar mit der Concentration zu variiren scheint. Unsere Bestimmungen sind in Form einer Tabelle aufgezeichnet; sie rechtfertigen vollkommen, was Landolt gegen die Anwendung von Apparaten mit Quarzkeil-Compensation für wissenschaftliche Untersuchungen gesagt hat.

Lösungs- mittel	Concen- tration	Ablesung am Laurent- schen Polari- meter (200 mm)	$[\alpha]_D$	Ablesung am Halbschatten- saccharimeter (200 mm)	Factor. Verhältniss von Ventzke-Graden zu Bogengraden (Natrium-Licht)
Chloroform	2.024	2.56°	63.24	7.3	0.3506
"	2.184	2.76°	63.18	7.9	0.3493
"	4.018	4.95°	61.56	14.2	0.3487
Benzol	1.961	2.98°	75.98	8.6	0.3455
"	1.995	3.05°	76.44	8.8	0.3464

Chemical Laboratory, London Beetroot Sugar Association.  
11. April 1895.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 194.

## 210. N. Zelinsky: Zur Kenntniss des Hexamethylens.

(Eingegangen am 2. Mai.)

Bei der Untersuchung des von mir auf synthetischem Wege erhaltenen Octonaphtens<sup>1)</sup> (1,3-Dimethylhexahydroxyol) hatte ich mir die Aufgabe gestellt, die physikalischen Constanten und das chemische Verhalten des Hexamethylens näher zu studiren, dessen Derivat das Octonaphten vorstellt. Baeyer<sup>2)</sup> hat zuerst das Hexamethylen dargestellt, indessen seine Eigenschaften nicht weiter angegeben; er charakterisirt es als einen gesättigten Kohlenwasserstoff und deutet darauf hin, dass es bei gewöhnlicher Temperatur von Salpeter- und Schwefelsäure nicht angegriffen wird. Den Siedepunkt giebt Baeyer zu 79° bis 79.5° an (d. h. um etwa 1° niedriger, als der des Benzols). Das spec. Gew. ist in der Abhandlung nicht aufgeführt, indessen ist grade dieses eine wichtige Constante zur Klärung der Frage über die chemische Natur des Hexamethylens und seiner Beziehung zu den substituirten Polymethylenkohlenwasserstoffen.

Ich habe in diesem Jahre die Arbeit von Baeyer wiederholt und aus dem Hexamethylenketon durch den Alkohol und das Jodid den Kohlenwasserstoff  $C_6H_{12}$  auf zweierlei Weise erhalten:

1. Das Jodid wurde in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure reducirt. (Baeyer nimmt Zinkstaub und Essigsäure).

2) Das Jodid wurde in zugeschmolzenen Röhren mit Jodwasserstoffsäure erhitzt.

Im ersten Falle wurde die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt; der gewonnene Kohlenwasserstoff wurde nach erfolgter systematischer Behandlung mit conc. Schwefelsäure, — dann mit conc. Salpetersäure, verdünnten Alkalien und Wasser, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, zuletzt mehrmals über Natrium destillirt. Der so gewonnene Kohlenwasserstoff (1 g) siedete constant bei 81° bis 82° (740 mm). Ein unter denselben Bedingungen bei dem gleichen Barometerstand zur Controle unternommener Versuch ergab für Benzol den Sdp. 80—80.5°, für Toluol den Sdp. 109.5—110°.

Somit siedet das von mir erhaltene Hexamethylen um 1—1.5° höher als Benzol (das Präparat von Baeyer siedet fast um ebensoviel niedriger als Benzol). Das spec. Gew. beträgt  $d^{20}_4$  0.7764. Salpetersäure und Schwefelsäure wirken getrennt auf den Kohlenwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, während das Gemisch beider bei häufigem Umrühren denselben vollständig auflöst. Das gleiche Verhalten gegen Salpeterschwefelsäure zeigt auch das 1,3-Dimethylhexamethylen (Octonaphten).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, Heft 7.<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 278, 111.

2) Zur Reduction des Jodids mit Jodwasserstoffsäure wurden auf 1 Vol. (12 g) Jodid 10 Vol. Jodwasserstoffsäure (1.96) genommen und das Gemisch im Einschmelzrohr 5 Stunden lang auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhren schied sich der fast farblose Kohlenwasserstoff ab, der wie oben gereinigt und mehrmals über Baryumoxyd und Natrium destillirt wurde. Die sorgfältig durchgeführte Fractionirung ergab als Hauptfraction (1.5 g) einen bei 77—78° (753 mm) siedenden Kohlenwasserstoff vom spec. Gew.  $d_{20}^{20}$  0.7629. Sein Verhalten zu Salpeter- und Schwefelsäure, sowie zu deren Gemisch scheint qualitativ das gleiche zu sein, wie dasjenige des Hexamethylens vom Sdp. 81—82°, das durch Reduction des Jodids mit Zink und Salzsäure in der Kälte erhalten wird.

Durch Bromdämpfe werden beide Präparate momentan gefärbt. Bei der Einwirkung von Brom in Gegenwart von Bromaluminium tritt energische Reaction auf, wiewohl mir bisher die Isolirung eines Bromirungsproductes aromatischen Charakters (wie ich solches beim 1.3-Dimethylhexamethylen erhalten) noch nicht gelungen ist.

Der Unterschied in den Siedepunkten der beiden Kohlenwasserstoffe 81—82° und 77—78° liess mich vermuthen, dass die aus demselben Jodid auf verschiedenem Wege erhaltenen Producte nicht völlig identisch sind und dass, wenn eins (81—82°) von ihnen Hexamethylen vorstellt, das andere (77—78°) wahrscheinlich ein unter der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur verändertes resp. isomerisirtes Hexamethylen sein müsste. In letzterem Falle müsste der Kohlenwasserstoff (77—78°) ein Gemisch von Hexamethylen und Hexahydrobenzol vorstellen. Aus der Arbeit von Kishner<sup>1)</sup> erhellt, dass Hexahydrobenzol — durch Reduction von Benzol mit Jodwasserstoffsäure erhalten — mit dem Hexamethylen von Baeyer nicht identisch ist. Dasselbe gilt auch von dem Hexamethylen von Perkin<sup>2)</sup>, dessen zwischen 3 Graden (77—80°) siedendes Product als in seinen Eigenschaften mit dem Baeyer'schen identisch angegeben wird, trotzdem eine genauere Angabe, welches diese Eigenschaften sind, von Perkin nicht aufgeführt wird.

Eine charakteristische Eigenschaft des Hexahydrobenzols von Kishner ist die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur in conc. Salpetersäure (das von Wreden<sup>3)</sup> dargestellte Hexahydrobenzol gleichen Verhaltens kann nicht als einheitlicher Körper angesehen werden).

Ich habe zur weiteren Charakterisirung der von mir dargestellten Kohlenwasserstoffe auch ausser dem spec. Gew. die Refractionscon-

<sup>1)</sup> J. d. russ. phys.-chem. Ges. 1894, 375.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 217; Chem. Soc. 1894, 599.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 187, 163.

stanten bestimmt und bin zu dem Schlusse gekommen, dass die beiden Kohlenwasserstoffe nicht identisch sind. Ich lasse hier die tabellarische Zusammenstellung der physikalischen Constanten von Hexamethylen und Hexahydrobenzol verschiedenen Ursprungs folgen:

	Sdp.	sp. Gew. $d_4^{20^\circ}$	$n_D^{20^\circ}$	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)M$	
Hexamethylen ( $C_6H_{12}$ ) . . .	79—79.5 <sup>o</sup>	—	—	—	Baeyer
» » . . .	77—80 <sup>o</sup>	—	—	—	Perkin
» » . . .	81—82 <sup>o</sup>	0.7764	1.4258	27.71	Zelinsky
» » . . .	77—78 <sup>o</sup>	0.7629	1.4185	27.75	Zelinsky
Hexahydrobenzol . . .	72—73 <sup>o</sup>	0.7488	1.4101	27.80	Kishner <sup>1)</sup>
» . . .	—	0.760( $d_{15}^\circ$ )	—	—	Wredon
Hexanaphten . . .	78—80 <sup>o</sup>	0.756( $d_{15}^\circ$ )	—	—	Markownikow <sup>2)</sup>
1,3-Dimethylhexamethylen	119.5 <sup>o</sup>	0.7687	1.4234	37.10	Zelinsky

Die theoretisch berechnete Molecularrefraction für den gesättigten Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_6H_{12}$  beträgt 27.62<sup>3)</sup>, für  $C_8H_{16}$  36.82.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass, wie zu erwarten war, die Molecularrefraction der beiden von mir untersuchten Hexamethylene (81—82<sup>o</sup>) und (77—78<sup>o</sup>) dieselbe ist — ein Beweis für ihre Zusammensetzung  $C_6H_{12}$ . Dagegen unterscheiden sich die specifischen Gewichte und Brechungsindices wesentlich von einander. Weiterhin liegen die Constanten des Kohlenwasserstoffes (77—78<sup>o</sup>) zwischen denen des Hexamethylens (81—82<sup>o</sup>) und dem Hexahydrobenzol (72—73<sup>o</sup>) von Kishner, was durch meine obige Annahme über die gemischte Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffes erklärlich ist. Die weitere Untersuchung soll die chemische Natur des oben beschriebenen Kohlenwasserstoffes 77—78<sup>o</sup> näher begründen und die von Kishner (loc. cit.) ausgesprochene Ansicht, dass sein Hexahydrobenzol Methylpentamethylen vorstellt, experimentell prüfen.

<sup>1)</sup> Nach Angaben des Hrn. Kishner der vor Kurzem im hiesigen Laboratorium seine früheren Versuche über Reduction von Benzol wiederholt hat.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 577. Hexanaphten aus kaukasischer Naphta kann nicht als einheitliches Product angesehen werden.

<sup>3)</sup> Brühl (Journ. f. prakt. Chem. 1894, 247) hat durch Interpolation theoretisch die Dichte des Hexamethylens zu  $d_4^{20^\circ} = 0.8041$  und 0.7753 zu bestimmen gesucht und als Mittel 0.7897 angenommen; für den Brechungsindex fand er auf gleichem Wege  $n_D = 1.4255$  und für die Molecularrefraction theoretisch im Mittel  $M_{K_6} = 27.66$ .

Wir sehen also hieraus, dass die von mir durch Versuche gefundenen Zahlen 27.71 und 27.75 mit den theoretisch berechneten 27.62 (durch Summirung der Atoumrefractionen) und mit der auf theoretischem Wege eruirten Zahl von Brühl 27.66 völlig übereinstimmen.

Gleichzeitig wurden bei der Reduction von Hexamethylenjodid ( $C_6H_{11}J$ ) mit Jodwasserstoff bei erhöhter Temperatur hochsiedende Condensationsproducte von Hexamethylen erhalten. Eine vorläufige Bestimmung des spec. Gewichtes der zwischen  $200-340^\circ$  siedenden Antheile ergab  $d_{(20)^\circ} = 0.8813$ . Die Analyse lieferte Zahlen, welche annähernd zu der allgemeinen empirischen Formel  $C_{6n}H_{10n+2}$  stimmen. Der Geruch und die Consistenz dieser Antheile erinnern lebhaft an die hochsiedenden Fractionen von Naphta. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Moskau, April, Universitäts-Laboratorium.

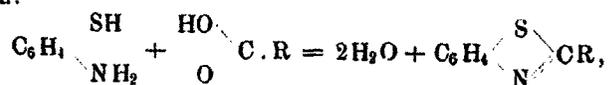
## 211. S. Gabriel und Theodor Posner:

### Ueber einige Umwandlungen des *o*-Nitrobenzylrhodanids.

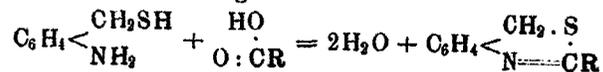
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 29. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Während das Benzothiazol (Methenylamidomercaptan) und seine Homologen sich bequem aus dem *o*-Amidophenylmercaptan gewinnen lassen:



hat man den analogen Weg zur Darstellung der Phenpenthiazole<sup>1)</sup>, welcher durch die Gleichung



ausgedrückt wird, noch nicht beschreiten können, weil das *o*-Amidobenzylmercaptan noch unbekannt war.

Wir haben die gesuchte Verbindung aus dem *o*-Nitrobenzylrhodanid hergestellt, theilen das Verfahren im Folgenden mit und knüpfen daran einige andere Beobachtungen, welche wir bei der Bearbeitung des genannten Rhodanids gemacht haben.

#### I. *o*-Nitrobenzylrhodanid und Schwefelammonium.

Das genannte Rhodanid wird durch Schwefelwasserstoff in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung, wie bereits Cassirer<sup>2)</sup> gefunden hat, in *o*-Nitrobenzyldisulfid verwandelt. Der Autor giebt keine Mengenverhältnisse an; wir haben die folgenden bewährt gefunden. 50 g *o*-Nitrobenzylrhodanid werden in 250 ccm 95 procentigem Alkohol heiss gelöst, mit 25 ccm alkoholischem Ammoniak versetzt, mit

<sup>1)</sup> Gabriel und Posner, diese Berichte 27, 3518.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3028.

Schwefelwasserstoff heiss gesättigt und während des Einleitens noch etwas alkoholisches Ammoniak (25 ccm) hinzugefügt; die krystallinische Abscheidung wird noch lauwarm abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und — falls sie noch nicht den richtigen Schmelzpunkt ( $112-113^{\circ}$ ) zeigt — einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

#### Reduction des *o*-Nitrobenzylsulfids.

5 g Disulfid werden mit 50 ccm rauchender Salzsäure und viel Zinngranalien auf dem Wasserbade und schliesslich über freiem Feuer erhitzt, bis der Schwefelkörper in Lösung gegangen ist; dann erwärmt man nach Zusatz von etwa 5 ccm Salzsäure noch ca. 5 Minuten lang; die abgegossene Lösung wird mit  $\frac{3}{4}$  L. heissem Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff entzint, filtrirt und im luftverdünnten Raum unter Durchleiten von Kohlensäure bei etwa  $50^{\circ}$  völlig eingedampft. Es hinterbleibt eine bröcklige, krystallinische Masse (2—3 g), welche erst bitter und kratzend, dann brennend schmeckt, sich sehr leicht in Wasser löst und aus heissem Amylalkohol in farblosen Schuppen sich abscheidet. Diese werden abgesogen, nochmals aus Amylalkohol umkrystallisirt, schmelzen aladann bei  $170-172^{\circ}$  unter Zersetzung und bestehen, wie die folgenden Zahlen erkennen lassen, aus salzsaurem

*o*-Amidobenzylmercaptan,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_9\text{NS} \cdot \text{HCl}$ .

Procente: C 47.9, H 5.7, S 21.1, Cl 18.2.

Gef. » » 48.0, » 5.8, » 20.2, » 18.4.

Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit Alkalilauge, so scheidet sich eine Emulsion ab, welche durch überschüssiges Alkali wieder in Lösung geht.

Wie alle Mercaptane lässt sich das Amidobenzylmercaptan leicht in das Disulfid verwandeln: man versetzt zu dem Ende eine Lösung des Chlorhydrats so lange mit Jodjodkaliumlösung, bis deren Färbung beim Umschwenken nicht mehr verschwindet, nimmt dann den geringen Jodüberschuss mit etwas Schwefligsäure weg, übersättigt die Lösung mit Alkali und schüttelt die entstandene Emulsion mit Aether aus, welcher beim Verdunsten einen gelben, allmählich krystallinisch erstarrenden Syrup hinterlässt. Die Base wird durch ihr in Salzsäure ziemlich schwer lösliches Chlorhydrat, welches feine Krystallnadeln bildet, gereinigt, mit Alkali abgeschieden, ausgeäthert und aus wenig Essigester unter Zusatz von Ligroin umkrystallisirt. Sie bildet radialfaserige Krystallkörner, schmilzt bei  $90-91^{\circ}$  und ist das erwartete

*o*-Amidobenzylsulfid,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$ .

Procente: C 60.9, H 5.8.

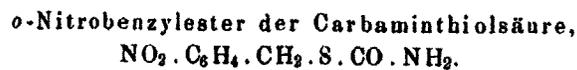
Gef. » » 61.1, » 6.1.

Durch Essigsäureanhydrid wird sie in eine Acetylverbindung, feine seidenglänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt 202—205°, übergeführt.

## II. *o*-Nitrobenzylrhodanid und Vitriolöl.

Uebergießt man 5 g Rhodanid mit 25 ccm Vitriolöl, so bildet sich beim Durchschütteln nach kurzer Zeit eine farblose Lösung. Sie entwickelt, wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, allmählich Schwefligsäure und wohl auch Kohlensäure, indem anscheinend die Rhodangruppe  $\text{.SCN}$  in  $\text{.SH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$  übergeführt und das intermediär entstandene Nitrobenzylmercaptan durch das Vitriolöl zum entsprechenden Disulfid oxydirt wird.

Bleibt dagegen die Lösung des Rhodanids in Schwefelsäure über Nacht in Eis stehen, so wird keine Schwefligsäure abgespalten; man giesst die Flüssigkeit nunmehr auf Eisstücke, wobei sich eine zähe, bald krystallinisch erstarrende Emulsion abscheidet. Diese lässt sich aus etwa 600 ccm siedendem Wasser oder auch aus Alkohol, Essigester oder Chloroform umkrystallisiren (ca. 3.5 g), und bildet alsdann farblose Nadeln, welche bei 115—117° schmelzen. Wie die Analysen ergeben, ist die neue Verbindung durch Aufnahme der Elemente des Wassers aus dem Rhodanid hervorgegangen, also aufzufassen als



Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{SO}_3$ .

Procente: C 45.3, H 3.8, N 15.1, S 13.2.

Gef.     "     " 45.2,   " 3.9,   " 15.5,   " 13.1.

Die Reduction des Carbaminthiolnitrobenzylesters wurde vorgenommen in der Erwartung, einen bequemeren Weg zur Darstellung des *o*-Amidobenzylmercaptans zu finden. Die Reaction verläuft jedoch unter den innegehaltenen Bedingungen in ganz anderem Sinne.

Wenn man ein Gemisch von 5 g Nitroester und 20 g krystallisirtem Zinnchlorür mit etwa 50 ccm rauchender Salzsäure übergießt und dann auf dem Wasserbade erwärmt, so schäumt die Masse heftig auf und erfüllt sich, noch ehe der Ester völlig in Lösung gegangen ist, mit einem farblosen Krystallpulver. Nach 5 Minuten lässt man den Kolben erkalten, dann einige Stunden stehen und saugt die Krystallmasse ab. Sie wird in einem Kolben mit Wasser übergossen, wobei sich ein Oel abscheidet, während in die wässrige Lösung Zinnchlorid und Salmiak übergehen; man leitet Wasserdampf hindurch, welcher das Oel in das Destillat übertreibt. Diesem wird es durch Ausschütteln mit Aether entzogen und stellt nach Verjagen des Aethers eine süßlich, chinolinähnlich riechende, scharf schmeckende, hellgelbliche Flüssigkeit (ca. 1 g) dar, welche schwach basischen

Charakter besitzt, sich leicht in starken Säuren löst, daraus beim Verdünnen mit Wasser theilweise wieder abgeschieden wird und schön krystallisirte Salze, z. B. Nitrat, Pikrat, Gold- und Platinsalz, liefert. Die Base siedet bei  $242 - 242.5^{\circ}$  (Faden ganz im Dampf) unter 748 mm Druck, und besitzt den Analysen zufolge die Formel  $C_7H_5NS$ .

Analyse: Ber. für  $C_7H_5NS$ .

Procente: C 62.1, H 3.7, N 10.8, S 23.7.

Gef. » » 61.8, » 4.0, » 10.4, » 24.1.

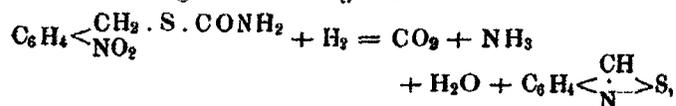
Das Platinsalz, schwer lösliche bräunliche Nadelchen, hat dementsprechend die Formel  $(C_7H_5NS)_2H_2PtCl_6$ .

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_2S_2PtCl_6$ .

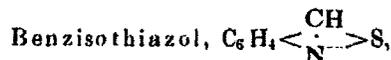
Procente: C 24.7, H 1.8, Pt 28.6.

Gef. » » 24.9, » 2.0, » 29.0.

Für die Entstehung der Base aus dem Carbamithiolnitrobenzyl-ester lässt sich folgende Gleichung aufstellen:



demnach kann man die Base als



bezeichnen, denn sie ist isomer mit dem Benzothiazol (Methenylamido-phenylmercaptan),  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{N} \end{array} \text{CH}$ , von dem sie sich nur durch die

Anordnung der Glieder des Thiazolringes unterscheidet. Dass die beiden Körper verschiedener Herkunft trotz grosser Aehnlichkeit nicht etwa identisch sind, geht aus der folgenden Tabelle hervor; in ihr sind einige Eigenschaften der neuen Base und des Methenylamido-phenylmercaptans, welches aus A. W. v. Hofmann's Sammlung herührte, gegenüber gestellt:

	Benzisothiazol, $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{N} \end{array} \text{S}.$	Benzothiazol, $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{N} \end{array} \text{CH}.$
Siedepunkt:	242—242.5° (748 mm).	233—234.5° (748 mm).
Dichte bei 16°:	1.252	1.247
Pikrat:	hellgelbe, sehr feine Nadeln, Schmp. 123—124°.	ziemlich derbe Nadeln, Schmp. 169—170°.
in schwefelsaurer Lösung entsteht durch $K_2Cr_2O_7$ :	kein krystallisirendes Chromat, nur Trübung resp. ölige Abscheidung.	sofort schön krystallisirendes Chromat.

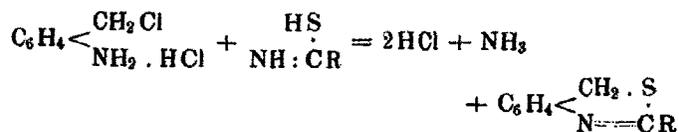
Mit der Darstellung und Untersuchung geschwefelter Verbindungen aus dem *p*- und *m*-Nitrobenzylchlorid resp. -rhodanid sind die Herren E. Falk und E. Lutter im hiesigen Laboratorium beschäftigt. Herr Falk hat den Schmelzpunkt des *p*-Diamidobenzylsulfids bei 101—103° gefunden, also nahezu übereinstimmend mit demjenigen (105°), welchen die Herren Dimroth und Thiele (diese Berichte 28, 914) angeben.

212. S. Gabriel und Theodor Posner: Zur Kenntniss der halogenisirten Amine. II.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

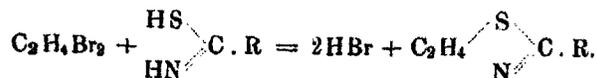
(Ringsgangen am 29. April; vorgetragen von Hrn. S. Gabriel.)

In der ersten Mittheilung, welche wir letzthin <sup>1)</sup> unter obigem Titel veröffentlicht haben, ist unter Anderem gezeigt worden, dass sich *o*-Amidobenzylchlorid-Chlorhydrat mit Thiamiden leicht nach folgender Gleichung:

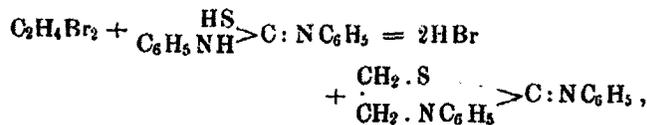


unter Austritt von Salzsäure und Ammoniak zu  $\mu$ -substituirten Phen-penthiazolinen umsetzt.

Diese Reaction erinnert an die von Gabriel und Heymann <sup>2)</sup> beobachtete Bildung von  $\mu$ -substituirten Thiazolinen aus Aethylenbromid und Thiamiden:



Da nun auch Thioharnstoffe auf Aethylenbromid nach Will's <sup>3)</sup> Untersuchungen in ähnlicher Weise reagiren, z. B. im Sinne der Gleichung



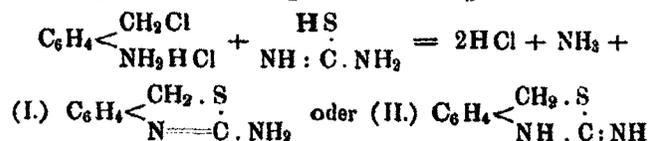
so haben wir uns veranlasst, das Verhalten von Thioharnstoffen gegen *o*-Amidobenzylchlorid zu studiren. Wir haben die Versuche zunächst

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3509.

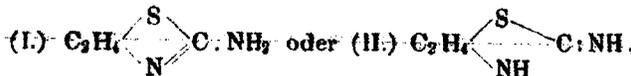
<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 157.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 15, 343.

mit dem Thioharnstoff selber ausgeführt, welcher sich, wenn unsere Voraussetzung zutrif, nach folgender Gleichung umsetzen sollte:



Die erwartete Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ , welche anscheinend noch unbekannt war, und für welche Paal und Vanvolxem<sup>1)</sup> die Bezeichnung Imidocumthiazon vorgeschlagen haben, wollen wir im Folgenden *o*-Benzylen- $\psi$ -thioharnstoff nennen und zwar im Anschluss an den Aethylen- $\psi$ -thioharnstoff<sup>2)</sup>



da für beide Verbindungen noch nicht entschieden ist, ob sie als Imidoverbindungen (II.) oder als Amidoderivate (I.) aufzufassen sind.

#### 1. *o*-Amidobenzylchlorid-chlorhydrat und Schwefelharnstoff

werden im Gewichtsverhältniss 1:2 innig mit einander verrieben und in einem Kolben 15 Minuten lang auf 140—150° erhalten, wobei reichlich Ammoniak entweicht und ein zäher Syrup entsteht. Man erwärmt ihn nach dem Erkalten mit verdünnter Kalilauge auf dem Wasserbade und giesst die entstandene Lösung von den abgeschiedenen, zusammengeballten, halbfesten Massen ab. Diese werden abgewaschen und in 20procentiger Salzsäure unter Erwärmen gelöst; die saure Lösung versetzt man so lange mit Wasser, als dadurch noch zähe Schmierer ausfallen, die sich beim Schütteln zu Klumpen vereinigen. Die davon abgossene Lösung wird mit Alkali übersättigt und die weisse Emulsion mit Aether ausgeschüttelt, welcher sie bei Anwendung einer nicht zu kleinen Menge völlig aufnimmt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt eine farblose krystallinische Kruste (5 g aus 10 g Amidobenzylchlorid - Chlorhydrat) zurück, welche man durch Umkrystallisiren aus Essigester und dann aus Chloroform in glänzenden, weissen, rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 136—137° erhält. Die Substanz löst sich schwer in siedendem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten in flachen Nadeln wieder aus. Den Analysen zufolge besitzt sie die erwartete Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ .

Procente: C 58.5, H 4.9, S 19.5, N 17.1.

Gef. » » 58.5, » 5.1, » 19.5, » 17.2.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2420.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 1142.

Der Körper löst sich leicht in Säuren und liefert ein eigelbes, kry-  
stallinisches Platinsalz,  $(C_8H_8N_2S)_2H_2PtCl_6$

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{16}N_4S_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 26.3.

Gef. » » 26.4,

welches bei 221—223° unter plötzlicher Zersetzung schmilzt.

Das Pikrat,  $C_8H_8N_2S \cdot C_6H_5N_3O_7$

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}N_5SO_7$ .

Procente: N 17.8.

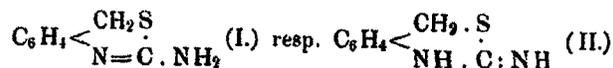
Gef. » » 17.9,

bildet schwer lösliche, gelbe Nadeln und schmilzt bei 236° unter  
Schwärzung und Schäumen.

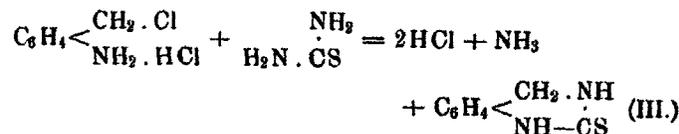
Die Bildungsgleichung des Schwefelkörpers



lässt begreiflicherweise nicht ersehen, ob der erwartete *o*-Benzylen- $\psi$ -thioharnstoff



vorlag, oder ob die Reaction im Sinne der Zeichen



zu einer Verbindung geführt hatte, welche Söderbaum und Widman<sup>1)</sup>  
Phendihydrothiomiazin nennen. Die genannten Forscher konnten  
diese Verbindung selber zwar nicht erhalten, beschrieben aber eine

Anzahl von den Derivaten derselben,  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot NX \\ \diagdown \\ NH \cdot CS \end{array}$ , die jedoch

nach den Untersuchungen von Paal und Vanvolxem<sup>2)</sup> die Con-

stitution  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot S \\ \diagdown \\ NH - \dot{C} : NX \end{array}$  resp.  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH} \cdot S \\ \diagdown \\ N = \dot{C} \cdot NHX \end{array}$  besitzen und

daher substituirte Imidocumothiazone genannt worden sind.

Die Frage, ob der Körper  $C_8H_8N_2S$  *o*-Benzylen- $\psi$ -thioharnstoff  
(= Imidothiocumazon) (I resp. II.) oder ob er Phendihydrothiomiazin  
(III.) ist, lief darauf hinaus, zu entscheiden, ob der Schwefel als Ringglied  
an der Methylengruppe haftet oder ausserhalb des Ringes steht:  
Aufschluss durfte man von einer Oxydation erwarten, die im ersten  
Fall event. eine Sulfosäure liefern, im andern Fall leicht zur Ab-  
spaltung des Schwefels als Schwefelsäure führen sollte.

Versuche nach dieser Richtung sind dann auch angestellt worden,  
sollen aber erst weiter unten beschrieben werden; zunächst mögen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 2938.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2420.

einige Beobachtungen Erwähnung finden, durch die erwiesen wird, dass in dem Körper  $C_8H_8N_2S$  der Schwefel am Methylen haftet, dass also *o*-Benzylen- $\psi$ -thioharnstoff vorliegt.

## 2. Reduction des *o*-Nitrobenzylrhodanids.

Die Reduction des genannten Nitrokörpers ist vor einigen Jahren von Cassirer<sup>1)</sup> beschrieben worden, der dabei eine Substanz von der Formel  $C_8H_8N_2S$  erhalten hat; er nennt sie  $\omega$ -Rhodan-*o*-toluidin,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$  in der Voraussetzung, dass die Nitrogruppe des Ausgangsmaterials in üblicher Weise zur Amidogruppe reducirt worden ist.

Wie man sieht, erscheint die Base Cassirer's als Isomeres der von uns bereiteten Substanz  $C_8H_8N_2S$ .

Da uns nach der vorliegenden Beschreibung die grosse Aehnlichkeit beider Körper auffiel, haben wir uns zum directen Vergleich das sogen.  $\omega$ -Rhodan-*o*-toluidin aus Nitrobenzylrhodanid dargestellt, wobei wir die ursprünglich gegebene Vorschrift wie folgt veränderten:

20 g *o*-Nitrobenzylrhodanid und 70 g krystallisirtes Zinnchlorür werden in einem Kolben mit 200 ccm starker Salzsäure ( $d = 1.19$ ) durchgeschüttelt; nach kurzer Zeit tritt unter freiwilliger Erwärmung entweder nur vorübergehend Lösung ein, oder es scheidet sich, noch ehe die ursprüngliche Substanz ganz verschwunden, bereits eine neue Verbindung als farbloses Krystallmehl ab. Man saugt dies nach mehrstündigem Stehenlassen ab und löst es in ca. 50 ccm etwa 15 procentiger Salzsäure unter Kochen auf; die Lösung lässt man langsam erkalten, wonach sich derbe Krystalle eines Zinnsalzes (ca. 12 g) abscheiden. Die wässrige Lösung desselben giebt beim Ueber-sättigen mit Kalilauge bis zur Wiederauflösung des Zinnoxys eine farblose, bald krystallinisch erstarrende Fällung (ca. 5 g), welche nach dem Umkrystallisiren die von Cassirer angegebenen Eigenschaften zeigt: ein genauer Vergleich des Körpers mit den von uns aus *o*-Amidobenzylchlorid-Chlorhydrat bereiteten ergab völlige Identität der Basen und ihrer Salze: dass Cassirer die Schmelzpunkte des Chloroplatinats ( $215 - 217^\circ$ ) und Pikrates ( $223^\circ$ ) etwas niedriger gefunden hat, als wir, ist leicht verständlich, wenn man erwägt, dass diese Salze beim Schmelzen zerfallen und dass mithin ihr Schmelzpunkt von der Schnelligkeit der Erhitzung abhängen wird; in der That zeigten zwei Proben des Platinsalzes, welche aus Basen verschiedener Herkunft bereitet waren, im gleichen Bade erhitzt, übereinstimmend den Schmp.  $222 - 223^\circ$  unter Aufschäumen.

Die Identität der beiden auf verschiedenen Wegen bereiteten Basen ergibt sich ferner mit Sicherheit aus ihrem Verhalten bei der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3030.

Oxydation: sie liefern beide dasselbe weiter unten beschriebene Product.

Da nun die Cassirer'sche Base aus *o*-Nitrobenzylrhodanid mit dem von aus *o*-Amidobenzylchlorid und Thioharnstoff erhaltenen Körper identisch ist, kann sie nicht  $\omega$ -Rhodantoluidin sein; letzterer Name ist daher zu streichen und durch *o*-Benzylen- $\psi$ -thioharnstoff zu ersetzen.

Für diese neue Auffassung spricht ferner das Verhalten des *o*-Benzylen- $\psi$ -thioharnstoffs gegen Anilin.

Kocht man ein Gemisch beider Substanzen im Gewichtsverhältnis 1:3 etwa  $1\frac{1}{2}$  Std. am Rückflusskühler, so entweicht allmählich Ammoniak; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallpulver, welches man absaugt und aus siedendem Aceton in flachen Nadeln vom Schmp. 197 bis 197.5° erhält, deren Analyse ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_2S$ .

Procente: S 13.3.

Gef. » » 13.6.

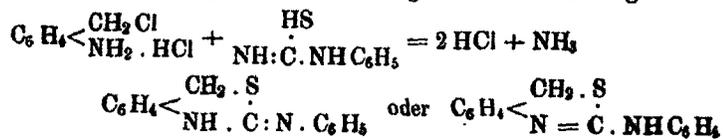
Auf diese Formel deutet auch die Analyse des in gelben Nadeln anschliessenden Goldsalzes  $C_{14}H_{12}N_2S \cdot HAuCl_4$  (Ber. 33.9, Gef. 34.3 pCt. Au), welcher bei 196–197° unter Zerfall schmilzt; das Platinsalz stellt ein undeutlich krystallinisches Pulver dar und schmilzt bei 221° unter Zerfall.

Im Hinblick auf die angegebenen Eigenschaften der mittels Anilin erhaltlichen Base  $C_{14}H_{12}N_2S$  und ihrer Salze ist sie identisch mit dem Benzophenyldihydrothiomiazin  $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \cdot NC_6H_5 \\ \backslash \\ NH - CS \end{matrix}$  von Söderbaum und Widman, für welches Paal und Vanvolxem (l. c.) jedoch die Constitution  $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \cdot S \\ \backslash \\ NH \cdot C : N C_6H_5 \end{matrix}$  (oder  $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \cdot S \\ \backslash \\ N = C \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$ ) nachgewiesen haben.

Die oben beschriebene Bildung dieses

Phenyl-*o*-benzylen- $\psi$ -thioharnstoffs (Phenylimido-cumothiazons) erfolgt einfach in der Weise, dass aus dem *o*-Benzylen- $\psi$ -thioharnstoff beim Kochen mit Anilin die Amido- resp. Imidogruppe durch  $C_6H_5NH$  resp.  $C_6H_5N$  ersetzt wird.

Dieselbe Verbindung vom Schmp. 197° lässt sich übrigens, wie man voraussehen konnte, auch aus *o*-Amidobenzylchlorid-Chlorhydrat und Phenylthioharnstoff gemäss der Gleichung



bereiten. Die Aufarbeitung der bei 146—150° erzielten Schmelze der beiden Componenten vollzieht sich in derselben Weise, wie weiter oben bei der unter Anwendung von Thiobarnstoff erzielten Schmelze beschrieben worden ist. Die Ausbeute ist nur gering.

## 2. Oxydation des *o*-Benzylen- $\psi$ -thiobarnstoffs.

Wie früher<sup>1)</sup> gezeigt worden ist, lässt sich Aethylen- $\psi$ -thiobarnstoff mittels Brom sehr leicht zur Taurocarbaminsäure oxydiren und aus letzterer durch Spaltung mit Baryt Amidoäthylsulfonsäure (Taurin) gewinnen:



Man sollte demnach erwarten, auf analogem Wege aus dem Benzylen- $\psi$ -thiobarnstoff zur *o*-Amidobenzylsulfonsäure  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  zu gelangen. Der Versuch ergab jedoch, dass bei der Einwirkung von Brom (ebenso Chlor) auf den Benzylen- $\psi$ -thiobarnstoff stets halogenhaltige Producte entstehen, und diese nur schwierig in krystallisirte Form übergeführt werden können. Wir haben deshalb die Oxydation mit Bariumpermanganat und zwar wie folgt vorgenommen:

4.8 g Benzylen- $\psi$ -thiobarnstoff werden in 1.5 L siedenden Wassers gelöst und in die durch eine Turbine bewegte heisse Flüssigkeit langsam eine heisse Lösung von 11.4 g Bariumpermanganat getropft, welche sich sofort entfärbt. Das von dem Manganniederschlag abgezogene, gelbliche Filtrat wird über freiem Feuer auf etwa 150 ccm eingengt, dann erkalten gelassen und die geringen harzigen Abscheidungen durch Schütteln zusammengeballt und durch Filtriren entfernt. Die klare Lösung dampft man nun auf dem Wasserbade auf etwa 50 ccm ein, worauf sie beim Erkalten zu einem Brei einer aus feinen krystallinischen Körnern bestehenden Bariumverbindung geseht, welche man abfiltrirt und mit Alkohol so lange auswäscht, bis er nicht mehr gelbgefärbt abläuft und die Substanz rein weiss auf dem Filter verbleibt. Ein kleiner Theil der letzteren wurde für die Analyse (s. unten) nochmals aus einer geringen Menge heissen Wassers umkrystallisirt und in feinen, kuglig angeordneten Nadelchen erhalten.

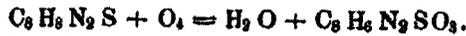
Die Hauptmenge des Bariumsalzes wurde zur Ueberführung in das Silbersalz in siedendem Wasser gelöst und mit heisser, verdünnter Silberlösung zunächst nur so lange versetzt, als die entstehende, farblose Fällung beim Kochen sich schwärzte; alsdann wurde filtrirt und überschüssige Silberlösung hinzugegeben, wobei sich ein Silbersalz als farbloser, mikrokrySTALLINISCHER, schwerer Niederschlag (ca. 1 g) abschied.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3\text{S Ag}$ .

Procente:	C 30.3,	H 1.6,	N 8.8,	S 10.1,	Ag 34.1.
Gef.	» 30.4, 30.2,	» 1.9, 1.7,	» 8.6,	» 9.7,	» 33.2.

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte 22, 1142.

Die der Silberverbindung zu Grunde liegende Säure muss also die Formel  $C_8H_6N_2SO_3$  besitzen und sich gemäss der folgenden Gleichung gebildet haben:



Dem Bariumsalz durfte man demnach die Formel  $C_8H_6N_2SO_3Ba$  zuschreiben, die denn auch durch die Analyse des wie oben erwähnt gereinigten und bei  $100^\circ$  getrockneten Salzes ihre Bestätigung fand:

Analyse: Ber. für  $C_8H_6N_2SO_3Ba$ .

Procente: Ba 24.7.

Gef. » » 25.0.

Die den beiden Salzen zu Grunde liegende saure Verbindung hat sich bis jetzt nicht in freiem Zustande gewinnen lassen, da bei dem Versuch, sie abzuscheiden, ein weiterer Zerfall eintritt.

Wird nämlich das Silbersalz (2 g) mit Salzsäure (10 ccm von  $d = 1.07$ ) übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt, so färbt sich die über dem Chlorsilber stehende Flüssigkeit tiefgelb, und entwickelt sich unter Aufschäumen reichlich Schwefligsäure. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten citronengelbe, flache, glasglänzende Prismen ab; diese röthen sich bei  $231^\circ$ , bräunen sich und sintern bei  $245^\circ$  und sind bei  $300^\circ$  noch nicht geschmolzen. Der Analyse zufolge liegt ein Chlorhydrat,  $C_8H_6N_2O \cdot HCl + H_2O$ , vor.

Analyse: Ber. für  $C_8H_6N_2OCl$ .

Procente: C 47.9, H 4.5, N 14.0, Cl 17.7.

Gef. » » 47.7, » 4.7, » 14.3, » 18.3.

1  $H_2O$  (bei  $100^\circ$  ausgetrieben) ber.: 9.0, gef.: 9.3 pCt.)

Giebt man zu einer Lösung des Chlorhydrats in verdünnter Salzsäure Platinchlorid, so fällt in bernsteingelben, derben, würfelförmlichen Krystallen das Chloroplatinat

Analyse: Ber. für  $(C_8H_6N_2O)_2H_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 27.7.

Gef. » » 27.3.

aus, welches noch nicht bei  $300^\circ$  schmilzt.

Die im Chlorhydrat enthaltene Base besitzt nur schwach basische Natur: übergiesst man nämlich die gelben Krystalle mit Wasser, so tritt Entfärbung ein, und scheidet sich die Base in weissen amorphen Flocken ab, die von Salzsäure wieder mit gelber Farbe gelöst werden. Zur Isolirung der Base wurde die saure Lösung des Chlorhydrats heiss mit Ammoniak übersättigt und die klar gebliebene Lösung zur

<sup>1)</sup> Bei den sehr niedrigen Temperaturen des Januars 1895 blieb das Gewicht der krystallwasserhaltigen Substanz im Vacuum über Schwefelsäure constant; als neue Portionen des Salzes bei etwas höherer Lufttemperatur im Vacuum getrocknet werden sollten, nahm der Krystallwassergehalt sehr langsam und stetig ab.

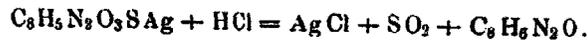
Trockne verdampft; der Rückstand löste sich jetzt nicht völlig in Wasser; er wurde mit Wasser, schliesslich mit Alkohol gewaschen, wobei eine fast weisse, amorphe Masse hinterblieb, deren Analyse auf die erwartete Formel  $C_8H_6N_2O$  stimmte:

Analyse: Ber. für  $C_8H_6N_2O$ .

Procente: C 65.6, H 4.1, N 19.2.

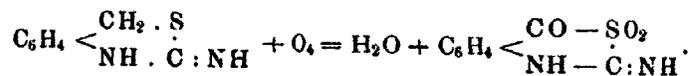
Gef. » » 65.5, » 4.4, » 18.6.

Die Bildung einer Base  $C_8H_6N_2O$  neben Schweflige Säure aus dem Silbersalz des Oxydationsproductes  $C_8H_5N_2O_3S Ag$  findet ihren Ausdruck in folgender Gleichung:

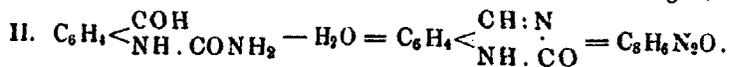
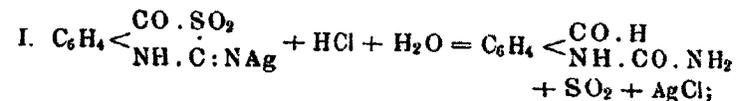


Bezüglich der Constitution der Verbindung  $C_8H_5N_2O_3S Ag$  (resp. ba) und ihres Spaltungsproductes  $C_8H_6N_2O$  liess sich nun Folgendes schliessen.

Der in dem Silber- resp. Bariumsalz anzunehmende saure Körper  $C_8H_5SN_2O_3 \cdot H$  kann nicht mehr die Benzylengruppe  $C_6H_4 \cdot CH_2$  enthalten, da neben dem durch Metall ersetzbaren Wasserstoff nur noch 5 Wasserstoffatome vorhanden sind; die Oxydation des Benzylens- $\psi$ -thioharnstoffs wird sich also nicht bloss auf den Schwefel, sondern auch auf die Methylenwasserstoffe erstreckt haben, etwa im Sinne der Gleichung:

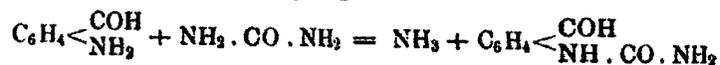


Die Salzbildung erfolgt, indem der Wasserstoff einer der beiden Imidgruppen durch Metall ersetzt wird: welche von beiden, muss zunächst noch unentschieden bleiben. Die Aufspaltung der Salze durch Salzsäure (s. oben) kann unter Benutzung der obigen Formel wie folgt gedeutet werden:



War diese Annahme richtig, so lag in der Base  $C_8H_6N_2O$  ein Chinazolon vor; es wurde deshalb versucht, ein solches auf synthetischem Wege zu erzeugen, um es mit dem analytischen Product vergleichen zu können.

Zu einem Körper von der Constitution des Zwischenproductes  $COH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  (*o*-Benzaldehydoharnstoff) sollte man gemäss folgender Reaction gelangen:



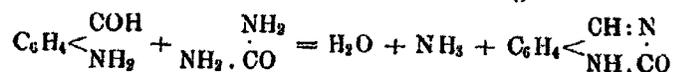
Zu dem Ende wurde ein Gemisch von 1 g *o*-Amidobenzaldehyd und 2 g Harnstoff in einem Reagensglase auf 150—155° erwärmt; der Aldehyd schwamm dabei zunächst auf dem geschmolzenen Harnstoff, verwandelte sich aber in einigen Minuten, als man die Masse durchführte, in einen gelblichen, bröcklichen Brei, indem reichlich Ammoniak und Wasserdampf entwichen. Nach 10 Minuten wurde die Schmelze abgekühlt, mit Wasser versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, die gelben ungelösten Brocken mit Wasser gewaschen und mit Alkohol ausgekocht, welcher den gelben Farbstoff löste; während ein schneeweisses Pulver (ca. 0.7 g) zurückblieb. Letzteres erwies sich mit der Base  $C_6H_6N_2O$  völlig identisch: es lieferte nämlich mit Salzsäure citronengelbe Säulen des Chlorhydrates,

Analys: Ber. für  $C_6H_6N_2O \cdot HCl$ .

Procente: C 52.6, H 3.8,

Gef. » » 52.7, » 4.1<sup>1)</sup>,

und ein Chloroplatinat,  $(C_6H_6N_2O)_2H_2PtCl_6$ , (ber. 27.7, gef. 27.8 pCt. Pt), welche völlig die Eigenschaften der weiter oben beschriebenen Salze zeigten. Die Reaction zwischen *o*-Amidobenzaldehyd und Harnstoff hat also im Sinne der Gleichung



zum Chinazon geföhrt, und letzteres tritt bei der Spaltung des aus *o*-Benzyl- $\psi$ -thioharnstoff erhaltenen Oxydationsproductes auf.

Ist die oben aufgestellte Formel des letzteren richtig, so bleibt noch zu entscheiden, an welche der beiden Imidogruppen das Metall bei der Salzbildung tritt; darüber sollte die Untersuchung des Methylproductes Aufschluss geben, zu dessen Gewinnung wir folgenden Weg einschlugen.

Das Silbersalz,  $C_6H_5N_2SO_3Ag$ , wurde mit Holzgeist und Jodmethyl etwa 2 Stunden im Rohr unter zeitweiligem Umschütteln auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich Schwefligsäure; es hatte sich das Salz in einen zinnoberrothen, krystallinischen Bodensatz verwandelt, den man abfiltrirte und mit viel Wasser zum Sieden erhitzte; dabei zerfiel er allmählich völlig in Jodsilber, während eine gelbliche Lösung entstand; diese ergab nach gehöriger Concentration gelbliche Nadelbüschel eines Jodhydrates; es wurde in wenig heissem Wasser gelöst und mit Ammoniak übersättigt, wobei die Gelbfärbung verschwand und sich beim Stehen sehr schön ausgebildete Prismen und Säulen vom Schmp. 180° (unter Zerfall) abschieden. Die Base liess sich aus viel siedendem Wasser umkrystallisiren, lieferte ein schön krystallisirendes, durch Wasser nicht dissociirbares Chlorhydrat, ferner ein Pikrat und Chloroplatinat in schönen

<sup>1)</sup> Bei 100° getrocknet.

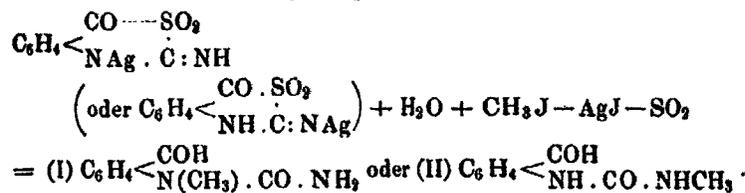
Krystallen, erwies sich als schwefelfrei und, bei 100° getrocknet, nach der Formel  $C_9H_{10}N_2O_2$  zusammengesetzt:

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

Procente: C 60.7, H 5.6, N 15.7.

Gef. » » 60.6, » 5.8, » 15.7.

Demnach ist die Methylierung wie folgt verlaufen:



*o*-Benzaldehydomethylharnstoff.

Die Formel I. erscheint weniger wahrscheinlich als die zweite, weil man erwarten kann, dass die Amidogruppe mit der Formylgruppe unter Wasseraustritt sich zum Chinazolouoring schliessen würde in ähnlicher Weise, wie dies weiter oben bei dem Versuch zur Darstellung des *o*-Benzaldehydharnstoffs beobachtet worden ist.

Den *o*-Benzaldehydomethylharnstoff aus *o*-Amidobenzaldehyd und Methylharnstoff durch Erwärmen (130—150°) zu erhalten, ist uns bisher nicht geglückt.

### 213. W. Koenigs und Franz Meimberg: Ueber einige Derivate des $\gamma$ -Phenylchinaldins und $\gamma$ -Phenylchinolins.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. d. kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 2. Mai.)

Die Erkenntniss der nahen Beziehungen zwischen den Chinaalkaloïden und dem  $\gamma$ -Phenylchinolin liess eine eingehendere Untersuchung dieser Base, sowie des leichter zugänglichen  $\gamma$ -Phenylchinaldins sowohl in chemischer wie auch in physiologischer Hinsicht wünschenswerth erscheinen. Die pharmakologische Prüfung hat Hr. Prof. H. Tappeiner mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit übernommen. Wir erlauben uns im Folgenden die früheren Angaben über Salze und chemisches Verhalten der beiden Basen zu vervollständigen und namentlich die Tetrahydroderivate kurz zu charakterisiren.

Das  $\gamma$ -Phenylchinaldin stellten wir nach der schönen synthetischen Methode von C. Beyer und Claisen<sup>1)</sup> dar, indem wir das Anilid

<sup>1)</sup> Beyer und Claisen, diese Berichte 20, 2179; Beyer, diese Berichte 20, 1770.

des Benzoylaceton mit sechs Theilen reiner Schwefelsäure im Wasserbad erhitzt. Die Ausbeute betrug 50 pCt. vom Benzoylaceton. Durch Oxydation des Phtalons dieser Base mittels essigsaurer Chromsäurelösung wurde dann die  $\gamma$ -Phenylchinaldinsäure und aus dieser durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure, wie schon früher<sup>1)</sup> beschrieben, das  $\gamma$ -Phenylchinolin gewonnen in einer Ausbeute von etwa 40 pCt. des angewandten Chinaldins.

#### Salze des $\gamma$ -Phenylchinaldins.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden, langen Nadeln, Schmp. 218—220°, leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Das schon früher beschriebene, in Wasser ziemlich schwer lösliche Sulfat schmilzt bei 236°, das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in schönen gelben flachen Nadeln, Schmp. 205—206°. Das Hydrochlorat bildet mit Quecksilberchlorid ein aus heisser verdünnter Salzsäure in langen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz vom Schmp. 202°, mit Chlorcadmium derbe, wasserhelle Nadeln, Schmp. 208—210°, mit Chlorzink seidenglänzende, feine Nadeln, Schmp. 197°.

Das Jodmethylat, durch Erwärmen der Base mit überschüssigem Jodmethyl unter Rückfluss dargestellt, krystallisirt aus Alkohol oder aus heissem Wasser in breiten gelben Nadeln vom Schmp. 205° (unter Zersetzung). Die bei 100° getrocknete Substanz enthielt 35.40 pCt. J (ber. für  $C_{17}H_{16}NJ$  35.18 pCt. J). Das durch frisch gefälltes Chlor Silber dargestellte Chlormethylat schied, in heisser Lösung mit Platinchlorid versetzt, beim Erkalten hellröthliche flimmernde Blättchen des Salzes  $(C_{17}H_{16}NCl)_2PtCl_4$  ab, welches kein Krystallwasser enthielt, bei 245° unter Zersetzung schmolz und beim Glühen 21.98 pCt. Pt hinterliess (ber. für  $C_{34}H_{32}N_2Cl_2PtCl_4$  22.18 pCt. Pt).

#### Salze des $\gamma$ -Phenylchinolins und das $\gamma$ -Phenylmethylchinolon.

Sulfat leicht löslich, krystallisirt aus Wasser in perlmutterglänzenden Täfelchen, Schmp. 195—196°. Pikrat gelbe feine Nadeln, Schmp. 224°. Salzsaures Salz leicht löslich in Wasser und in Alkohol, fällt aus alkoholischer Lösung durch Aether in schönen strahligen Nadeln, Schmp. 96—97°, giebt mit Chlorzink lange weisse Nadeln vom Schmp. 115—120° (aus heisser verdünnter Salzsäure), mit Chlorcadmium ästelig verzweigte Nadeln, Schmp. 120—122°, mit Quecksilberchlorid lange farblose Nadeln, Schmp. 197—199°.

Das Jodmethylat krystallisirt aus Alkohol, sowie aus heissem Wasser in derben, langen gelben Nadeln, Schmp. 222° (unter Zersetzung), es enthielt, bei 100° getrocknet, 36.53 pCt. J (ber. für  $C_{16}H_{14}NJ$  36.6 pCt. J).

<sup>1)</sup> Koenigs und Nef, diese Berichte 19, 2428.

Das aus dem Chlormethylat dargestellte Platinsalz, fleischfarbene flimmernde Blättchen ohne Krystallwasser, schmilzt unter Zersetzung bei 253°.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{28}N_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 22.90.

Gef. » » 22.84.

Das Chlormethylat des  $\gamma$ -Phenylchinolins lässt sich genau in derselben Weise in ein gut charakterisirtes »Chinolon« überführen, wie dies Decker<sup>1)</sup> bei einer ganzen Reihe von Halogenalkylaten von Chinolin- und Pyridinbasen durchgeführt hat. Dagegen gelang diese Reaction bei dem Chlormethylat des  $\gamma$ -Phenylchinaldins ebensowenig wie bei dem des Phenylacridins, wie dies nach den Versuchen und der Interpretation von Decker ja auch vorauszusehen war.

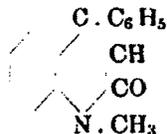
Zur Darstellung des Chinolons wurde das  $\gamma$ -Phenylchinolinjodmethylat in stark verdünnter Salzsäure gelöst, mittels frisch gefällten Chlorsilbers in das Chlormethylat übergeführt und die Lösung dieses letztern in eine alkalische, auf 0° abgekühlte Lösung von rothem Blutlaugensalz einfließen gelassen. Es schied sich ein schmutzig gelbes harziges Oel aus, welches sich rasch in hellere Flocken verwandelte. Das Product wurde in Aether aufgenommen, in welchen es schwer hineingeht. Beim Verdunsten des Aethers scheiden sich prachtvolle, wasserhelle, sargartig ausgebildete Krystalle des Chinolons vom Schmp. 143—144° aus, welche der von Hrn. Dr. Frey ausgeführten Messung zufolge dem rhombischen Systeme angehören. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}NO$ .

Procente: C 81.70, H 5.53.

Gef. » » 81.66, » 5.57.

Das  $\gamma$ -Phenylmethylchinolon besitzt nur mehr sehr schwach basische Eigenschaften, löst sich kaum in Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol. Da es in Bildungsweise und Verhalten völlig analog ist dem gewöhnlichen Methylchinolon (dem Methylactamäther des Carbostryls), so darf man für dasselbe die Formel annehmen:



Von Chamäleonlösung wird das Chinolon — wohl in Folge seiner Schwerlöslichkeit — nur schwer angegriffen. Die Bildung von Benzoesäure liess sich hierbei ebensowenig nachweisen wie bei der Oxydation mit unterbromigsaurem Natrium oder mittels verdünnter Salpetersäure.

<sup>1)</sup> Decker, Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 45, 161; 47, 28 u. 222.

Wir versuchten ein glattes Verfahren ausfindig zu machen, durch welches sich die ausserhalb des Chinolinrestes befindliche Phenylgruppe des  $\gamma$ -Phenylchinolins in Form von Benzoesäure absprenge liesse. Durch Uebertragung dieser Reaction auf den Aethyläther des Apocinchens durfte man vielleicht hoffen, die relative Stellung der Seitenketten im Phenolrest des Apocinchens definitiv zu ermitteln. Nachdem dahin zielende Versuche beim  $\gamma$ -Phenyl-Methylchinolon gescheitert waren, versuchten wir mit mehr Glück die Oxydation<sup>1)</sup> des  $\gamma$ -Phenylchinolin-Methylsulfats mittels schwefelsaurer Chamäleonlösung.

Das Jodmethylat des Phenylchinolins wurde in heissem Wasser gelöst, nach dem Erkalten mit überschüssigem Silbercarbonat geschüttelt, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dazu wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbad so lange eine mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Permanganatlösung hinzugegeben, bis keine Entfärbung mehr erfolgte. Aus den Oxydationsproducten liessen sich etwa 12 pCt. des angewandten Jodmethylats an Benzoesäure isoliren, was einer Ausbeute von ca. 34 pCt. der theoretisch berechneten entspricht. Jedenfalls ist diese Methode immerhin noch vortheilhafter als die Oxydation des unten genauer beschriebenen Phenyl-Tetrahydrochinolins mittels schwefelsaurer Chamäleonlösung, welche nur ca. 14 pCt. der theoretisch geforderten Menge von Benzoesäure ergab.

Es sei noch erwähnt, dass das Jodmethylat des sogen.  $\alpha$ -Nitrophenylchinolins von Koenigs und Nef, in ähnlicher Weise oxydirt, *p*-Nitrobenzoesäure lieferte.

#### Sulfurirung des $\gamma$ -Phenylchinolins.

Dieselbe erfolgt bei mehrstündigem Stehen einer Lösung der Base in der achtfachen Menge rauchender Schwefelsäure, die 8—10 pCt. Anhydrid enthält. Auch in diesem Fall findet die Substitution, ähnlich wie bei der von Koenigs und Nef<sup>2)</sup> durchgeführten Nitrirung im  $\gamma$ -Phenylrest statt. Es scheinen sich hauptsächlich zwei isomere Monosulfosäuren zu bilden, deren Barytsalze gut krystallisiren. Beim Verschmelzen der Kaliumsalze mit Aetzkali konnte die Bildung des sogen.  $\alpha$ -Phenolchinolins mit Sicherheit constatirt werden. Gleichzeitig schien sich auch die  $\beta$ -Verbindung gebildet zu haben, die indessen nicht in völlig reinem Zustand isolirt wurde. Das gesuchte  $\gamma$ -Phenolchinolin, welches Koenigs durch Abbau des Cinchonins erhielt, war nicht oder höchstens spurenweise entstanden. Wie die HHrn. Dr. Besthorn<sup>3)</sup>, Jaeglé und Banzhaf nachgewiesen haben, befindet sich im sogen.  $\alpha$ -Phenol- $\gamma$ -Chinolin das Hydroxyl in der Para-, im

<sup>1)</sup> Ueber die Oxydation der Halogenalkylate der Chinolinbasen mittels Permanganat vergl. namentlich Claus, diese Berichte 16, 1283 etc.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 622.    <sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 907 u. 3035.

$\beta$ -Isomeren in der Meta- und in der  $\gamma$ -Verbindung in der Ortho-Stellung zur Bindestelle der Phenyl-Gruppe mit dem Chinolinrest. Da nach unserem vorläufigen Versuch die Sulfurierung ebensowenig Ausbeute an der gesuchten  $\gamma$ -Verbindung versprach wie die Nitrierung und da ferner durch die obengenannten Chemiker die Frage nach der Constitution des  $\gamma$ -Phenolchinolins einwurfsfrei bestimmt war, so haben wir die Sulfurierung des  $\gamma$ -Phenylchinolins nicht weiter verfolgt.

$\gamma$ -Phenyl-Tetrahydrochinolin,  $C_6H_5 \cdot C_9H_{10}N$ .

10 g  $\gamma$ -Phenylchinolin werden mit 20 g Zinn, 280 g concentrirter Salzsäure, 120 g Alkohol und 120 g Wasser unter Rückfluss erwärmt, bis fast alles Zinn in Lösung gegangen ist. Nach dem Verjagen des Alkohols und der überschüssigen Salzsäure scheiden sich die Zinndoppelsalze der Basen in schönen sternförmig gruppirten Nadeln aus. Dieselben werden in heissem Alkohol gelöst, in überschüssige Natronlange eingegossen und die ausgeschiedenen Basen in Aether aufgenommen. Das Basengemisch wird nach Abdestilliren des Aethers in absolutem Alkohol gelöst und mit reiner conc. Schwefelsäure versetzt. Durch zweimaliges Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Sulfats der hydrirten Base aus Alkohol oder aus verdünnter Schwefelsäure gelingt es leicht, dasselbe rein weiss und frei von dem Sulfat des unangegriffenen Phenylchinolins zu erhalten. Weniger zweckmässig ist die Trennung der beiden Basen durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid, wobei natürlich nur die hydrirte Base acetylirt wird.

Das  $\gamma$ -Phenyl-Tetrahydrochinolin krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol in weissen glänzenden Blättchen vom Schmp.  $74^\circ$ . Zur Analyse wurde es im Vacuum-Exsiccator getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}N$ .

Procente: C 86.12, H 7.18.

Gef. » » 86.22, » 7.24.

Das salzsaure Salz, lange weisse Nadeln, Schmp.  $193-194^\circ$ , leicht löslich in heissem Alkohol und heisser verdünnter Salzsäure, schwer in Wasser, sublimirt schon gegen  $140^\circ$  in prachtvollen Nadeln, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, das sich nicht durch Gewichtsverlust bestimmen liess. Es enthielt 13.34 pCt. Cl, während sich für  $C_{15}H_{15}N, HCl + H_2O$  13.46 pCt. berechnen.

Sulfat, weisse Nadeln Schmp.  $158^\circ$ , schwer löslich in Wasser und in Alkohol in der Kälte.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in gelblich-röthlichen Blättchen, die bei  $215^\circ$  unter Zersetzung schmelzen; die bei  $100^\circ$  getrocknete Substanz hinterliess 23.23 pCt. Pt (ber. für  $(C_{15}H_{15}N, HCl)_2PtCl_4$  23.49 pCt. Pt).

Das Chlorzinkdoppelsalz bildet weisse Tafeln, das Quecksilberchloridsalz lange spiessige Nadeln. Das Pikrat krystallisirt aus

Alkohol in schönen gelben Tafeln Schmp. 183°. Das Tartrat ist in Wasser leicht löslich.

Das  $\gamma$ -Phenyl-Tetrahydrochinolin zeigt mit Eisenchlorid, Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Diazobenzolsulfosäure dieselben Farbreactionen wie das Tetrahydrochinolin.

Bei Oxydation mit schwefelsaurer Permanganat-Lösung giebt die Base etwa ein Siebtel der theoretischen Ausbeute an Benzoesäure.

Die Acetylverbindung der Tetrahydrobase krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättchen Schmp. 120°

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{17}NO$ .

Procente: C 81.27, H 6.77.

Gef. » » 81.49, » 6.88.

Durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali wird dieselbe verseift.

Die nach Schotten-Baum.'s Verfahren dargestellte Benzoylverbindung krystallisirt aus Aether in weissen Nadeln Schmp. 147°.

Lässt man  $\gamma$ -Phenyltetrahydrochinolin mit überschüssigem Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen, so scheidet sich ein gelber Krystallbrei aus, der hauptsächlich aus dem Jodhydrat der Monomethylbase besteht und nur sehr wenig des durch weitere Methylierung entstandenen Dimethylammoniumjodide enthält. Die Trennung der Monomethylverbindung von unangegriffener Base gelingt leicht durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge, wodurch die secundäre Base in das kaum mehr basische Benzoylderivat übergeführt wird, während die tertiäre Monomethylverbindung nicht angegriffen wird. Diese letztere hinterbleibt beim Verdunsten des ätherischen Extracts als Oel. Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in gelben kleinen Nadeln, es schmilzt unscharf bei 222–224°.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{20}N_4O_7$ .

Procente: C 58.4, H 4.42.

Gef. » » 58.67, » 4.62.

Das Nitrosamin des  $\gamma$ -Phenyltetrahydrochinolins,  $C_8H_9 \cdot C_9H_9N \cdot NO$ , scheidet sich auf Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit zur Lösung des Sulfats als gelbes Oel ab. Es krystallisirt aus Alkohol oder Ligroin in gelben, flachen Nadeln, Schmp. 72°. In Wasser und in verdünnten Säuren kaum löslich, zeigt es die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}N_2O$ .

Procente: N 11.76.

Gef. » » 11.86.

Dieses Nitrosamin vermag dieselbe Reihenfolge von Metamorphosen zu erleiden, wie sie O. Fischer<sup>1)</sup>, Hepp und Ziegler bei dem Nitrosamin des Tetrahydrochinolins durchgeführt haben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1251; 21, 862.

Eine Lösung von 2 g Nitrosamin in 2 g Eisessig wird allmählich bei 30° mit 2 cem alkoholischer Salzsäure versetzt. Die gelbe Farbe schlägt in Dunkelrothbraun um, und nach einiger Zeit krystallisirt das Salz des durch Umlagerung entstandenen  $\gamma$ -Phenyl-*p*-nitrosotetrahydrochinolins aus. Die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base krystallisirt aus viel Aether in kleinen, grünen Blättchen, die bei 199.5° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}N_2O$ .

Procente: C 75.63, H 5.88.

Gef. » » 75.98, » 5.87.

Das salzsaure und schwefelsaure Salz dieses  $\gamma$ -Phenyl-*p*-nitrosotetrahydrochinolins bilden gelbrothe Nadeln, leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Zur Umwandlung des  $\gamma$ -Phenyl-*p*-nitrosotetrahydrochinolins in  $\gamma$ -Phenyl-*p*-amidochinolin kocht man 2 g der ersten Verbindung mit 30 cem 10proc. Salzsäure mehrere Stunden unter Rückfluss. Die durch Ammoniak als weissgrauer Niederschlag gefällte Base wird zur Reinigung in absolutem Alkohol gelöst mit reiner Schwefelsäure versetzt, worauf sich das schwer lösliche Sulfat der durch eine Art innerer Oxydation gebildeten *p*-Amidoverbindung in gelben Nadeln ausscheidet. Die Base wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol oder besser aus Chloroform gereinigt. Schwach gelbgefärbte flache Nadeln, Schmp. 205°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{12}N_2$ .

Procente: C 81.81, H 5.45.

Gef. » » 81.60, » 5.35.

Die Ausbeute ist keineswegs quantitativ, da viel harzige Producte auftreten.

Das  $\gamma$ -Phenyl-*p*-amidochinolin zeigt in ätherischer Lösung intensiv blaue, in Alkohol eine mehr blaugrüne Fluorescenz. Das Pikrat, dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 233—234°, schwer löslich in Wasser und in Alkohol.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in orangegelben Nadelchen mit einem Molekül Wasser aus heisser starker Salzsäure; es schmilzt noch nicht bei 260°. Das Salz verlor beim Erhitzen auf 120° 3.26 pCt. (ber. für 1 Mol. Wasser 2.78 pCt.) und hinterliess dann beim Glühen 30.71 pCt. (von der bei 120° getrockneten Verbindung) ber. für  $C_{15}H_{12}N_2$ ,  $H_2PtCl_6$  30.84 pCt. Pt.

$\gamma$ -Phenyltetrahydrochinaldin,  $C_8H_8(CH_3)C_9H_9N$ .

Die Darstellung erfolgt in derselben Weise wie die des niederen Homologen. Die nach Verjagen des Alkohols und der Salzsäure in Nadeln ausgeschiedenen Zindoppelsalze der hydrirten und der ursprünglichen nicht hydrirten Base lassen sich grösstentheils schon

durch Behandlung mit Alkohol trennen, welcher das Tetrahydroosalz leicht aufnimmt. Durch Eingiessen dieser alkoholischen Lösung in überschüssige Natronlauge, Ausäthern, Ueberführen in das salzsaure Salz und Umkrystallisiren des letzteren aus Alkohol wird die Tetrahydroverbindung rein erhalten. Das freie  $\gamma$ -Phenyltetrahydrochinaldin krystallisirt aus Alkohol in grossen, schwach gelb gefärbten Tafeln vom Schmp. 66—67°. Die bei 110° getrocknete Base wurde analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{17}N$ .

Procente: C 86.10, H 7.59.  
Gef. » » 85.44, » 7.67.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol, in dem es schwerer löslich ist, als das entsprechende Salz der nicht hydrirten Base, in derben, schwach graugelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 221°. Die charakteristischen Farbenreactionen der Tetrahydrochinoline finden sich auch bei dieser Base wieder.

Das Nitrosamin,  $C_6H_5(CH_3)C_9H_8N.NO$ , krystallisirt aus Alkohol in schwach gelb gefärbten kleinen Nadeln vom Schmp. 97—98° und zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{16}N_2O$ .

Procente: C 76.19, H 6.35.  
Gef. » » 75.98, » 6.44.

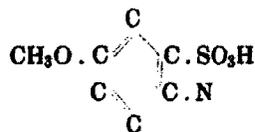
In der Absicht, das dem Apochinen zu Grunde liegende  $\gamma$ -Phenyl-*p*-oxychinolin,  $C_6H_5.C_9H_8(OH)N$ , darzustellen, wurde zunächst das *p*-Anisidid des Benzoylacetons,  $C_6H_5.CO.CH_2.C(:NC_6H_4OCH_3).CH_3$ , bereitet durch 3—4stündiges Erhitzen von 10 g Benzoylacetone mit 8 g *p*-Anisidin auf 150°. Durch Umkrystallisiren aus 80proc. Alkohol wurde das *p*-Anisidid in schönen gelben Nadeln vom Schmp. 107—108° erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{17}NO_2$ .

Procente: C 76.40, H 6.36.  
Gef. » » 76.26, » 6.35.

Im Aussehen und Verhalten sehr ähnlich dem Benzoylacetoneanilid, wird die Verbindung durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht in ihre Componenten gespalten. Dieselbe Zersetzung tritt auch ein beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure und scheint dabei eine Sulfosäure des *p*-Anisidins gebildet zu werden. Die Ringschliessung wollte trotz mannichfach abgeänderter Bedingungen in diesem Falle nicht gelingen. Vermuthlich ist der Grund für dieses auffallende Verhalten darin zu suchen, dass beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine Sulfogruppe in den Anisidinrest eintritt und zwar an dasjenige Kohlenstoffatom, welches mit dem den Stickstoff tragenden Kohlenstoffatom benachbart und durch doppelte Bindung verknüpft ist. Nach

den interessanten Gesetzmässigkeiten, welche Marckwald<sup>1)</sup> über die Ringschliessung bei den Synthesen von Chinolinderivaten nach den Methoden von Skraup, sowie von Doebner und v. Miller beobachtet hat, würde sich dann erklären, dass eine derartige Sulfosäure, die den Atomcomplex



enthält, nicht mehr zur Schliessung eines Pyridinringes befähigt ist.

Wie aus der folgenden Mittheilung hervorgeht, ist es Hrn. Dr. Jaeglé gelungen, das gewünschte  $\gamma$ -Phenyl-*p*-methoxychinaldin auf einem anderen Wege darzustellen.

214. W. Koenigs und Georg Jaeglé: Ueber  $\gamma$ -Phenyl-*p*-Methoxy-Chinaldin und eine neue Bildungsweise der  $\gamma$ -Phenylchinaldinsäure.

[Aus dem chem. Laborat. der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 2. Mai.)

Das dem Chinin nahestehende Apochinin habe ich als ein Derivat des  $\gamma$ -Phenyl-*p*-Oxychinolins,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_9\text{H}_5(\text{OH})\text{N}$ , erkannt. Vergebens versuchten Hr. Meimberg und ich das *p*-Anisidid des Benzoylacetons in  $\gamma$ -Phenyl-*p*-Methoxychinaldin überzuführen, welches dann zur Gewinnung des  $\gamma$ -Phenyl-*p*-Oxychinolins dienen sollte. Die Darstellung der letztgenannten Verbindung aus dem  $\gamma$ -Phenyl-*p*-Amidochinolin<sup>2)</sup> liess sich wegen der schlechten Ausbeute, in welcher diese Verbindung aus dem  $\gamma$ -Phenyl-*p*-Nitrosotetrahydrochinolin entsteht, nicht durchführen.

Die Synthese des  $\gamma$ -Phenyl-*p*-Methoxychinaldins gelang schliesslich nach der älteren Methode zur Darstellung des  $\gamma$ -Phenylchinaldins, welche C. Beyer<sup>3)</sup> angegeben hat.

In eine Mischung von 50 g Acetophenon und 29 g Paraldehyd wird unter Köhlen mit kaltem Wasser gasförmige Salzsäure eingeleitet. Man lässt das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur zwei Tage stehen und leitet dann in das dunkel und zähflüssig gewordene Product unter Köhlen nochmals Salzsäure-Gas ein. Hierauf lässt man die Flüssigkeit langsam einfließen in eine Mischung von 56 g *p*-Anisidin,

<sup>1)</sup> Marckwald, Ann. d. Chem. 274, 331 und 279, 1.

<sup>2)</sup> vergl. die vorhergehende Mittheilung.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) 33, 420.

21 g Nitrobenzol und 33 g concentrirte Salzsäure unter tüchtigem Umschütteln. Ist Alles eingetragen, so erwärmt man das Gemenge vier Stunden lang im Wasserbad am Rückflusskühler. Das mit Wasser verdünnte Reactionsproduct wird durch Filtriren und Ausäthern von Nitrobenzol und nicht basischen Producten befreit, darauf alkalisch gemacht, die Basen in Aether aufgenommen und das nach Verjagen des Aethers zurückbleibende Basengemisch so lange mit Wasserdampf destillirt, bis eine Probe des Destillats mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure keine Violetfärbung sowie Chinongeruch mehr hervorruft, bis also alles unveränderte *p*-Anisidin überdestillirt ist. Der Destillations-Rückstand wird angesäuert, durch Behandlung mit Natriumnitrit und Ausäthern von secundären Basen (resp. Nitrosaminen) befreit. Aus der sauren Flüssigkeit wird die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt, in Aether aufgenommen und nach Verjagen des Aethers mittels überhitzten Wasserdampfs bei 160° überdestillirt, wobei das gebildete  $\gamma$ -Phenyl-*p*-Methoxychinaldin langsam übergeht. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren seines salzsauren Salzes aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Die freie Base krystallisirt aus Benzol in schönen dicken Tafeln vom Schmelzpunkt 76°. Zur Analyse wurde dieselbe nochmals aus Aether umkrystallisirt und im Vacuum-Exsiccator getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{15}NO$ .

Procente: C 81.93, H 6.02, N 5.62.

Gef. » » 81.7, » 6.39, » 5.79.

Das  $\gamma$ -Phenyl-*p*-Methoxychinaldin ist leicht löslich in den gewöhnlichen Solventien ausser in Wasser. Die Ausbeute ist keineswegs glänzend, aus 50 g Acetophenon wurden etwa 9–10 g rohes salzsaures Salz erhalten.

Die Salze sind meist in Wasser ziemlich leicht löslich. Die verdünnten Lösungen derselben zeigen eine schön blaue Fluorescenz, ähnlich der des Chinins, wie dies ja bekanntlich auch die *p*-Methoxyderivate des Chinolins und Chinaldins thun. Das Hydrochlorat schmilzt bei 205.5°, das Sulfat bei 201°, das Nitrat, schöne Nadelchen, bei 169–170° unter Zersetzung, das Pikrat, welches aus Alkohol in sehr schönen kleinen gelben Kryställchen erhalten wird und in Wasser sehr schwer löslich ist, unscharf bei 185–190°. Das Platindoppelsalz, schöne goldgelbe Blättchen aus verdünnter Salzsäure, in welcher es in der Kälte sehr schwer löslich ist, schmilzt bei 232–234° unter Zersetzung. Das bei 120° getrocknete Salz hinterliess 21.26 pCt. Pt (ber. für  $(C_{17}H_{15}NO, HCl)_2 PtCl_4$  21.43 pCt. Pt).

Durch Oxydation des Phtalons oder der Benzylidenverbindung des Phenylmethoxychinaldins würde man voraussichtlich zur entsprechenden Chinaldinsäure und durch Erhitzen der letzteren über den Schmelzpunkt zum  $\gamma$ -Phenyl-*p*-Methoxychinolin gelangen können.

Bei längerem Kochen mit 7—8 Theilen concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) spaltet das  $\gamma$ -Phenyl-*p*-Methoxychinaldin Brommethyl ab und geht fast quantitativ über in die *p*-Oxyverbindung. Dieselbe wird durch Lösen in Natronlauge, Fällen mit Kohlensäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das  $\gamma$ -Phenyl-*p*-Oxychinaldin schmilzt bei 248°; zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}NO$ .

Procente: C 81.70, H 5.53.

Gef. „ „ 81.78, „ 5.96

Leicht löslich in überschüssiger Natronlauge. Das bromwasserstoffsäure Salz schöne Nadeln, salzsaures Salz gelbliche Nadeln, ziemlich leicht löslich, Sulfat schöne schwach gelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, schmilzt gegen 250° unter Zersetzung. Das Pikrat dunkelgelbe glänzende Nadeln, in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich.

Das Platindoppelsalz, prächtige goldgelbe Blättchen, schmilzt unscharf bei 196—200° unter Zersetzung, schwer löslich in Wasser und in Salzsäure, enthält 2 Mol. Wasser, die erst nach längerem Erwärmen auf 140—150° entweichen.

Analyse: Ber. für  $(C_{16}H_{13}NO, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  3.93, Pt 21.24.

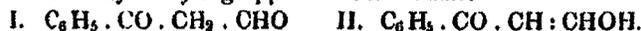
Gef. „ „ 3.49, „ 20.99.

Zur Gewinnung des  $\gamma$ -Phenylchinolins und seiner Derivate ist man nach den verschiedenen bisher bekannten Methoden immer gezwungen, zunächst das höhere Homologe, das  $\gamma$ -Phenylchinaldin resp. Substitutionsproducte desselben darzustellen, das in der  $\alpha$ -Stellung befindliche Methyl zur Carboxylgruppe zu oxydiren und dann durch Erhitzen der so gewonnenen Säure über ihren Schmelzpunkt die Kohlensäure abzuspalten. Da nun die Oxydation des Methyls durchaus nicht leicht erfolgt und man den Umweg über das Condensationsproduct des betreffenden Chinaldins mit Phtalsäureanhydrid oder Benzaldehyd machen muss, so ist die Darstellung der Phenylchinolinderivate immerhin bedeutend umständlicher als die der entsprechenden Chinaldinderivate.

Vergebens haben schon L. Claisen und L. Fischer<sup>1)</sup> versucht, ausgehend vom Anilid des Benzoylacetaldehyds, der sich ja nach Claisen's eleganter Methode leicht aus Acetophenon und Ameisensäureäther mittels Natriumäthylat darstellen lässt, durch Behandlung mit Schwefelsäure oder sonstigen wasserentziehenden Mitteln direct zum  $\gamma$ -Phenylchinolin zu gelangen. Dieses negative Resultat ist vielleicht in der leichten Spaltbarkeit des Benzoylacetaldehyds begründet, vielleicht aber auch dem Umstande zuzuschreiben, dass demselben nicht Formel I,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2193, 21, 1135.

sondern die schon von Claisen in Betracht gezogene Formel II zukommt, dass der Benzoylacetalddehyd ebenso wenig wie der Formylcampher<sup>1)</sup>, Formylessigäther<sup>2)</sup> u. s. w. die Formylgruppe  $\cdot\text{CHO}$ , sondern die Oxymethylengruppe  $:\text{CHOH}$  enthält:



Claisen<sup>3)</sup> und L. Fischer führen zu Gunsten der Formel II schon an, dass der Benzoylacetalddehyd nicht nur mit primären Aminen, z. B. Anilin, sondern auch mit secundären Basen, wie z. B. Methyl- und Benzylanilin, in durchaus analoger Weise unter Abspaltung von einem Molekül Wasser zusammentritt.

Es ist uns nun gelungen, die  $\gamma$ -Phenylchinaldinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{COH}$ , direct zu gewinnen, indem wir die Benzoylacrylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , welche von Pechmann<sup>4)</sup> zuerst durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol und Maleinsäureanhydrid dargestellt hat, mit Anilin, Nitrobenzol und Salzsäure erhitzten. Indessen lässt die Ausbeute soviel zu wünschen übrig, dass dieses Verfahren gegenüber dem alten keinen Fortschritt bedeutet. Im günstigsten Fall erhielten wir nach der folgenden Vorschrift 15–20 pCt. der angewandten Benzoylacrylsäure an Phenylchinaldinsäure.

In eine Lösung der Benzoylacrylsäure in 5 Theilen concentrirter Salzsäure wird unter Erwärmen auf dem Wasserbad zwei Stunden lang ein langsamer Strom von Salzsäuregas eingeleitet, das Gemisch dann einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, hierauf nochmals kurze Zeit Chlorwasserstoff eingeleitet und dann eine der angewandten Benzoylacrylsäure gleiche Menge Anilin, in concentrirter Salzsäure gelöst, sowie die halbe Menge Nitrobenzol hinzugegeben. Dieses Gemisch wird ca. 10 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, darauf mit Wasser verdünnt, vom ausgeschiedenen Oel (Nitrobenzol u. s. w.) abfiltrirt, mit Aether ausgeschüttelt, mit einem Ueberschuss von Natronlauge versetzt, das Anilin, Acetophenon u. s. w. durch Destillation mit Wasserdampf entfernt und die gebildete Phenylchinaldinsäure in Form ihres Natronsalzes abgeschieden, welches in überschüssiger Alkalilauge schwer löslich ist.

Die aus Alkohol umkrystallisirte Säure zeigte nahezu den richtigen Schmp.  $169^\circ$  (statt  $171^\circ$ ). Ihr Platindoppelsalz, schöne gelbe, ziemlich leicht lösliche Nadeln, schmolz gleichzeitig mit dem Salz der nach der Methode von Koenigs und Nef<sup>5)</sup> dargestellten Phenylchinaldinsäure bei  $233\text{--}234^\circ$  unter Zersetzung. Zu weiterer Identificirung wurde unsere Säure auf  $180\text{--}190^\circ$  erhitzt; es entwich Kohlen-

<sup>1)</sup> Claisen, Sitzungsberichte d. math.-phys. Klasse d. k. bayr. Akad. d. Wissensch. 1890, 445; ferner Claisen, diese Berichte 25, 1776.

<sup>2)</sup> von Pechmann, diese Berichte 25, 1040.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 2193; 21, 1135.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 15, 885.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 19, 2427.

säure und das Platinsalz der gebildeten Base, schöne gelbe, schwer lösliche Kryställchen, zeigte den Schmp. 244° und den Platingehalt der  $\gamma$ -Phenylchinolinverbindung.

Analyse: Ber. für  $(C_{15}H_{11}N, HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 23.72.

Gef. » » 23.81.

215. C. J. Lintner und E. Kröber: Zur Kenntniss der Hefeglycose.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Emil Fischer<sup>1)</sup> hat bekanntlich gezeigt, dass Maltose durch Hefeauszug in Glycose gespalten werden kann. Die gleiche Beobachtung hat der Eine<sup>2)</sup> von uns schon früher gelegentlich von Versuchen über die Vergärbbarkeit der Isomaltose gemacht und dann später anknüpfend an dieselben die Ansicht<sup>3)</sup> ausgesprochen, dass das Maltose spaltende Enzym nicht identisch sei mit Invertin, sondern möglicherweise der Glycose näher stehe. In ähnlicher Weise, jedoch bestimmter, insofern er das fragliche Enzym mit der Glycose identificirte, sprach sich Röhm ann<sup>4)</sup> aus. Emil Fischer, der schon in seiner ersten Mittheilung die Möglichkeit einer Verschiedenheit des maltosespaltenden Enzyms und des Invertins ins Auge gefasst hat, weist eine solche in der zweiten Mittheilung<sup>5)</sup> bestimmt nach. Den Hauptbeweis dafür erblickt er in dem Umstande, dass beim Auslaugen der frischen Hefe mit Wasser nur das Enzym in Lösung geht, welches den Rohrzucker spaltet, das Invertin. Die Annahme Röhm ann's, dass das maltosespaltende Enzym mit der im Mais enthaltenen Glycose identisch ist, bezeichnet er als verfrüht. Zur Unterscheidung des ersteren Enzymes von anderen »glycasischen« schlägt er die Bezeichnung »Hefeglycose« vor. Die unten mitgetheilten Versuche zeigen nun, dass in der Hefeglycose thatsächlich ein von der Maisglycose und dem Invertin verschiedenes Enzym vorliegt; denn während nach Kjeldahl<sup>6)</sup> für das Invertin das Temperaturoptimum bei 52—53° und für Glycose nach Geduld<sup>7)</sup> bei 57—60° liegt, ergab sich für das Maltose invertirende Enzym, dass sein Optimum weit niedriger, bei etwa 40° liegt. Dass bei einer

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2988.

<sup>2)</sup> Z. f. ges. Brauwesen 1892, 106.

<sup>3)</sup> ebenda 1894, 414.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 3479.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 27, 3251.

<sup>6)</sup> Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 3, 1881 186; Z. f. ges. Brauw. 1881, 457.

<sup>7)</sup> Nach »Distillerie Française«, Wochenschrift f. Brauerei 1891, 545; vgl. auch Z. f. ges. Brauw. 1892, 123.

länger dauernden Einwirkung einer Temperatur von 55° das Enzym bereits abgetötet wird, ergab schon der erste Versuch, dessen Resultate in folgender Tabelle I zusammengestellt sind:

Tabelle 1.

Ver- such:	Angewandte Substanz	Saccha- rometer- grade Balling	Polari- sation ( $\alpha$ ) <sub>20° D</sub>	Reduci- render Zucker, als Mal- tose be- rechnet $\kappa$	Dextros- azon aus 20 ccm Substanz $\kappa$	Dextrose pro 100 ccm Substanz $\kappa$
1.	100 ccm Maltoselösung + 1 g Hefepulver 1 <sup>h</sup> bei 55° digerirt, filtrirt:	6.4	117.2	6.048	0.126 0.123	0.599
2.	100 ccm Maltoselösung + 1 g Hefepulver 2 <sup>h</sup> bei 55° digerirt, filtrirt:	6.4	116.6	5.868	0.132 0.133	0.637
3.	100 ccm Maltoselösung + 1 g Hefepulver 24 <sup>h</sup> bei 55° digerirt, filtrirt:	6.4	116.7	5.688	0.125 0.122	0.594
4.	100 ccm Maltoselösung wurden auf 55° erwärmt, mit 1 g Hefepulver ver- rieben, sofort filtrirt:	6.1	119.7	6.260	0.212 0.210	1.014
5.	100 ccm Maltoselösung ohne Hefezusatz:	—	138.8	5.292	—	—
6.	100 ccm Wasser + 1 g Hefepulver 24 <sup>h</sup> bei 55° digerirt:	—	—	0	0	0

Es wurde, wie die Tabelle zeigt (Vers. 5), eine ca. 5 procentige Maltoselösung und bei 40° getrocknete, gut gewaschene und fein zerriebene Unterhefe verwendet. Je 150 ccm der Maltoselösung wurden auf 55° erwärmt, mit 1 g Hefepulver verrieben und je 1, 2 und 24 Stunden mit der Hefe bei 55° digerirt. Um zu sehen, wie rasch die Einwirkung des Enzyms erfolgte, wurde eine 4. Portion derselben Maltoselösung (150 ccm) ebenfalls auf 55° erwärmt, dann mit 1 g Hefe verrieben und sofort filtrirt. Das Filtriren dauerte ca. 20 Minuten. Nach beendetem Versuch wurden sofort die Osazonproben auf Dextrose ausgeführt. Zu jedem Versuch wurden 20 ccm des klaren Filtrates verwendet, die mit 1 g Phenylhydrazin und 1½ g 50 procentiger Essigsäure 2 Stunden im Wasserbad auf 100° erhitzt wurden. Die Osazone wurden heiss auf ein vorher gewogenes Filter gebracht, mit siedendem Wasser (80 ccm) ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Dabei zeigte sich nun das überraschende Resultat, dass in Versuch IV, in welchem nach dem Verrühren des Hefepulvers in der auf 55° erwärmten Maltoselösung diese sofort filtrirt und zu Osazonversuchen verwendet war, fast doppelt so viel Glycose gebildet war,

nämlich 1,014 g pro 100 ccm, als in den drei übrigen Versuchen, welche 1, 2 bzw. 24 Stunden mit der Hefe bei 55° digerirt und dann filtrirt waren. Letztere lieferten 0.599, 0.637 bzw. 0.594 g Dextrose pro 100 ccm. Damit übereinstimmend war auch die höhere Reduction in Versuch IV gegenüber den Versuchen I—III. Die Polarisation ergab zwar für Versuch IV einen etwas höheren Werth  $[(\alpha)_D^{20} = 119.7^\circ]$  gegenüber den Werthen der drei übrigen Versuche  $(\alpha)_D^{20} = 117.2^\circ, 116.6^\circ$  und  $116.7^\circ$  —, was indess darauf zurückzuführen ist, dass bei dem längeren Digeriren mit der Hefe aus dieser mehr Substanzen extrahirt wurden, welche das spezifische Gewicht der Lösungen erhöhten, also die spezifische Drehung verringerten.

Um nun die Optimaltemperatur für die Wirkung des in Frage kommenden Enzyms aufzufinden, wurden Versuche bei Temperaturen von 10, 20, 30, 40 und 50° ausgeführt. Auch wurden die Versuche insofern modificirt, als diesmal nicht mit Hefepulver direct digerirt, sondern mit Hefeauszug gearbeitet wurde. Letzterer wurde durch 15stündiges Digeriren von  $7\frac{1}{2}$  g Hefe mit 150 ccm Wasser bei Zimmertemperatur erhalten. Von diesem Hefeauszug wurden je 20 ccm zu 150 ccm einer ca. 5procentigen Maltoselösung gegeben. Hefeauszug und Maltoselösung wurden vorher getrennt auf die gewünschten Temperaturen angewärmt. Die Versuchsdauer betrug jedesmal 2 Stunden.

Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2.

Angewandte Substanz	Temperatur	Versuchsdauer Std.	Saccharometer grade Balling	Polarisation $(\alpha)_D^{20}$	Reducirender Zucker als Maltose berechnet pro 100 ccm Substanz	Dextrosazonmenge pro 20 ccm Substanz	Entsprechend g Dextrose pro 100 ccm Substanz
150 ccm Maltoselösung + 20 ccm aqua	—	—	—	139.0	4.624	—	—
150 ccm Maltoselösung + 20 ccm Hefeauszug	10°	2	5.35	123.9	5.424	0.124 0.125	0.600
	20°	2	5.3	120.9	5.672	0.208 0.209	1.005
	30°	2	5.3	119.4	6.064	0.306 0.308	1.475
	40°	2	5.3	109.1	6.616	0.378 0.381	1.825
	50°	2	5.25	125.7	4.881	0.078 0.079	0.375

Aus den Resultaten geht deutlich hervor, dass das Optimum für die Wirkung des Enzyms auf Maltose bei Temperaturen unter  $50^{\circ}$  liegt, wahrscheinlich bei  $40^{\circ}$ , da bis zu dieser Temperatur die Dextrosebildung für je  $10^{\circ}$  Temperatursteigerung proportional zunimmt. Um indes die Grenzen näher zu bestimmen, wurde eine dritte Versuchsserie ausgeführt.

Angewandt wurde dieselbe Maltoselösung (150 ccm), wie in der vorigen Serie. Der Hefeauszug war durch 24 stündiges Digeriren von  $7\frac{1}{2}$  g Hefepulver mit 150 ccm Wasser bereitet. Wiederum wurden je 20 ccm Hefeauszug zu jedem Versuch verwendet. Die Versuche wurden bei Temperaturen von  $35^{\circ}$ ,  $40^{\circ}$  und  $45^{\circ}$  ausgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

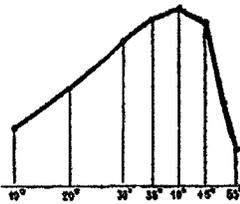
Angewandte Substanz	Temperatur	Versuchsdauer Std.	Saccharometergrade Balling	Polarisation ( $\alpha$ ) <sub>D</sub> <sup>20°</sup>	Reducirender Zucker als Maltose berechnet pro 100 ccm Substanz	Dextros- azon pro 20 ccm Substanz	Daraus berech- nete Dextrose in g pro 100 ccm Substanz
150 ccm Maltoselösung (v. Tab. 2.) und 20 ccm Hefeauszug	$35^{\circ}$	2	5.65	96.1	7.508	0.606 0.607	2.916
	$40^{\circ}$	2	5.65	94.9	7.580	0.640 0.641	3.079
	$45^{\circ}$	2	5.65	96.4	7.060	0.587 0.590	2.829

Die Ergebnisse zeigen, dass das Optimum bei ca.  $40^{\circ}$  liegt. Bei  $35^{\circ}$  ist die Wirkung des Enzyms etwas schwächer als bei  $40^{\circ}$ ; bei  $45^{\circ}$  jedenfalls schon bedeutend schwächer als bei  $35^{\circ}$ .

Interessant ist auch die Beobachtung, dass in diesem Versuch bedeutend grössere Mengen Glycose gebildet wurden, als im vorigen Versuch, obwohl dieselbe Maltoselösung, dieselbe Zeitdauer und gleiche Mengen Hefeauszugs angewendet wurden. Die Ursache dafür liegt allein in der längeren Dauer des Extrahirens der Hefe (24 Stunden, vorigen Versuch 15 Stunden). Durch die längere Extractionsdauer war eine grössere Menge des Enzyms aus der Hefe diffundirt, eine Bestätigung der schon von Lintner<sup>1)</sup> ausgesprochenen Ansicht, dass das Enzym relativ schwer löslich sei.

Mit Hülfe der beiden letzten Versuchsserien lässt sich folgende Temperaturkurve für das Enzym aufstellen.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für das gesammte Brauwesen 1894, XVII, 414.



Curve der Intensität der Einwirkung des Ferments auf Maltose bei Temperaturen von 10—50°.

Diese Curve zeigt, dass die Hydrolyse der Maltose bei gleichen Enzym-Mengen und gleicher Dauer bis zu Temperaturen von 35° direct proportional der Temperatur vor sich geht.

Um den Einfluss der Menge des Enzyms auf die Hydrolyse der Maltose festzustellen, wurden 4 Versuche ausgeführt.

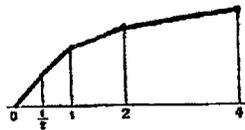
Angewandt wurden je 100 ccm Maltoselösung mit 5.532 g Maltose. Die Dauer des Versuchs betrug 2 Stunden bei einer Temperatur von 40°. Es wurden je  $\frac{1}{2}$ , 1, 2 und 4 g Hefepulver zugesetzt.

Das Ergebnis zeigt folgende

Tabelle 4.

Hefezusatz pro 100 ccm Maltoselösung	Saccharometergrade Balling:	Polarisation ( $\alpha_D^{20^\circ}$ )	Dextrosazon pro 20 ccm Filtrat	Daraus berechnete Dextrose pro 100 ccm Filtrat
g			g	g
$\frac{1}{2}$	6.3	115.4	0.346 0.342	1.654
1	6.6	90.0	0.634 0.634	3.048
2	6.9	80.0	0.821 0.818	3.940
4	7.4	67.4	0.995	4.784

Aus den Analysen ergab sich, dass die Hydrolyse der Maltose nicht proportional der einwirkenden Enzymmenge verläuft, dass vielmehr mit zunehmender Menge des Ferments eine relative Verzögerung der Wirkung eintritt, wie nachstehende Curve zeigt, deren Abscissen-Einheiten den angewandten Hefemengen und deren Ordinaten den erhaltenen Dextrosazon-Mengen entsprechen.



Um einen Versuch über eine längere Zeit ausdehnen zu können und gleichzeitig eine etwaige Bakterienwirkung auszuschliessen, wurde eine 2 procentige Maltoselösung einige Stunden mit Chloroform digerirt (10 g auf 2 L Maltoselösung).

Verwendet wurden je 100 ccm Maltoselösung und 10 ccm eines Hefeauszugs, der durch 12 stündiges Digeriren von 20 g bei 40° getrockneter Hefe mit 200 ccm Wasser erhalten war.

Als Parallelversuch wurden für die ersten zwei Stunden je 100 ccm derselben Maltoselösung ohne Chloroformzusatz mit je 10 ccm desselben Hefeauszugs versetzt. Die Versuche wurden sämmtlich bei einer Temperatur von 40° ausgeführt.

Ein letzter Versuch endlich wurde folgendermaassen angeordnet: Zu je 100 ccm der mit Chloroform versetzten Maltoselösung wurden 10 ccm Hefeauszug gegeben; nach 2, 4, 6 Stunden wurden dann noch je weitere 10 ccm desselben Hefeauszuge hinzugefügt. Wie die nachstehende Tabelle 5 zeigt, wurden zwar in diesem Versuch (9) grössere Mengen Dextrosazon nach 24 stündiger Einwirkung gefunden als in Versuch 8, der nur einen einmaligen Zusatz von 10 ccm Hefeauszug erhalten hatte bei gleicher Versuchsdauer, indess war auch hier (in Versuch 9) noch nicht alle Maltose invertirt worden, denn es wurden nur 1.509 g Dextrose erhalten (auf die ursprüngliche Concentration berechnet), während theoretisch 2.105 g Dextrose gebildet werden müssten (0.104 g Dextrosazon für 0.1 g Dextrose gerechnet). Es waren mithin nach 24 Stunden nur ca. 71 pCt. der Maltose invertirt worden.

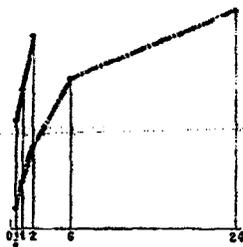
Tabelle 5.

Versuch	Angewandte Substanz	Dauer des Versuchs	Dextrosazon pro 200 ccm Substanz	Daraus berechnete Mengen Dextrose pro 100 ccm Substanz
		stdn.	g	g
1	100 ccm Maltoselösung + 10 ccm Hefeauszug	1/2	0.120	0.577
			0.120	
2	ohne Chloroformzusatz	1	0.155	0.752
			0.158	
3	»	2	0.215	1.038
			0.217	
4	»	1/2	0.021	0.108
			0.024	
5	mit Chloroformzusatz	1	0.052	0.245
			0.050	
6	»	2	0.090	0.442
			0.094	
7	»	6	0.166	0.798
			0.166	
8	»	24	0.240	1.159
			0.242	
9	mit Chloroformzusatz 100 ccm Maltoselösung + 40 ccm Hefeauszug	24	0.247	1.509 <sup>1)</sup>
			0.246	

<sup>1)</sup> Auf die ursprüngliche Concentration berechnet.

Aus dieser Tabelle ergibt sich deutlich der hemmende Einfluss des Chloroformzusatzes. Denn während in den Versuchen 1, 2 und 3 ohne Chloroformzusatz nach  $\frac{1}{3}$ , 1 bzw. 2<sup>b</sup> bereits 0.577; 0.752 bzw. 1.038 g Dextrose gebildet waren, lieferten Versuch 4, 5 und 6 mit Chloroformzusatz in der gleichen Zeit aus 0.108; 0.245 bzw. 0.442 g Dextrose.

In nachfolgender Zeitcurve sind diese Versuche so zusammengestellt, dass die Abscissen der Zeitdauer, die Ordinaten den gebildeten Dextrosemengen entsprechen.



— ohne Chloroformzusatz.  
 - - - mit Chloroformzusatz.

Zum Schluss wurde noch die Einwirkung des Hefe-Enzyms auf Dextrin geprüft. 5 g Achroodextrin wurden in 90 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm Hefeauszug (entsprechend 1 g getrockneter Hefe) 2 Std. im Wasserbad auf 40° erwärmt. Die darauf vorgenommene Osazonprobe ergab, dass keine Dextrose gebildet worden war.

Gährungschemisches Labor. der kgl. techn. Hochschule München.

#### 216. W. v. Miller und Rhode: Zur Constitution des Cinchonins.

[3. Mittheilung aus dem Laboratorium der techn. Hochschule zu München.]  
 (Eingegangen am 26. April.)

Die Schwierigkeit, den von Skraup und Konek de Norwall <sup>1)</sup> bewiesenen tertiären Charakter des Stickstoffs in der sogen. 2. Hälfte der Chinaalkaloide mit der secundären Natur des Cincholeupons und der Cincholeuponsäure in Einklang zu bringen, ist, wie wir glauben, durch die in unseren beiden vorigen Abhandlungen <sup>2)</sup> im Cinchonin angenommene und experimentell gestützte Kohlenstoff-Stickstoffbindung beseitigt worden. Diese Bindung, die im Cincholeupon und in der

<sup>1)</sup> Skraup u. Konek de Norwall, diese Berichte 26, 1968.

<sup>2)</sup> W. v. Miller u. Rhode, diese Berichte 27, 1187 u. 1279.

Cincholeuonsäure aufgehoben ist, aber auch schon im Methylcinchonin nicht mehr besteht, kann durch Kochen der Chinaalkaloide mit verdünnter Essigsäure ganz allgemein ohne Zerfall des Moleküls gelöst werden. Das hierbei aus dem Cinchonin resultirende Product haben wir in unserer letzten Abhandlung als braunes Oel beschrieben, welches die von uns erwarteten Charakteristika, wie secundäres Stickstoffatom und Carbonylsauerstoff zeigte. Bei der Wichtigkeit, welche die erhaltene Verbindung für die Constitution der Chinaalkaloide besitzt, schien es aber wünschenswerth, dieselbe rein und wöglich in einer krystallisirten Form zu erhalten, und dies liess sich in der That auch erreichen, als wir die in ätherischer Lösung sorgfältig über Aetzkali getrocknete Base unter Ausschluss von Feuchtigkeit andauernd der Winterkälte aussetzten.

Die feste, am einfachsten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus trockenem Aether noch weiter gereinigte Base bildet eine bei 58—60° unter vorheriger Sinterung schmelzende, schön krystallisirende, farblose Substanz von der empirischen Zusammensetzung des Cinchonins ( $C_{19}H_{23}N_2O$ ) und zeigt alle Reactionen, die wir als charakteristisch für das ölige Aufspaltungsproduct bereits mitgetheilt haben. Ausserdem haben wir jetzt auch noch eine Nitrosoverbindung dargestellt und besitzen darin ein weiteres Kriterium, dass in dem Aufspaltungsproduct eine Imidogruppe vorhanden ist.

Das Methylderivat unseres Aufspaltungsproductes besitzt die Zusammensetzung und den Schmelzpunkt des Methyleinchonins von Claus und Müller<sup>1)</sup> und liefert ein Jodmethylat und ein Hydrazon<sup>2)</sup> welche nach Schmelzpunkt und Aussehen von den analogen Derivaten des Methyleinchonins nicht zu unterscheiden sind. Da auch das sonstige chemische Verhalten unseres Methylderivates dem des Methyleinchonins entspricht, so haben wir keinen Anstand genommen, beide Körper für identisch zu erklären. Wir möchten indessen hier hervorheben, dass wir neuerdings gewisse Verschiedenheiten in der krystallographischen Ausbildung beider Körper wahrgenommen haben, die noch weitere Untersuchungen nöthig machen; in einer Verschiedenheit der chemischen Constitution glauben wir die genaunten Unterschiede aber nicht begründet.

Die nahe Verwandtschaft zwischen den Alkylcinchoninen von Claus und dem aus Cinchonin von uns erhaltenen Aufspaltungsproduct giebt sich in einer Reihe charakteristischer Gruppeneigenschaften kund. Sämmtliche hierher gehörige Verbindungen sind starke Basen,

<sup>1)</sup> Claus u. Müller, diese Berichte 13, 2290.

<sup>2)</sup> Neben dem schon beschriebenen Hydrazon vom Schmp. 151.5 (Diese Berichte 27, 1187) lässt sich aus den Mutterlaugen beider Methylivate noch ein 2. Körper von Hydrazoncharakter isoliren, dessen nähere Untersuchung aber noch nicht beendet ist.

die aus Ammonsalzen Ammoniak austreiben. Mit Diazobenzolsulfosäure und Natriumamalgam<sup>1)</sup> geben sie eine prachtvolle Fuchsinfärbung, die aber auch schon mit Diazobenzolsulfosäure und Alkali allein hervorgerufen werden kann. Mit Phenylhydrazin werden basische Hydrazone gebildet, welche die diagnostisch wichtige Eigenschaft besitzen, sich in Säuren mit intensiv orangerother Farbe zu lösen. Am Licht werden die an sich farblosen Verbindungen röthlich. Durch Silberoxyd werden sie in alkoholischer Lösung leicht oxydirt.

In physiologischer Hinsicht bewirkt die Lösung unserer Kohlenstoff-Stickstoffbindung eine so erhebliche Aenderung der Eigenschaften, dass jene Stickstoff-Kohlenstoffbindung geradezu als das eigentlich charakteristische Moment der Chinaalkaloide erscheint. Wir verdanken der Güte der Farbenfabriken in Elberfeld eine Reihe einschlägiger Versuche, die im physiologischen Institut dieser Gesellschaft durch Hrn. Dr. med. Hildebrandt ausgeführt wurden. Es zeigte sich, dass das Aufspaltungsproduct sowie das Methylcinchonin von Claus jede antipyretische Eigenschaft verloren, dafür aber an Giftigkeit ausserordentlich zugenommen haben und sich hierin etwa dem Digitoxin vergleichen lassen. Wir gestatten uns daher mit Rücksicht auf diesen Befund für das Aufspaltungsproduct des Cinchonins den Namen Cinchotoxin vorzuschlagen und werden die ebenfalls von uns dargestellte analoge Verbindung aus Chinin demgemäss Chinotoxin nennen.

Mit Cinchotoxin höchst wahrscheinlich identisch ist das in seinen constitutionellen Beziehungen zu Cinchonin bisher unerkannte Cinchonin, welches vor mehr als 40 Jahren von Pasteur<sup>2)</sup> durch Schmelzen von Cinchoninsalzen — am besten von Bisulfat — gewonnen wurde und seitdem mehrfach<sup>3)</sup> bearbeitet worden ist. Dieser uns durch seine Darstellungsweise und sein abgeschwächtes Drehungsvermögen<sup>4)</sup> auf ein Aufspaltungsproduct im Sinne des Cinchotoxins hinweisende Körper ist in der Literatur als Harz beschrieben, konnte aber von uns nach dem gleichen Verfahren wie das Cinchotoxin schön krystallisirt erhalten werden.

Beide Körper besitzen nicht nur dieselben Gruppeneigenschaften, die gleiche Zusammensetzung, den nämlichen Schmelzpunkt und fast dasselbe Drehungsvermögen, sondern sind auch bezüglich ihrer Derivate einander so ähnlich, dass ihre Identität, wie gesagt, kaum bezweifelt werden kann. Indessen müssen wir doch bemerken, dass Hr. Prof. Muthmann eine Verschiedenheit der Krystallform hat constatiren können, sodass, wie bei den oben besprochenen Methylcinchoninen, noch

<sup>1)</sup> Fischer und Penzoldt, diese Berichte 16, 657.

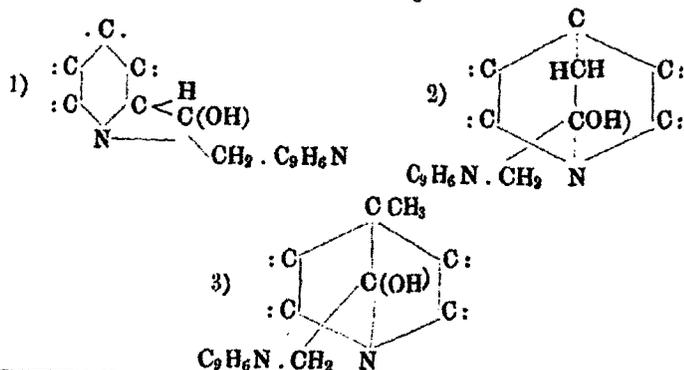
<sup>2)</sup> Pasteur, Jahresber. der Chemie, 1853, 473.

<sup>3)</sup> Howard, Soc. 25, 102 u. Hesse, Ann. d. Chem. 178, 253.

<sup>4)</sup> Pasteur, l. c.

weitere vergleichende Untersuchungen nöthig sind, um die beobachteten Verschiedenheiten in den Krystallformen richtig würdigen zu können. Wichtig für die Constitution des Cinchonins und damit auch für unser Aufspaltungsproduct ist der von Skraup und Würstl, resp. P um geführte Nachweis, dass Chinicin und Cinchonin bei der Oxydation Cincholeuonsäure geben. Vergl. Wiener Monatshefte 10, 226 u. ff.<sup>1)</sup>

Wir haben bisher die Frage offen gelassen, ob der Carbonylsauerstoff im Cinchotoxin ein Aldehyd- oder Ketonsauerstoff ist. Das Verhalten der Aufspaltungsproducte gegen Diazobenzolsulfosäure und Natriumamalgam, sowie ferner ihre leichte Oxydirbarkeit durch Silberoxyd konnten zunächst auf einen Aldehydsauerstoff gedeutet werden. Dann wäre aber zu erwarten gewesen, dass man mit Silberoxyd zu einer Säure und vom Oxim aus zu einem Nitril gelangt wäre. Beide Reactionen haben wir sorgfältigst am Methylcinchonin geprüft, aber ohne Erfolg. Wir sind daher zu der Ansicht gekommen, dass der Sauerstoff in dieser Verbindung und ihren Verwandten ein Ketonsauerstoff ist, woraus sich dann weiter die Forderung ableitet, dass das an Stickstoff gebundene, hydroxyltragende Kohlenstoffatom des Cinchonins mit 2 Kohlenstoffatomen verknüpft ist<sup>2)</sup>. Formeln, welche den Uebergang des Cinchonins in Cinchotoxin unter Zugrundelegung dieser Bedingung zu veranschaulichen vermögen, lassen sich eine ganze Reihe construiren. Berücksichtigt man aber die von uns<sup>3)</sup> mittels der Fluoresceïnreaction bewiesene Nachbarstellung der Carboxylgruppen in der Cincholeuonsäure, sowie die von Koenigs<sup>4)</sup> durchgeführte Spaltung des Cinchens in Lepidin und Merochinen, so dürften von diesen Formeln nur die folgenden 3 in Betracht kommen:



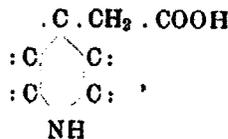
<sup>1)</sup> Der Vergleich von Chinotoxin und Chinicin ist ebenfalls begonnen worden.

<sup>2)</sup> Vergl. Koenigs, diese Berichte, 27, 1506.

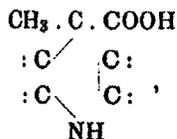
<sup>3)</sup> W. v. Miller u. Rhode, diese Berichte, 27, 1188. Vergl. auch Bayer, Ann. d. Chem. 258, 172; wo gezeigt ist, dass von den 3 stellungsisomeren Hexahydrophthalsäuren nur die Orthosäure ein Anhydrid zu geben vermag.

<sup>4)</sup> Koenigs, diese Berichte, 27, 900.

Unter diesen Formeln hatten wir früher No. 2 bevorzugt und an derselben entwickelt, wie wir die Umwandlung des Cinchonins in Cinchotoxin auffassen. Nach dem Bekanntwerden der von Koenigs<sup>1)</sup> bewirkten Ueberführung des Merochinens in  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -Aethylpyridin ist dieselbe indessen unwahrscheinlich geworden, denn eine Säure von der Constitution:



wie sie sich für das Merochinens aus der Formel No. 2 ableitet, dürfte im Hinblick auf das Verhalten anderer fetten Säuren von entsprechendem Bau beim Erhitzen mit Salzsäure keine Kohlensäure abspalten. Es scheint uns daher der Abbau des Merochinens zu  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -Aethylpyridin besser vereinbar mit einer Säure von der Constitution:



welche in leicht verständlicher Weise auf das Schema 3 zurückleitet.

Wir haben früher Formel 3 übergangen, weil sie uns dem Uebergang des Cinchens in Apocinchen zu widerstreiten schien. Macht man aber die Annahme, dass sich das  $\gamma$ -Methyl bei der Ausbildung des Apocinchens am Aufbau des entstehenden Benzolringes unter Eingliederung beteiligt — ähnlich wie Bredt<sup>2)</sup> dies bei dem Uebergang der Camphersäure in Hexahydro- und Tetrahydrometaxylol thut — so fällt diese Schwierigkeit fort.

Formel 1 erklärt zwar ebenso gut die Abspaltung von Kohlendioxyd aus dem Merochinens, führt aber, soweit wir den Uebergang von Cinchen in Apocinchen zu übersehen vermögen, nicht zu der von Koenigs (diese Berichte 27, 900) für letzteres befürworteten Formel, sondern zu einem isomeren Körper. So lange daher die  $\alpha$ -Stellung für das 2-Carboxyl der Cincholeuponsäure nicht experimentell<sup>3)</sup> nachgewiesen ist, möchten wir an Formel 3 festhalten.

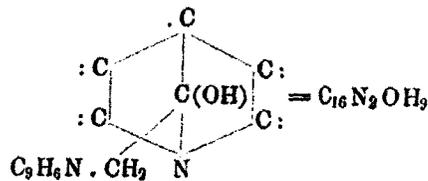
Die aus der Aufspaltung des Cinchonins gezogenen Schlussfolgerungen über die Constitution dieses Körpers erfahren eine wichtige Ergänzung bei Hereinbeziehung des Cinchotenins.

<sup>1)</sup> Koenigs, Diese Berichte 27, 1503, 1504.

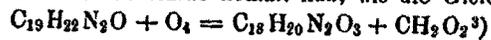
<sup>2)</sup> Bredt, Diese Berichte 26, 3053.

<sup>3)</sup> Skraup, Wiener Monatshefte 9, 325.

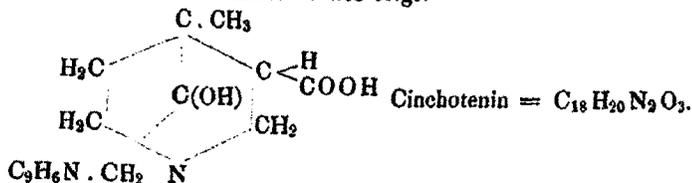
Das Cinchotenin lässt sich, wie wir gefunden haben, ebenso aufspalten wie das Cinchonin. Im Zusammenhang mit der Oxydation des analog gebauten Chitenins zu Cincholeuponsäure und Chininsäure<sup>1)</sup> ergibt sich hieraus, dass es noch denselben Complex enthält wie das Cinchonin. Ausserhalb dieses 16 Kohlenstoffatome zählenden Complexes



können nach der empirischen Formel des Cinchonins ( $C_{19}H_{22}N_2O$ ) nur noch 3 Kohlenstoffatome vorhanden sein, welche durch das Merochinen von Koenigs<sup>2)</sup> in der Weise festgelegt sind, dass das eine als Kern des  $\gamma$ -Methyls und die beiden anderen als Kern einer zweigliedrigen, vom  $\beta$ -Kohlenstoff abzweigenden Seitenkette des Pyridinringes im Cinchonin aufzufassen sind. Die Ausbildung der sauren Eigenschaften des Cinchotenins kommt nun, wie die Gleichung



ohne Weiteres illustriert, dadurch zu Stande, dass das Cinchonin gleichzeitig ein Kohlenstoffatom und 2 Wasserstoffatome verliert und dafür 2 Sauerstoffatome aufnimmt. Wenn nun bei diesem Process der oben formulierte Complex des Cinchonins erhalten bleiben soll, so können die sauren Eigenschaften des Cinchotenins nur in der Entstehung eines Carboxyls<sup>4)</sup> begründet sein, welches auf Kosten der zweigliedrigen  $\beta$ -Seitenkette des Cinchonins entsteht, und das Cinchotenin ist somit zu formuliren wie folgt:



Wie ist nun die Seitenkette des Cinchonins aufzufassen, aus der sich das Carboxyl des Cinchotenins herausbildet?

Skraup hat dieselbe in seinen jüngsten Publicationen<sup>5)</sup> als eine Vinylgruppe bezeichnet, und in der That muss sich diese Ansicht

<sup>1)</sup> Skraup, Wiener Monatshefte 10, 42. Vergl. auch Skraup's ganz jüngst veröffentlichte Oxydation von reinem Cinchotenin zu Cincholeuponsäure, Wiener Monatshefte 16, 175.

<sup>2)</sup> Koenigs, diese Berichte 27, 1502—1504.

<sup>3)</sup> Skraup, Ann. d. Chem. 197, 382.

<sup>4)</sup> Vgl. den directen Beweis von Fortner, Wiener Monatshefte 16, 62.

<sup>5)</sup> Skraup, diese Berichte 28, 12 u. ff. und Wiener Monatshefte 16, 159.

Jedem aufdrängen, der die Entstehung des Cinchotenins und dessen Indifferenz gegen Permanganat im Vergleich zu Cinchonin beachtet.

Dann sollte aber der Regel nach das Dehydrocinchonin von Koenigs eine Acetylenverbindung sein. Von dieser Ansicht ausgehend, haben wir vor mehreren Jahren schon, als wir unsere Speculationen über die Chinaalkaloide begannen, den Versuch gemacht, mit Hilfe der Silber- und Kupferreaction eine Acetylengruppe in diesem Körper nachzuweisen, konnten aber weder mit selbst dargestelltem Material noch mit einer kleinen von Hrn. Koenigs freundlichst überlassenen Probe hierfür charakteristische<sup>1)</sup> Verbindungen erhalten. Dazu kam, dass die von Skraup<sup>2)</sup> ermittelte Constitution des Cincholeupons, welches der genannte Autor als Oxydationsproduct des Cinchonins hingestellt hatte, im Widerspruch zu der Annahme einer Vinylgruppe stand. Wir liessen daher unsere erste Annahme fallen und kamen erst wieder darauf zurück, als Koenigs<sup>3)</sup> den Nachweis erbracht hatte, dass das Cincholeupon garnicht zum Cinchonin gehört, sondern auf das demselben beigemengte Cinchotin zurückzuführen ist. Aber auch erneute Versuche, die sich auf die inzwischen bekannt gewordene Arbeit von Krafft<sup>4)</sup> über die höheren Acetylenhomologen stützten und die quantitative Zusammensetzung der mit alkoholischem Silbernitrat ausfallenden Dehydrocinchoninsilberverbindung zum Gegenstande hatten, führten nicht zum Ziel. Wir hielten es daher für möglich, dass statt der Vinylgruppe im Cinchonin eine leicht aufspaltbare Diagonalkette in der von Merling im Hydrotropidin<sup>5)</sup> befürworteten Art vorhanden sein könnte. Zur Prüfung dieser Annahme bot sich in dem refractometrischen Vergleich von Cinchonin und Cinchotin ein Hilfsmittel dar. Beide Verbindungen sind bezüglich ihrer Kerne vollständig gleich construiert<sup>6)</sup> und unterscheiden sich nur dadurch von einander, dass im Cinchonin statt der Aethylgruppe des Cinchotins eine um 2 Wasserstoffatome ärmere Gruppe vorhanden ist.

<sup>1)</sup> Mit Silberlösung entsteht allerdings eine Silberverbindung als weisser Niederschlag, aber auch die übrigen Chinaalkaloide geben analoge Niederschläge. Vergl. z. B. Stenhouse, Ann. d. Chem. 129, 127 und Skraup, Wiener Monatshefte 2, 612.

<sup>2)</sup> Skraup, Wiener Monatshefte 9, 824.

<sup>3)</sup> Koenigs, diese Berichte 27, 1504.

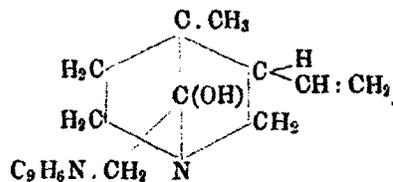
<sup>4)</sup> Krafft und Reuter, diese Berichte 25, 2243.

<sup>5)</sup> Merling, diese Berichte 25, 3125.

<sup>6)</sup> Es folgt dies einerseits aus der von uns bewirkten Aufspaltung des Cinchotins im Sinne der Cinchoninspaltung, andererseits aus dem von Koenigs, diese Berichte 27, 1504, ausgeführten Abbau dieses Körpers zu Cincholeupon und Lepidin.

Nach refractometrischen Gesetzen, wie sie hauptsächlich von Brühl zur Geltung gebracht worden sind, müsste nun die Molecularrefraction des Cinchonins bei Annahme einer Diagonalkette um 2.1 Einheiten<sup>1)</sup> kleiner sein, als die des Cinchotins. Liegt dagegen eine Vinylgruppe vor, so würde die Differenz nur 0.4<sup>2)</sup> Einheiten betragen. Der refractometrische Vergleich wässriger Lösungen der zweifach-salzsäuren Salze des Cinchonins und Cinchotins hat nun in letzterem Sinne entschieden, und ist demnach eine Vinylgruppe im Cinchonin vorhanden. Eine Stütze für diese Ansicht erblicken wir auch in dem refractometrischen Verhalten des Dehydrocinchens, welches seiner Entstehung nach dieselbe Acetylengruppe enthalten muss, wie das Dehydrocinchonin, aber ebensowenig wie dieses Metallverbindungen von zweifellosem Charakter giebt<sup>3)</sup>. Da das Increment einer dreifachen Kohlenstoffbindung nach Brühl<sup>4)</sup> für die Na-Linie um 0.33 Einheiten grösser ist, als das Inkrement einer Doppelbindung, so muss das Dehydrocinchen, welches um zwei Wasserstoffatome ärmer ist wie das Cinchen, eine um 2.1 minus 0.33 = 1.77 kleinere Molecularrefraction haben als letzteres, wenn es, nämlich das Dehydrocinchen eine Acetylengruppe enthalten soll. Das Dehydrocinchen lieferte nun einen um 1.60 Einheiten kleineren Werth als das Cinchen, während bei Entwicklung einer neuen Doppelbindung die Molecularrefraction nur um 0.4 Einheiten hätte kleiner sein dürfen. Es weist dies also in der That auf eine Acetylengruppe im Dehydrocinchen hin, woraus abermals folgt, dass das Cinchonin eine Vinylgruppe enthält.

Als Gesamtergebniss unserer Untersuchungen und Speculationen ergibt sich demnach für das Cinchonin mit der auf S. 1060 angedeuteten Einschränkung die Formel:



<sup>1)</sup> Die Atomrefraction des Wasserstoffs für die Na-Linie nach Conrady = 1.05 gesetzt. Vergl. Traube, phys.-chem. Methoden.

<sup>2)</sup> Das Increment einer Doppelbindung nach Conrady für die Na-Linie = 1.7 angenommen (Traube, loc. cit.).

<sup>3)</sup> Die Silberverbindung entsprach nicht der erwarteten quantitativen Zusammensetzung. Mit alkoholhaltiger ammoniakalischer Kupferchlorürlösung fiel aus der alkoholischen Lösung des Dehydrocinchens zwar ein gelber, reichlich organische Substanz enthaltender, kupferhaltiger Niederschlag aus, die Eigenschaften desselben erschienen uns aber nicht prägnant genug, um denselben mit Sicherheit als eine Acetylenverbindung ansprechen zu können.

<sup>4)</sup> Brühl, diese Berichte 23, 2741.

## Experimentelles.

## Darstellung von krystallisirtem Cinchotoxin, Eigenschaften desselben und Salze.

100 g reines Cinchonin werden mit 200 g 50 proc. Essigsäure und 1200 g Wasser in Lösung gebracht und die Lösung im Schwefelsäurebade am Rückflusskühler 32—34 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach erfolgter Abkühlung wird die klare röthlichbraune Lösung mit Natronlauge übersättigt und das ausfallende schwach bräunliche Oel mit viel Aether ausgeschüttelt. Sollten kleine Mengen des Cinchonins unverändert sein, was meistens der Fall ist, so bleiben dieselben hierbei grösstentheils zurück, gemengt mit einer kleinen Menge dunkler Schmierer.

Die schwach gelb gefärbte ätherische Lösung wird sorgfältig mit Aetzkali getrocknet, der Aether von dem, bei einigem Stehen der Lösung meist noch ausgeschiedenen unveränderten Cinchonin abfiltrirt und sodann abdestillirt. Das Cinchotoxin hinterbleibt hierbei als ein gelbes Oel, das auch nach dem Erkalten ziemlich beweglich bleibt. Die Ausbeute an Rohproduct pflegt nahezu quantitativ zu sein.

Setzt man das Oel unter sorgfältigem Abschluss von Feuchtigkeit anhaltend einer Temperatur unter  $0^{\circ}$  aus, so findet meist schon im Verlauf einer Nacht Krystallisation statt, die, einmal eingeleitet, gewöhnlich die ganze Masse in einen gelblichen Krystallkuchen verwandelt. Hat man schon krystallisirte Substanz, so kann man durch Impfen das Festwerden neuer Portionen flüssiger Base sehr erleichtern, da dann die Krystallisation theilweise schon bei Kellertemperatur erfolgt. Zweckmässig kühlt man nach der Impfung nur bis auf  $0^{\circ}$  ab, indem man die Substanz etwa über Nacht in einen Eisschrank stellt. Die Base erstarrt dann nicht zu einem festen, für die weitere Reinigung unbequemen Krystallkuchen, sondern bildet ein leicht zerdrückbares, öldurchtränktes Krystallmagma, welches nach dem Abgiessen der flüssig gebliebenen Antheile und wiederholtem Waschen mit wenig trockenem Aether sofort als schönes, fast farbloses Krystallpulver gewonnen wird.

Alle diese Operationen müssen rasch ausgeführt werden, da die Luftfeuchtigkeit verschmierend auf die Substanz einwirkt.

Zur weiteren Reinigung wird das Cinchotoxin in der Weise umkrystallisirt, dass man dasselbe in möglichst wenig trockenem Aether unter Druck bei  $40-45^{\circ}$  löst, die noch warme Lösung filtrirt und in einem verkorkten Gefäss erkalten lässt. Nach einigem Stehen findet man es dann als prachtvolle, aus flächenreichen Formen gebildete Krystalldruse vor. Einzeln ausgebildete Krystalle zeigen meist spitz keilförmige Umriss mit gekrümmten Keilflächen und stumpf-2 flächiger Keilbasis; doch haben wir in anderen Fällen auch derbe sehr flächenreiche Prismen beobachtet. Die wegen des Vergleichs mit Cinchonin

nothwendige eingehende krystallographische Untersuchung des Cinchotoxins wird ergeben, ob vielleicht Dimorphie vorliegt.

Die Ausbeute an krystallisirter Substanz beträgt wegen der beträchtlichen Löslichkeit der Base in Aether höchstens  $\frac{1}{3}$  der ursprünglichen Rohbase. Durch Wiederholung des Krystallisationsprocesses mit den aus den Mutterlaugen zurückgewonnenen Antheilen kann man zwar weitere Mengen krystallisirter Base gewinnen, da aber die Ausbeute hieran wegen der Anreicherung der ölig bleibenden Antheile immer geringer wird, so verarbeitet man die Mutterlaugen sammt dem gleich anfänglich abgegossenen öligen Antheil (s. oben) zweckmässig auf Salze (Oxalat, Bitartrat, Chlorzinkdoppelverbindungen), oder auch auf die Nitrosoverbindung. Für die Gewinnung von Derivaten ist überhaupt die Darstellung krystallisirter Substanz meist unnöthig, da der Gehalt der Rohbase an Fremdkörpern unbedeutend ist.

Reines Cinchotoxin schmilzt unter vorheriger Sinterung zwischen  $58-59^{\circ}$  und zeigt ebenso wie die Rohbase die schon früher beschriebenen Gruppenreactionen — Purpurfärbung mit Diazobenzolsulfosäure und Natriumamalgam etc.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{22}N_2O$ .

Procente: C 77.55, H 7.48, N 9.52.  
Gef. » » 77.59, 77.32, » 7.45, 7.37, » 9.72.

Das Cinchotoxin ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, sowie in Aether. In heissem Ligroin und Petroläther löst es sich ebenfalls, aber bei Weitem schwieriger. Beim Abkühlen fällt es hieraus ölig aus, erstarrt aber bei längerem Stehen krystallinisch.

Mit Wasser übergossen verflüssigt es sich — vielleicht unter Hydratbildung — in einiger Zeit zu einem Oel, während ein kleiner Theil in Lösung geht. Setzt man zu einer solchen, deutlich alkalisch reagirenden Lösung eine genügende Menge Alkali, so wird das Gelöste unter milchiger Trübung der Flüssigkeit wieder ausgeschieden. Die Basicität des Cinchotoxins ist so bedeutend, dass es aus Ammonsalzen, namentlich beim Kochen Ammoniak austreibt und in wässriger Lösung Kohlensäure bindet. Leitet man in Wasser, welches die Base suspendirt enthält, anhaltend Kohlensäure, so wird mehr von der Base gelöst als sonst. Beim Kochen dieser Lösung, oder auf Zusatz weniger Tropfen ganz verdünnter Natronlauge oder Sodalösung wird aber ein Theil des Gelösten sofort unter milchiger Trübung der Flüssigkeit wieder ausgeschieden. Eine gewöhnliche wässrige Lösung der Base bleibt unter diesen Bedingungen klar.

Die Salze des Cinchotoxins sind erst seit Ermittlung der zwischen Cinchotoxin und Cinchonin bestehenden Beziehungen wichtiger für uns geworden, aber im Einzelnen noch nicht genügend studirt.

Gut krystallisirbar sind das oxalsaure und das saure weinsaure Salz, schwieriger das Pikrat. Das Erstere haben wir direct nach der

Vorschrift dargestellt, welche Hesse<sup>1)</sup> für das oxalsaure Cinchonin angiebt. Wie dieses ist es in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und durch Umkrystallisiren aus Chloroform oder heissem Wasser zu reinigen. Es bildet ein dichtes Gefäß von Nadelchen und ist — (äusserlich wenigstens) — nicht vom Oxalat des Cinchonins zu unterscheiden.

Das Bitartrat erhält man durch Lösen und Aufkochen der Base mit einer Lösung des gleichen Gewichtes Weinsäure im gleichen Gewicht Wasser. Es krystallisirt bei längerem Stehen der erkalteten Lösung in concentrisch gestellten weissen Nadeln.

Die Salze mit den gewöhnlichen Mineralsäuren können wegen ihrer grossen Wasserlöslichkeit meist nur schwierig krystallisirt erhalten werden. Das 2fach salzsaure Salz, welches zu physiologischen Untersuchungen diente, haben wir dargestellt, indem wir eine Lösung der Base in überschüssiger, concentrirter Salzsäure fast bis zur Trockne verdunsten liessen und die ausgeschiedene, röthlichbraun gefärbte, langnadelige Krystallmasse zur Reinigung solange mit einem Gemisch von 4 Vol. Aceton und 1 Vol. absoluten Alkohol wuschen, bis dieselbe rein weiss geworden war.

Von Doppelsalzen sind verschiedene Chlorzinkdoppelverbindungen gut krystallisirt zu erhalten und wie das Oxalat oder Bitartrat zur Reinigung der Rohbase zu verwerthen. Ferner konnten wir mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid krystallisirende Verbindungen darstellen.

#### Methylierung des krystallisirten Cinchotoxins.

Dieselbe wurde in der früher (diese Berichte 27, 1280) angegebenen Weise durchgeführt und verläuft ganz entsprechend, nur sind die entstehenden Producte viel weniger gefärbt. Um ein von Jodmethylat freies Product zu erhalten, fanden wir es aber besser, die rohe methyilirte Base nicht wie früher in vielfacher Wiederholung aus trockenem Aether umzukrystallisiren, sondern statt des Aethers ein Gemisch von 4 Vol. Aceton und 1 Vol. H<sub>2</sub>O anzuwenden. Das in wässrigem Aceton sehr leicht lösliche Jodmethylat bleibt dann vorzugsweise in den Mutterlaugen, während sich das Methylcinchonin beim allmählichen Wegdunsten des Acetons langsam in grossen klaren Krystallen abscheidet und in der Regel nach 2—3-maligem Umkrystallisiren frei von Jodmethylat ist.

Die Analyse eines auf diese Weise gereinigten, zum Schluss noch aus Aether umkrystallisirten Productes ergab nach dem Trocknen über concentrirter Schwefelsäure folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O.

	Procente: C 77.92,	H 7.79,	N 9.09.
Gef.	» 77.63, 77.48,	» 7.88, 7.74,	» 9.44.

<sup>1)</sup> Hesse, Lieb. Ann. 178, 256.

Die Eigenschaften des Methylcinchotoxins haben wir bereits früher angegeben. Hervorheben wollen wir hier noch einmal seine grosse Uebereinstimmung mit dem Methylcinchonin von Claus und Müller<sup>1)</sup>.

Beide Körper schmelzen — gleichzeitig an demselben Thermometer erhitzt — bei 74—75° unter vorheriger Sinterung. Beide liefern nach der Vorschrift von Claus und Müller<sup>2)</sup> Jodmethylate, welche in langen, weissen, in Warzen concentrisch beisammen stehenden Nadeln krystallisiren und je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 198—201° unter Zersetzung schmelzen. Beide geben mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung<sup>3)</sup> neben einem zweiten, noch nicht analysirten Körper von Hydrazoneigenschaften ein in gleichartigen kleinen gelben Warzen krystallisirendes Hydrazon vom Schmelzpunkt 151.5°. Beide endlich zeigen in ganz gleicher Weise die den Aufspaltungsproducten der Chinaalkaloide charakteristischen Gruppeneigenschaften. (Vgl. den theoretischen Theil).

#### Hydrazon des Cinchotoxins.

Dasselbe wurde analog den früher<sup>4)</sup> beschriebenen Hydrazonen der Alkylcinchonine durch Erwärmen molecularer Mengen von Phenylhydrazin und krystallisirtem Cinchotoxin in verdünnt-essigsaurer Lösung hergestellt. (Auf 1 Theil Cinchotoxin 2 Theile 50procentiger Essigsäure und 12 Theile Wasser). Fast unmittelbar nach dem Vermischen der Componenten tritt die charakteristische Rothfärbung ein, welche die Hydrazonbildung anzeigt. Zur Vollendung der Reaction erwärmt man die Mischung etwa 3 Stunden auf 60—70°, lässt erkalten und giesst das bei längerem Stehen einen fein vertheilten spärlichen rothen Niederschlag ausscheidende Reactionsproduct in verdünnte überschüssige Natronlauge. Unter Farbenwechsel fällt hierbei ein gelber flockiger Niederschlag aus, der beim Umschütteln pulvrig wird. Derselbe wird mit viel Aether aufgenommen, die ätherische Lösung von den zurückbleibenden Schmierern abgegossen und nach dem Waschen mit Wasser mit festem Aetzkali geschüttelt. Sobald der Aether trocken wird, beginnt die Ausscheidung eines gelblichen krystallinischen Pulvers. Man filtrirt dann den Aether rasch vom Aetzkali ab und lässt ihn langsam verdunsten. Man erhält so eine Krystallisation von gelben Wäzchen, welche in zusammenhängender Schicht die Wände des Krystallisationsgefässes fest anhaftend bedecken. Allmählich fällt daneben ein harziges braunes Oel aus. Wenn sich dasselbe stärker vermehrt, giesst man die Mutterlauge ab, wäscht

<sup>1)</sup> Claus und Müller, diese Berichte 13, 2290.

<sup>2)</sup> Claus und Müller l. c.

<sup>3)</sup> W. v. Miller und Rohde, diese Berichte 27, 1187.

<sup>4)</sup> W. v. Miller und Rohde, diese Berichte 27, 1187.

die für sich in Aether schwer löslichen Krystallkrusten mit Aether und krystallisirt sie aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Petroläther um. Nach 1—2tägigem Stehen scheiden sich dann kleine gelbliche Krystallwarzen aus, die sich aus kleinen, concentrisch gestellten Täfelchen zusammensetzen. Der grössere Theil des Productes bleibt aber in Lösung und scheidet sich beim Eindunsten des Lösungsmittels halb harzig, halb krystallisirt ab.

Die mit Aether abgewaschenen, über conc. Schwefelsäure getrockneten Krystalle, die bei  $146^{\circ}$  schmelzen, entsprechen der Zusammensetzung  $C_{25}H_{28}N_4$ , sind also das erwartete Hydrazone des Cinchotoxins.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{28}N_4$ .

Procente: C 78.12, H 7.29, N 14.58.

Gef. .... 78.1, .... 7.4, .... 14.81.

Daneben ist einigen Beobachtungen zufolge in dem ursprünglichen Krystallisat aus der getrockneten ätherischen Lösung anscheinend noch ein zweites Hydrazone vorhanden. Wir werden hierauf später zurückkommen.

#### Nitrosirung des Cinchotoxins.

Dieselbe führt zu 2 Producten:

1. Zu einem in Alkali unlöslichen, beim Erwärmen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure Dämpfe von salpetriger Säure entwickelnden Körper, welcher nach seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten als Nitrosoderivat des Cinchotoxins aufgefasst werden muss, und

2. zu einem in Alkali löslichen, in geringerer Menge entstehenden Product, welches nach Zusammensetzung und Verhalten neben der Nitrosogruppe noch eine Isonitrosogruppe enthalten dürfte.

Zur Gewinnung der beiden Körper wird 1 Theil Base in einer zur Bildung des 2fach sauren Salzes genügenden Menge Salzsäure gelöst, die Lösung mit 25 Theilen Wasser verdünnt und hierzu eine ebenfalls verdünnte Lösung der theoretischen Menge Natriumnitrit hinzugegeben. Nach kurzer Zeit beobachtet man eine Trübung der Flüssigkeit und allmählich schlägt sich ein gelbes Harz nieder, dem sich bisweilen kleine Mengen eines weisslichen Pulvers beimischen. Die Flüssigkeit blieb stets über Nacht stehen, dann wurde sie vom Harz abgegossen und in der nämlichen Weise noch 2—3 mal nitrosirt, so lange als noch Fällungen entstanden.

Uebergiesst man letztere nach dem Abspülen mit Wasser mit Alkohol und schwenkt um, so gehen sie mit brauner Farbe in Lösung; gleichzeitig beobachtet man aber, dass sich, noch bevor Alles gelöst ist, an den Wänden des Gefässes kleine, aus seidenglänzenden Nadelchen bestehende Würzchen ausscheiden. Dieselben werden durch weitere Zugabe von Alkohol sammt dem Uebrigen in Lösung gebracht und die

Lösung der Verdunstung überlassen. Hierbei scheidet sich ein Theil des Gelösten öfters direct krystallisirt aus, bisweilen aber ist die gesammte Ausscheidung zuächst harzig. Im ersteren Falle lässt man die Lösung nicht ganz eindunsten, sondern filtrirt die Mutterlauge ab, sobald sich harzige Bestandtheile dem Krystallisirten beimischen; im anderen Falle dunstet man ganz ein und verrührt die abgeschiedene Masse mit wenig Alkohol, wobei sie unter theilweiser Lösung bald anfängt krystallinisch zu werden. Die Ausscheidung wird nun abfiltrirt, mit wenig Alkohol ausgewaschen und die vereinigten Mutterlaugen und Waschflüssigkeiten wiederum verdunsten gelassen. Man wiederholt dann den ganzen Process so lange, als die Mutterlauge beim Eindunsten noch etwas Krystallinisches absetzt, resp. so lange die Rückstände bei längerem Stehen krystallinisch werden. Man erhält so eine Reihe von Krystallisaten, die vereinigt wurden, während der schliesslich hinterbleibende, dicke, fast schwarze Syrup nicht weiter untersucht wurde.

Die in der beschriebenen Weise gewonnenen krystallinischen Antheile des Reactionsproductes sind meist mehr oder weniger bräunlich gefärbt und stellen ein Gemisch der Nitroso- und Nitroso-Isonitrosoverbindung dar.

Um dieselben zu trennen, wird das Rohproduct fein zerrieben und sodann anhaltend mit einer genügenden Menge verdünnter Natronlauge geschüttelt. Die Isonitrosoverbindung geht hierbei mit gelber bis brauner Farbe in Lösung, während die Nitrosoverbindung als weisses krystallinisches Pulver zurückbleibt. Durch Filtration trennt man dieselbe von der alkalischen Lösung der ersteren, wäscht sie gut mit Wasser aus und krystallisirt sie dann zur weiteren Reinigung aus Aceton um. Aus heissen, concentrirten Lösungen scheidet sie sich stets ölig ab, bereitet man aber eine bei gewöhnlicher Temperatur klar bleibende Lösung und lässt dieselbe dann verdunsten, so erhält man sie in prächtigen klaren Prismen. Die reine Verbindung darf als farblos bezeichnet werden und schmilzt bei  $98^{\circ}$ . Bei der Analyse ergab ein über conc. Schwefelsäure getrocknetes Präparat folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{21}N_3O_2$ .

Procente: C 70.58, H 6.50, N 13.0.

Gef. » » 70.54, 70.57, » 6.59, 6.74, » 13.22.

Die Nitrosoverbindung besitzt noch schwach basische Eigenschaften und löst sich demgemäss in Mineralsäuren. Diese Lösungen werden durch Zusatz von Wasser selbst bei weitgehender Verdünnung nicht getrübt, dagegen wird eine Lösung in 50procentiger Essigsäure beim Verdünnen mit Wasser ölig gefällt.

Erwärmt man eine Lösung der Nitrosoverbindung in 50procentiger Essigsäure mit der berechneten Menge Phenylhydrazin, so tritt sofort

eine Rothfärbung ein und nach einiger Zeit trübt sich die Lösung unter Abscheidung eines schweren dunklen Oeles. Durch Eingiessen der gesamten Flüssigkeit in überschüssige verdünnte Natronlauge erhält man einen gelben, beim Schütteln pulvrig werdenden Niederschlag, der bei wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Aceton dünne, gelbe, schief abgeschnittene, oft concentrisch beisammen stehende Prismen liefert: dieselben schmelzen bei  $149^{\circ}$  und müssen ihrer Zusammensetzung nach als Hydrazon der Nitrosoverbindung aufgefasst werden. Bemerkt muss aber werden, dass beim Erwärmen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure keine Entwicklung von salpetriger Säure beobachtet werden konnte, wie das beim Grundkörper der Fall ist.

Beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  erlitt das Product einen Gewichtsverlust von 12.19 pCt. und wurde glanzlos. Das getrocknete Product ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{27}N_5O$ .

Procente: C 72.64, H 6.53, N 16.95.

Gef. » » 72.77, » 7.02, » 17.18.

Wie die früher beschriebenen Hydrazone bildet dasselbe mit Säuren orangeroth gefärbte Salze; charakteristisch aber ist für die neue Verbindung die grosse Schwerlöslichkeit derselben. Uebergiesst man beispielsweise einige Kryställchen des Hydrazons mit 20 pCt. Salzsäure, so färben sich dieselben sofort tief orangeroth; die Säure selbst bleibt aber zunächst farblos und erst beim Kochen gehen geringe Mengen des Salzes unter Gelbfärbung der Flüssigkeit in Lösung.

Aus der Mutterlauge des bei  $149^{\circ}$  schmelzenden Hydrazons lässt sich noch ein 2. Product isoliren, welches bei  $163^{\circ}$  schmilzt und anscheinend ebenfalls ein Hydrazon ist. Dasselbe entsteht in geringerer Menge wie der vorige Körper und wurde noch nicht analysirt.

Die Nitroso-Isonitrosoverbindung des Cinchotoxins wird durch Fällen ihrer alkalischen Lösung mit Essigsäure als feines, leichtes weisses Pulver erhalten. Zur Reinigung wird sie wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Sie ist in demselben schwer löslich, braucht aber einmal gelöst lange Zeit, bis sie sich wieder abscheidet. Man erhält sie in weissen körnigen Warzen, die aus dicken kleinen Prismen zusammengesetzt sind. Die Mutterlauge derselben setzt bei weiterem Stehen noch weitere erhebliche Portionen davon ab. Das Schmelzen der Verbindung erfolgt bei  $198-199^{\circ}$  unter Zersetzung. Die Lösung in Alkalien ist gelb. Mit concentrirter Bromwasserstoffsäure entwickelt das Product reichlich salpetrige Säure. Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{19}H_{20}N_4O_3$ .

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{20}N_4O_3$ .

Procente: C 64.77, H 5.68, N 15.91.

Gef. » » 64.86, » 5.71, » 16.27.

Darstellung von krystallisirtem Cinchonicin,  
Eigenschaften desselben u. s. w.

50—100 g trockenes Cinchoninbisulfat — gewonnen durch Abdampfen von reinem Cinchonin mit der berechneten Menge Schwefelsäure — wurden in einem starkwandigen Erlenmeyer-Kolben im Schwefelsäurebade bei langsam ansteigender Temperatur so lange erhitzt, bis Verflüssigung zu einer braunen Schmelze eintrat. In grösserem Umfange wurde das Schmelzen bemerkbar, als das Therm. im Bade auf ca. 140° stand und war vollendet als dasselbe 148° zeigte. Die Temperatur wurde nun nicht höher steigen gelassen, sondern auf ca. 145° gehalten. Durch öfteres Probe-Ziehen wurde der Fortschritt der Umwandlung des Cinchoninbisulfates in Cinchonicinbisulfat controlirt. Sobald die in Wasser gelöste Probe beim Uebersättigen mit Alkali rein ölig gefällt wurde, was nach beiläufig 1/2 stündigem Erhitzen der Schmelze auf 145° der Fall war, wurde dieselbe erkaltet gelassen, in Wasser gelöst und die klare röthlich-braune Lösung mit Natronlauge übersättigt. Das ausfallende bräunliche Oel besass ganz das Aussehen und den Geruch des Rohcinchotoxins und wurde genau auf dieselbe Weise wie dieses weiter behandelt (vergl. früher).

Wir gelangten so, wie beim Cinchotoxin, zu schönen Krystallen. Die Ausbildung derselben war aber nicht wie dort und auch nicht immer gleich.

Bei den ersten Darstellungen wurden Drusen aus langen dünnen Prismen erhalten, die nach dem Urtheil des Hrn. Prof. Muthmann verschieden von denen des analog gewonnenen Cinchotoxins waren. Bei weiteren Darstellungen entstanden dagegen Drusen, die sich aus keilförmigen Krystallen zusammensetzten, ähnlich denen, die beim Cinchotoxin öfter beobachtet worden waren (vergl. früher). Auch hier waren indessen Verschiedenheiten bemerkbar, sofern die Krystalle des Cinchonicins, wie man dies namentlich an einzeln ausgebildeten Exemplaren sehen konnte, breiter und kürzer, also anscheinend stumpfwinkliger waren, als die entsprechenden Krystalle des Cinchotoxins.

Die Zusammensetzung des Cinchonicins entspricht der des Cinchotoxins:

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{22}N_2O$ .

Procente: C 77.55, H 7.48, N 9.52.

Gef.        »        » 77.20, » 7.82, » 9.71.

Ebenso ist der Schmelzpunkt des Cinchonicins der nämliche wie der des Cinchotoxins — 58—59° anter vorheriger Sinterung. — Im Verhalten beider Körper zeigt sich eine völlige Gleichheit. Das Hydrazon, das Methylderivat, dessen Hydrazon und Jodmethylat, die Nitrosoverbindung, die Nitrosoisonitrosoverbindung und das Hydrazon der Nitrosoverbindung konnten in ganz gleicher Weise dargestellt werden, so dass die beim Cinchotoxin angegebenen Darstellungs-

methoden dieser Körper wörtlich auch für die Derivate des Cinchonins gelten. Die Schmelzpunkte in beiden Körperreihen sind ebenfalls gleich <sup>1)</sup> und der Charakter der entsprechenden Verbindungen ist so übereinstimmend, dass wir Unterschiede bisher nur hinsichtlich der krystallographischen Ausbildung der Stammsubstanzen und deren Methylderivate beobachtet haben. Vergl. darüber den theoretischen Theil.

#### Spaltung des Cinchotenins und Hydrazone des Spaltungsproductes.

Die Spaltung wurde analog der des Cinchonins, aber nur mit je 25 g Cinchotenin vorgenommen; jedoch haben wir das Spaltungsproduct selbst noch nicht isolirt und uns vorläufig begnügt, dasselbe in Form seines Hydrazone zu fassen und zu charakterisiren.

Für die Darstellung des Hydrazone verwendet man direct die durch Erhitzen des essigsäuren Cinchotenins erhaltene Reactionsflüssigkeit. Dieselbe wird mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt und im Wasserbade auf 60—70° erhitzt. Nach Beendigung der Reaction <sup>2)</sup>, die sich ebenso wie bei den früher dargestellten Hydrazonen durch raschen Eintritt einer tief orangerothern Färbung des Reactionsgemisches anzeigt, wird die durch einen geringen schleimigen Niederschlag getrübe Flüssigkeit mit verdünnter Natronlange versetzt. Hierbei fällt ein dicker, hellgelber Niederschlag aus, der in überschüssiger Natronlange theilweise löslich ist. Man setzt daher nur so viel von letzterer zu, bis die ursprünglich rothe Farbe der Flüssigkeit eben hellgelb geworden ist.

Der ausgeschiedene, schleimige und daher schlecht filtrirbare Niederschlag wird auf einem Faltenfilter gut mit Wasser ausgewaschen, möglichst abtropfen gelassen und sodann, wenn auch noch feucht, mit wenig Aceton in einen Kolben gespült. Dadurch, dass man ihn zunächst nur mit wenig Aceton erwärmt, erreicht man eine Scheidung in einen mit dunkelbrauner Farbe in Lösung gehenden Theil, welcher die Schmierien enthält und einen zurückbleibenden pulverigen Antheil. Letzterer wird nun so lange mit Portionen von je 500 ccm eines Gemisches von 4 Vol. Aceton und 1 Vol. Wasser erwärmt, bis Alles in Lösung gegangen ist. Bei der angewendeten Menge Cinchotenin ist dieser Punkt beim drittmaligen Auskochen mit 500 ccm des wässrigen Acetons erreicht.

Von den 3 Auskochflüssigkeiten, die nur noch gelb gefärbt sind, setzt die erste einen hellgelben krystallinischen Niederschlag und eine

<sup>1)</sup> Das Hydraxon<sup>2)</sup> des Cinchonins hat uns noch nicht in reinem Zustande vorgelegen, über seinen Schmelzpunkt können wir daher noch nichts sagen.

<sup>2)</sup> Wir haben, um eine möglichst vollständige Vereinigung der Componenten zu erzielen, 3—4 Stunden im Wasserbade erhitzt, doch vollzieht sich die Reaction in der Hauptsache in viel kürzerer Zeit.

Krystallisation von langen, in seeigelartigen Warzen sich gruppirenden Nadeln ab. In den beiden letzten Portionen findet sich aber nur noch das erstere Product.

Der Theil des Niederschlages, der zuerst mit dunkelbrauner Farbe in Lösung gegangen ist, liefert beim Erkalten als Hauptbestandtheil das in den seeigelartigen Warzen krystallisirende Product und daneben in kleinerer Menge den obigen hellgelben krystallinischen Körper. Die Mutterlauge enthält hauptsächlich Schmierer und zwar in sehr reichlicher Menge.

Der langnadelige Körper ist das normale Hydrazon des Cinchoteninspaltungsproductes. Um dasselbe rein zu gewinnen, wird es zunächst so gut wie möglich mechanisch von dem anderen Körper getrennt und dann so lange aus einem Gemisch von 4 Vol. Aceton und 1 Vol. Wasser umkrystallisirt, bis es einen einheitlichen Eindruck macht. Man erhält es entweder in Form langer, derber, an der Spitze zerfaserter Spiesse, die an ihrer Ansatzstelle einen rhombischen Umriss haben, oder in Büscheln langer, sehr feiner Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt im Mittel bei  $286^{\circ}$ , je nachdem mehr oder minder rasch erhitzt wird auch etwas höher oder tiefer. Die Schmelzung erfolgt unter Zersetzung. Säuren lösen das Product mit rothgelber Farbe, Alkalien gelb. Die Lösung in letzteren wird durch Kohlendioxyd wieder ausgefällt; das Product verhält sich also in dieser Beziehung ganz wie das Cinchotenin und enthält somit noch dessen Carboxylgruppe. Beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  verliert das Hydrazon erheblich an Gewicht; es konnten indessen, wie dies von Skraup<sup>1)</sup> auch beim Cinchotenin selbst beobachtet worden ist, keine ganz übereinstimmenden Zahlen erhalten werden. In einem Falle fanden wir einen Gewichtsverlust von 13.59 pCt.<sup>2)</sup> in einem anderen Falle einen solchen von 12.24 pCt. Da sich unter Zugrundelegung der Formel  $C_{24}H_{26}N_4O_2 + 3H_2O$  ein Gewichtsverlust von 11.84<sup>0</sup> berechnet, so dürfte das Hydrazon 3 oder 3.5 Moleküle Wasser enthalten.

Die Zusammensetzung des bei  $100^{\circ}$  getrockneten Productes entspricht, wie auch seinen Eigenschaften nach zu erwarten war, der Zusammensetzung  $C_{24}H_{26}N_4O_2$ .

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{26}N_4O_2$ .

Procente: C 71.64, H 6.47, N 13.93.

Gef. » » 71.49, 71.91, » 6.43, 6.8, » 14.15.

Das zweite, als hellgelbes krystallinisches Pulver sich abscheidende Product schmilzt bei  $196^{\circ}$ . Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von 4 Vol. Alkohol und 1 Vol. Wasser kann es in rhombischen Täfelchen erhalten werden, die oft zu mehreren durcheinander ge-

<sup>1)</sup> Skraup. Ann. d. Chem. 197, 379.

<sup>2)</sup> Es kamen jedesmal frisch dargestellte, durch Abpressen getrocknete Präparate zur Verwendung.

wachsen sind; ein grosser Theil des Productes wird aber beim Kochen mit Alkohol verändert. In Natronlauge ist es nach dem ersten Eindruck unlöslich; es geht aber in Lösung, wenn man die Natronlauge stark mit Wasser verdünnt. Kohlendioxyd fällt aus dieser Lösung einen Niederschlag, jedoch anscheinend nicht das reine ursprüngliche Product.

Die Analyse des bei 196° schmelzenden Körpers hat zu Zahlen geführt, die wir bisher nicht zu deuten vermochten. Es scheint uns aber, dass Beziehungen zu dem bei 286° schmelzenden Hydrazon bestehen. Seinen allgemeinen Eigenschaften nach müssen wir es ebenfalls für ein Hydrazon halten.

#### Silberverbindungen des Dehydrocinchonins und Dehydrocinchens.

Es geben zwar alle Chinaalkaloide mit Silbernitrat Niederschläge<sup>1)</sup>, indessen war doch möglich, dass die quantitative Zusammensetzung der mit Dehydrocinchonin und Dehydrocinchen gebildeten Silberverbindungen diese Producte als Acetylenverbindungen würde erkennen lassen.

Zur Darstellung derselben verfahren wir nach der Vorschrift, welche Krafft und Reuter<sup>2)</sup> für die Silberverbindungen der höheren Acetylenhomologen angeben. Denselben kommt die allgemeine Zusammensetzung  $R \cdot C : C \cdot Ag + AgNO_3$  zu. Eventuell nach dieser Vorschrift entstehende Acetylen Silberverbindungen des Dehydrocinchonins und Dehydrocinchens hätten demnach die Zusammensetzung  $C_{19}H_{19}AgN_2O + NO_3Ag$  resp.  $C_{19}H_{17}AgN_2 + NO_3Ag$  haben können, welche erfordert

Ag = 37.9 für Dehydrocinchoninsilber,

Ag = 39.20 für Dehydrocinchensilber.

Die durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Basen mit alkoholischem Silbernitrat erhaltenen weissen amorphen Niederschläge, welche wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit nur mit wenig Alkohol ausgewaschen werden durften, andere Reinigungsoperationen, wie Krystallisationsversuche u. s. w., aber nicht vertrugen, ergaben nun durchweg einige Procente weniger Silber als die obigen Formeln erfordern, nämlich die Silberverbindung des Dehydrocinchonins:

I. 35.4 pCt. Ag, II. 35.5 pCt. Ag, III. 35.8 pCt. Ag<sup>3)</sup>,

und die des Dehydrocinchens:

I. 36.52 pCt. Ag, II. 36.61 pCt. Ag.

<sup>1)</sup> Vergl. Skraup, Wiener Monatshefte 2, 612 und Stenhouse, Ann. d. Chem. 129, 127.

<sup>2)</sup> Krafft und Reuter, diese Berichte 25, 2243.

<sup>3)</sup> I. war im Vacuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur, II. im Vacuumexsiccator bei 50° und III. im Trockenschrank getrocknet worden.

Ebensowenig stimmt dieser Silbergehalt auf irgend eine andere Formel. Es scheint demnach, dass die erhaltenen Verbindungen überhaupt keine einheitlichen Producte sind, oder schon durch das Auswaschen mit Alkohol in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung geändert werden.

**Refractometrischer Vergleich wässriger Lösungen von saurem salzsaurem Cinchonin- und Cinchotin.**

Die Darstellung der benötigten, in der Literatur schon beschriebenen<sup>1)</sup>, wasserfrei krystallisirenden und sehr wasserlöslichen Bichlorhydrate geschah in der Weise, dass die Lösungen der reinen Basen in überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft wurden, worauf die ausgeschiedenen Krystallite bis zum Verschwinden des Salzsäuregeruches auf Thontellern getrocknet und durch Lösen in Alkohol und Concentration dieser Lösungen durch Verdunstung umkrystallisirt wurden. Chlorbestimmungen mit den sorgfältig bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator getrockneten Substanzen ergaben:

Für Cinchoninbichlorhydrat:	Ber. Procente:	Cl	19.34.
	Gef.	»	» 19.04.
Für Cinchotinbichlorhydrat:	Ber.	»	» 19.24.
	Gef.	»	» 19.17.

Die Molecularrefraction des Cinchonin- und Cinchotinbichlorhydrates wurde unter Zugrundelegung der Formel

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{100}{d} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{p}{d_1} + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{100 - p}{d_2}$$

berechnet, wo

- p den Procentgehalt der Lösung,  
 n und d Brechungsindex bezw. Dichte der Lösung,  
 n<sub>1</sub> und d<sub>1</sub> die entsprechenden Werthe für die gelöste Substanz und  
 n<sub>2</sub> und d<sub>2</sub> diejenigen für das Lösungsmittel bedeuten<sup>2)</sup>).

Die Molecularrefraction ist nach dieser Gleichung =

$$M \cdot \frac{\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{100}{d} - \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{100 - p}{d_2}}{p}$$

wo M das Moleculargewicht bedeutet. Es ist also zu bestimmen:

1. der Procentgehalt der Lösungen von Cinchonin- und Cinchotinbichlorhydrat,
2. deren Dichte und Brechungsindex,
3. der Brechungsindex des Wassers.

<sup>1)</sup> Vergl. Liebig's Handwörterbuch, 2. Bd., 3. Abth., S. 42 und Frost und Böhringer, diese Berichte 14, 437.

<sup>2)</sup> Traube, phys.-chem. Methoden, S. 171.

Die von uns erhaltenen Daten sind folgende:

A) für die Cinchotinlösungen:

Procentgehalt:

a) 31.19 pCt.    b) 26.81 pCt.    c) 14.32 pCt.

Dichte ( $d_{40}^{17}$ )<sup>1)</sup>:

a) 1.0792.    b) 1.0672.    c) 1.0342.

Brechungsindex<sup>2)</sup>, Temperatur 18°:

a) 1.41203    b) 1.40025    c) 1.36794

(Winkel = 51° 38'). (Winkel = 53° 36'). (Winkel = 59° 10').

B) für die Cinchoninlösungen:

Procentgehalt:

a) 31.58 pCt.    b) 24.59 pCt.    c) 15.21 pCt.

Dichte:

a) 1.08406 ( $d_{40}^{16}$ ).    b) 1.0655 ( $d_{40}^{16}$ ).    c) 1.0393 ( $d_{40}^{16}$ ).

Brechungsindex:

a) 1.41484 Temp. 18°    b) 1.3959 Temp. 16°    c) 1.3712 Temp. 16°

(Winkel = 51° 10'). (Winkel = 54° 20'). (Winkel = 53° 35').

Der Brechungsindex des Wassers wurde bei 16—16.5° zu 1.33354 (Winkel 65° 40') bestimmt; bei 17.5—18° zu 1.33346 (Winkel 65° 41').

Hieraus ergeben sich für die Molecularrefractionen

A) des Cinchotinbichlorhydrates die Werthe:

a) 105.12    b) 105.35    c) 106.04

oder im Mittel 105.5;

B) des Cinchoninbichlorhydrates:

a) 104.6    b) 104.62    c) 105.2

oder im Mittel 104.81.

Die Molecularrefraction des Cinchonins ergibt sich also hiernach im Mittel um 0.69 Einheiten kleiner als die des Cinchotins, was genügend mit der eine Differenz von 0.4 Einheiten erfordernden Ansicht übereinstimmt, dass das Cinchonin statt der Aethylgruppe des Cinchotins eine Vinylgruppe enthält. (Vergl. darüber im Einzelnen den theoretischen Theil.)

Refractometrischer Vergleich alkoholischer Lösungen von Cinchen und Dehydrocinchen.

Daten für die Berechnung:

A) von Cinchen:

Procentgehalt der Lösung: 26.79 pCt.,

Dichte der Lösung: 0.8732 ( $d_{40}^{14}$ ).

Brechungsindex: 1.42208 (Winkel 49° 58'), Temperatur 18°.

<sup>1)</sup> Siehe Traube, phys.-chem. Methoden, S. 12.

<sup>2)</sup> Zur Bestimmung der Brechungswinkel diente ein Pulfrich'sches Refractometer.

Dichte des Alkohols: 0.7986 ( $d^{14^{\circ}}/4^{\circ}$ ).

Brechungsindex des Alkohols: 1.36329 (Winkel  $60^{\circ}$ ), Temperatur  $17^{\circ}$ ;

B) von Dehydrocinchen:

Procentgehalt der Lösung: 30.64 pCt.,

Dichte: 0.8888 ( $d^{14^{\circ}}/4^{\circ}$ ).

Brechungsindex: 1.43196 (Winkel  $48^{\circ} 20'$ ), Temperatur  $18^{\circ}$ .

Aus diesen Daten ergibt sich für das Cinchen eine Molecularrefraction von 89.7 und für das Dehydrocinchen von 88.1 <sup>1)</sup>. Beim Cinchen ist dieselbe also um 1.6 Einheiten grösser als beim Dehydrocinchen. Es stimmt dies befriedigend mit der Ansicht überein, dass beide Körper im Verhältniss von Vinyl- und Acetylenverbindung zu einander stehen, wofür sich nach den Entwicklungen im theoretischen Theil eine Differenz der Molecularrefractionen von 1.77 Einheiten ableitet. Hrn. Rampini, der mehrere schwierige Präparate, wie Cincholeuponsäure, Dehydrocinchen, Cinchotenin etc., für uns darstellte und uns auch sonst mehrfach mit grossem Geschick unterstützte, sagen wir unseren besten Dank. Deagleichen Hrn. Dr. Münch, der eine grössere Zahl von Analysen für uns ausführte.

217. A. Angeli und E. Rimini: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf einige Oxime der Campher- (Camphan-) reihe.

(Eingegangen am 2. Mai.)

Aus den interessanten Arbeiten von Claisen und Stock und von Claisen und Manasse ist bekannt, dass einige Isonitrosoverbindungen bei der Einwirkung von salpetriger Säure unter Abspaltung der Oximgruppe sich in Ketone verwandeln. Bei der Untersuchung des Verhaltens einiger Oxime der Camphangruppe gegen salpetrige Säure haben wir nun gefunden, dass die Reaction einen anderen Verlauf nimmt und Körper entstehen, welche zwei Stickstoffatome enthalten.

<sup>1)</sup> Die Werthe für die Molecularrefractionen sind etwas zu niedrig, weil die Brechungswinkel der Lösungen und des Alkohols bei etwas höherer Temperatur bestimmt wurden als die dichten. Ferner hätte der Procentgehalt beider Lösungen möglichst gleich genommen werden sollen. Der Einfluss, welchen diese Ungenauigkeiten auf die Differenz der Molecularrefractionen ausüben, ist aber so klein, dass dadurch unsere Schlussfolgerungen nicht alterirt werden.

Wenn man Camphennoxim<sup>1)</sup>



oder Campheroxim



in Eisessiglösung mit concentrirter Natriumnitritlösung behandelt, nimmt die Flüssigkeit unter Erwärmung eine braungelbe Färbung an; zur Vollendung der Umsetzung erwärmt man einen Augenblick auf dem Wasserbade und alsbald scheiden sich aus dem Reaktionsgemisch violette Öeltropfen ab, die sich langsam entfärben. Durch Wasserzusatz erstarren dieselben zu einer prachtvollen Krystallmasse, die sich aus Alkohol reinigen lässt.

Die aus Camphennoxim erhaltene Verbindung schmilzt bei 47° und hat die Formel



aus Campheroxim entsteht eine bei 43° schmelzende Substanz von der Zusammensetzung

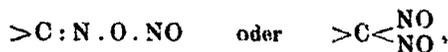


Die neuen Verbindungen sind in Säuren und Alkalien unlöslich und geben nicht die Liebermann'sche Reaction. Durch concentrirte Schwefelsäure werden sie unter Gasentwicklung zersetzt.

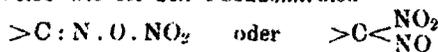
Ihre Constitution wird wahrscheinlich durch die folgenden Formeln auszudrücken sein:



Dabei bleibt aber noch zu entscheiden, wie die Structur der Gruppe  $>C(NO)_2$  gedeutet werden soll. Es sind auch hier die zwei Möglichkeiten



in ähnlicher Weise wie bei den Pseudonitrolen



in Betracht zu ziehen.

Auch das Mentonoxim scheint ein ähnliches Verhalten gegen salpetrige Säure zu bekunden; die entstehende neue Verbindung bildet mit Schwefelsäure wahrscheinlich unter Stickoxydulentwicklung das Menton zurück.

Wir können vor der Hand nicht aussagen, ob die hier beschriebene Reaction einer ausgedehnten Anwendung fähig ist; jedenfalls wird sie sich in einigen Fällen zur besseren Charakteristik der Isonitrosoverbindungen verwenden lassen.

Bologna, April 1895.

<sup>1)</sup> Angeli, Gazzetta chimica 24, 47.

## 218. Ferd. Tiemann: Ueber Campher.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

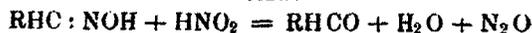
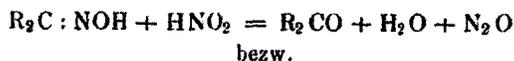
(Eingegangen am 2. Mai.)

Um ein Urtheil über etwaige Beziehungen der von mir bearbeiteten organischen Riechstoffe zum Campher zu gewinnen, habe ich seit einer Reihe von Jahren auch diese Verbindung in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Ich bin damit beschäftigt, die Ergebnisse der inzwischen abgeschlossenen Versuchsreihen zusammenzustellen und gedenke, die auf dem Gebiete der Campherchemie ermittelten neuen Thatsachen im Verlauf der nächsten Monate in einer Abhandlung im Zusammenhang zu erörtern. Der Umstand, dass die bei der Bearbeitung des Camphers von mir eingeschlagenen Richtungen neuerdings (siehe die vorstehende Mittheilung von A. Angeli und E. Rimini und A. Béhal, Compt. rend. 119, 799 und 858) einige Male von anderen Forschern gestreift worden sind, veranlasst mich indessen, über diejenigen von mir studirten Campherderivate, welche dabei in Betracht kommen, schon heute kurz zu berichten.

Der Campher giebt unter geeigneten Bedingungen mit Hydroxylamin, *p*-Bromphenylhydrazin, Semicarbazid u. s. f. schön krystallisirende, stickstoffhaltige Ketoncondensationsproducte. Nur die im ersten Falle entstehende Verbindung, das Campheroxim, ist bislang eingehend untersucht worden, und gerade sie zeigt als Ketoxim ein sehr merkwürdiges Verhalten, insofern sie bereits unter der Einwirkung gelinde wassereutziehender Mittel Wasser abspaltet und ebenso leicht wie die sogenannten Synaldoxime in ein Nitril (Campholensäurenitril) übergeht. Um den sicheren Nachweis zu erbringen, dass bei der Bildung des Campheroxims nur der Sauerstoff des Camphers durch die Oximgruppe ersetzt wird und anderweitige Umlagerungen nicht stattfinden, habe ich es für angezeigt gehalten, den Campher aus dem Campheroxim zu regeneriren.

## Einwirkung von salpetriger Säure auf Campheroxim.

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass salpetrige Säure auf organische Verbindungen, welche die Oximgruppe enthalten, im Sinne der Gleichungen:



einwirkt. Ich habe die gut krystallisirenden Aldoxime der aromatischen Oxyaldehyde vor Jahren vielfach zum Zweck der Reinigung dieser Körper dargestellt und die Aldoxime mit Hilfe der obigen Reaction in die Oxyaldehyde zurückverwandelt; ich habe auf gleichem Wege Amidoxime in Säureamide übergeführt u. s. f.

Aus dem Campheroxim lässt sich mittels dieser Methode der Campher nicht ohne Weiteres zurückerhalten. Man stösst vielmehr auf eigenartige Zwischenproducte, wenn man das Campheroxim der Einwirkung der salpetrigen Säure unterwirft. Diese lassen sich am besten auf folgendem Wege isoliren:

Man löst das Campheroxim in Aether, schichtet im Scheidetrichter diese Lösung über eine concentrirte wässrige Lösung von überschüssigem Natriumnitrit, fügt durch ein Trichterrohr eine zur Zersetzung dieses Salzes nicht ganz genügende Menge Schwefelsäure hinzu, schüttelt um, damit die in Freiheit gesetzte salpetrige Säure vom Aether aufgenommen wird, trennt alsdann die wässrige Salzlösung sofort ab und giesst die Aetherlösung durch ein trocknes Filter. Diese färbt sich nach kurzer Zeit blaviolett, und etwas später tief dunkelroth, indem eine heftige Reaction eintritt, bei welcher der Aether zuweilen bis zum Sieden erhitzt wird. Allmählich entfärbt sich die Aetherlösung, und gleichzeitig scheiden sich am Boden des Gefässes reichliche Mengen eines weissen Salzes ab. Dieses besteht aus reinem salpetersaurem Campherimin,  $C_{10}H_{16}NH, HNO_3$ , welches bei  $156^\circ$  unter Zersetzung schmilzt und von Alkohol und Wasser leicht aufgenommen wird. Ammoniak fällt aus der wässrigen Lösung das freie Campherimin,  $C_{10}H_{16}NH$ , als weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher über  $90^\circ$  schmilzt und sich beim Liegen an feuchter Luft unter Ammoniakentwicklung allmählich zersetzt. Je nachdem diese Zersetzung mehr oder weniger weit fortschreitet, entstehen dabei Producte verschiedener Zusammensetzung, deren Beschreibung ich der ausführlichen Mittheilung vorbehalte. Die freie Base ist aber beständig genug, um sie durch Auflösen in anderen Säuren in die verschiedensten Salze überzuführen, welche meist durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Aus der Lösung dieser Salze ist unter geeigneten Bedingungen unschwer Campher zurückzugewinnen. Sehr einfach kann dies geschehen, indem man Campheriminnitrat mit wässrigem Natriumbisulfid erhitzt. Unter der Einwirkung von Jodmethyl geht Campherimin leicht in Methylcampheriminjodhydrat,  $C_{10}H_{16}NCH_3, HI$ , über. Bei der Digestion von Campheriminchlorhydrat mit salzsaurem Hydroxylamin wird Campheroxim zurückgebildet.

Aus den vorstehenden Erläuterungen erhellt, dass unter den angegebenen Bedingungen das bei dem Zusammentreffen von salpetriger Säure und Campheroxim entstehende und, wie es scheint, nicht fassbare salpetrigsaure Campheroxim,  $C_{10}H_{16}NOH, HNO_2$ , sich alsbald zu Campheriminnitrat,  $C_{10}H_{16}NH, HNO_3$ , umsetzt. Dieses Salz ist aber keineswegs das einzige Product der Einwirkung von salpetriger Säure auf das in Aether gelöste Campheroxim. Wenn man den vom ausgeschiedenen Salz abfiltrirten Aether verdunstet, so bleibt eine schön krystallisirende, bei  $43^\circ$  schmelzende, nach der Formel  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  zusammengesetzte, in Wasser unlösliche, in Alkohol

und Aether leicht lösliche Verbindung zurück, welche, wie ersichtlich die Elemente des Wassers weniger als Campheriminnitrat in Molekül enthält, aus anfänglich gebildetem Campheriminnitrat durch Wasserabspaltung entstanden und daher von mir zunächst als Camphernitrimin,  $C_{10}H_{16}N \cdot NO_2$ , angesprochen worden ist. Dieser Verbindung sind auch A. Angeli und E. Rimini begegnet, als sie in Eisessiglösung, also in Anwesenheit eines Wasser entziehenden Mittels, Natriumnitrit, bezw. salpetrige Säure auf Campheroxim haben einwirken lassen. Die Substanz wird von wässriger Alkalilauge, wie die genannten Autoren angeben, zwar nicht aufgenommen, ihre Indifferenz gegen Alkalihydrat ist aber eine nur scheinbare, sie geht sofort in ein schön krystallisirendes Kaliumsalz über, wenn man sie mit alkoholischem Kaliumhydrat behandelt und der Lösung etwas Aether hinzufügt. Das so bereitete Kaliumsalz löst sich unverändert in kaltem Wasser, die Lösung trübt sich jedoch beim Erwärmen, indem das Kaliumsalz schon unter diesen Bedingungen zu Kaliumhydrat und der freien Verbindung  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  dissociirt wird. Das trockene Kaliumsalz explodirt äusserst heftig beim Erhitzen und zeigt mithin auch in dieser Beziehung das Verhalten von Nitraminkaliumverbindungen. Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes wird durch Kaliumpermananganat bei gewöhnlicher Temperatur glatt zu Camphersäure oxydirt.

Die Zusammensetzung der Kaliumverbindung entspricht mithin der Formel  $C_8H_{14} < \begin{matrix} CH \\ \cdot \\ C \cdot NK_2NO_2 \end{matrix}$ .

Der freien Verbindung  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  sollte demnach die Formel  $C_8H_{14} < \begin{matrix} CH \\ \cdot \\ C \cdot NH \cdot NO_2 \end{matrix}$  zukommen.

Mit dieser Formel stimmen in der That die bei der refractometrischen Bestimmung derselben erhaltenen Werthe überein, welche die Anwesenheit einer doppelten Bindung im Molekül derselben anzeigen. Ich nenne daher die Verbindung  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  Camphenylnitramin. Bei dem Erhitzen mit wässriger Jodwasserstoffsäure wird dieses direct zu Campher zersetzt, bei dem Erhitzen mit wässrigem Ammoniak entsteht daraus unter Austausch der Nitrogruppe gegen Wasserstoff Campherimin.

In Gemeinschaft mit Hrn. F. Mahla habe ich seit längerer Zeit die im Vorstehenden kurz skizzirte Reaction weiter studirt und sie namentlich auf die Oxime anderer Ketone und auch von Aldehyden angewandt. Dabei hat sich gezeigt, dass sie keineswegs immer so glatt und in demselben Sinne wie beim Campher verläuft. Gleichwohl kann man die erhältlichen Zwischenproducte zuweilen mit Vortheil verwenden; ein aus dem Isonitrosocampher erhaltenes, durch Alkalilauge zersetzbares Zwischenproduct kann man z. B. benutzen, um Isonitrosocampher quantitativ in Campherechinon über-

zuföhren. Hr. F. Mahla und ich werden die Einzelheiten der von uns angestellten Versuche später in dieser Zeitschrift mittheilen.

#### Verbindungen der Campholengruppe.

Campheroxim löst sich in Alkalilauge und Salzsäure. Man kann diese Lösungen lange Zeit kochen, ohne dass das Campheroxim Veränderung erleidet. Anders aber verhält sich das Campheroxim, wenn man es mit Schwefelsäure, Jodwasserstoffsäure oder anderen Wasser entziehenden Mitteln behandelt; es wird dabei unter Wasserabspaltung zunächst immer in das bekannte, um 225° siedende Campholensäurenitril umgewandelt. Dieses geht bei langem Kochen mit alkoholischer Kalilauge in das bei 130° schmelzende bekannte Amid der Campholensäure,  $C_{10}H_{17}NO$ , über, welches bei weiterem Verseifen mit Kalilauge die bekannte, im reinen Zustande unter gewöhnlichem Druck bei 251—255° und unter 10 mm-Druck bei 142—144° siedende ölige Campholensäure liefert. Man kann diese Umwandlungen beschleunigen, indem man Campholennitril mit Kaliumhydrat schmilzt, wobei es in kürzester Zeit in das bei 130° schmelzende Amid übergeführt wird. Campheroxim, Campholennitril, Campholenamid und Campholensäure sind im reinen Zustande optisch activ, Campheroxim und Campholenamid aus *d*-Campher drehen die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach links, Nitril und Säure zeigen Rechtsdrehung.

Ein durchaus abweichendes Verhalten zeigt Campholennitril, wenn man es nicht mit Alkalien, sondern mit Säuren, z. B. stark concentrirter Schwefelsäure oder Jodwasserstoffsäure verseift. Beim Verdünnen der genügend lange erhitzten Reactionsgemische mit Wasser erfolgt in diesen Fällen keine Ausscheidung, und Aether entzieht der sauren Lösung keine oder nur unerhebliche Mengen von sauer oder neutral reagirenden Producten. Alkalilauge scheidet dagegen aus den sauren Lösungen eine, dem aus Nitrosocampher erhältlichen Amidocampher sehr ähnliche Base von widerlichem Geruch ab, welche im reinen Zustande unter gewöhnlichem Druck nahezu unzersetzt bei 254—256°, unter 65 mm Druck um 152° siedet und bei dem Aufbewahren in geschlossenen Gefässen, d. h. also auch bei sorgfältiger Fernhaltung von Kohlensäure, zu einer um 39° schmelzenden Krystallmasse erstarrt.

Die Base ist nach der Formel  $C_{10}H_{17}NO$  zusammengesetzt. Sie ist primär, zwei am Stickstoff haftende Wasserstoffatome sind darin leicht durch Methyle zu ersetzen, und die so gebildete dimethylirte Base addirt Jodmethyl unter Bildung eines Trimethylammoniumjodids. Ihrem refractometrischen Verhalten nach ist die Base als eine gesättigte Verbindung anzusprechen. Es kommt ihr mithin die Formel  $C_{10}H_{15}O.NH_2$  zu. Ich bezeichne sie demgemäss als Isoamidocampher. Die gegen alkalische Agentien ungemein beständige Base wird in saurer Lösung leicht verändert, ist indessen auch gegen

Säuren beständig genug, um bei vorsichtigem Manipuliren die Darstellung gut krystallisirender Salze zu gestatten.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigen wässrige Lösungen dieser Salze, wenn man sie erhitzt oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt. Die Lösung des salzsauren Isoamidoamphers trübt sich plötzlich beim Erhitzen. Lässt man die Flüssigkeit erkalten, so krystallisirt eine im reinen Zustande bei  $86^{\circ}$  schmelzende Substanz von der Formel  $C_{10}H_{17}NO$  aus, welche durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge in eine schön krystallisirende, rein bei  $52^{\circ}$  schmelzende und bei  $245^{\circ}$  siedende Campholensäure übergeführt wird. Die bei  $86^{\circ}$  schmelzende Verbindung von der Formel  $C_{10}H_{17}NO$  entsteht auch, wenn man das Ammoniak Salz der bei  $52^{\circ}$  schmelzenden Campholensäure im geschlossenen Rohre auf eine höhere Temperatur erhitzt, und ist demnach das dieser Säure entsprechende Amid.

Um die isomeren Campholensäuren zu unterscheiden, bezeichne ich die längst bekannte, ölige Campholensäure als  $\alpha$ -Campholensäure und das zugehörige bei  $130^{\circ}$  schmelzende Amid als  $\alpha$ -Campholensäureamid, die feste bei  $52^{\circ}$  schmelzende Campholensäure als  $\beta$ -Campholensäure und das zugehörige bei  $86^{\circ}$  schmelzende Amid als  $\beta$ -Campholensäureamid.

Auf das bei  $86^{\circ}$  schmelzende Campholenamid und die demselben entsprechende, bei  $52^{\circ}$  schmelzende, feste Campholensäure ist neuerdings auch A. Béhal<sup>1)</sup> gestossen, als er das durch Einwirkung von Chloracetyl auf Campheroxim erhaltene Campholennitril, während 25 Minuten mit alkoholischer Kalilauge erhitzte. Aus dem Reactionsgemisch schied sich, wie Béhal berichtet, nach dem Verjagen des Alkohols und des unangegriffenen Nitrils mittelst Wasserdampf das bei  $86^{\circ}$  schmelzende  $\beta$ -Campholenamid ab, welches zu der festen  $\beta$ -Campholensäure verseift wurde.

Reines  $\alpha$ -Campholennitril lässt sich am leichtesten gewinnen, indem man aus dem Campheroxim Wasser durch kurzes Erhitzen mit verdünnter ca. 20procentiger Schwefelsäure absplattet, (während  $\beta$ -Nitril entsteht, wenn man die Wasserabsplattung aus dem Campheroxim durch längeres Erhitzen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure bewirkt. Es siedet das reine  $\alpha$ -Nitril bei  $225^{\circ}$  und das reine  $\beta$ -Nitril um  $217^{\circ}$ . Beide Nitrile, und besonders das  $\beta$ -Nitril, zeigen, anscheinend in Folge geringer Polymerisation, leicht einen etwas höheren und daher gewöhnlich einen nicht sehr scharfen Siedepunkt.

Aus meinen Versuchen ergibt sich, dass Béhal ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitril verarbeitet hat, welches bei längerer Einwirkung von Chloracetyl auf Campheroxim entsteht. Er hat durch kurzes Erhitzen dieses Gemisches mit alkoholischer Kalilauge nur das  $\beta$ -Amid erhalten,

<sup>1)</sup> Compt. rend. 119, 799.

weil das  $\beta$ -Nitril sich leichter als das  $\alpha$ -Nitril verseifen lässt. Die Campholensäurenitrile vereinigen sich mit Jodwasserstoffsäure zu lösen, krystallisierten Verbindungen, welche schon durch Wasser und noch leichter durch Alkalilauge unter Rückbildung von Campholennitril zer-  
setzt werden. Dass Béhal ein Gemisch der beiden isomeren Nitrile in den Händen gehabt hat, geht auch daraus hervor, dass das aus einer festen Jodwasserstoffverbindung regenerierte Nitril bei dem Verseifen ein Campholenamid geliefert hat, dessen bei  $92^{\circ}$  beobachteter Schmelzpunkt zwischen dem des  $\alpha$ -Amids bei  $130^{\circ}$  und des  $\beta$ -Amids bei  $86^{\circ}$  liegt.

Die bislang erhaltenen Verbindungen der  $\beta$ -Campholenreihe haben sich optisch als inactiv erwiesen.

Der Isoamidocampher liefert, wenn man die wässrige Lösung seines Chlorhydrats erhitzt, wie beschrieben, das  $\beta$ -Campholensäureamid. Wenn man dagegen die betreffende Lösung mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt, so scheidet sich daraus allmählich ein stickstoffreies, nahezu farbloses Oel ab, welches aus dem nach der Formel  $C_{10}H_{18}O_2$  zusammengesetzten Lacton der Oxydihydrocampholensäure  $C_{10}H_{18}O_3$  besteht. In das nämliche Lacton werden die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure umgewandelt, wenn man sie mit Jodwasserstoffsäure oder anderen starken Säuren erhitzt. Ein Bromderivat dieses Lactons entsteht unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung, wenn man die Auflösung der  $\beta$ -Campholensäure in Chloroform mit Brom versetzt. Dihydrocampholenolacton ist in Wasser und Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht löslich, wird bei kurzem Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat nicht angegriffen und kann von beigemengter  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Campholensäure leicht getrennt werden, indem man das rohe Lacton in Aether löst und aus dieser Lösung die freien Campholensäuren durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak, welches das Lacton nicht angreift, in Form ihrer gut krystallisierenden Ammoniaksalze fällt.

Aus dem Dihydrocampholenolacton ist die zugehörige Oxydihydrocampholensäure,  $C_{10}H_{18}O_3$ , unschwer zu erhalten, indem man das Lacton in heisser Alkalilauge löst, die Lösung erkalten lässt, filtrirt und das klare Filtrat vorsichtig mit Schwefelsäure neutralisirt. Die Oxydihydrocampholensäure scheidet sich dabei in glänzend weissen Nadeln aus, welche rein bei  $105^{\circ}$  schmelzen, in Wasser schwer und in Alkohol wie Aether leicht löslich sind <sup>1)</sup>. Die Oxy-

<sup>1)</sup> Die Schmelzpunkte und auch die Siedepunkte der der Campholengruppe angehörigen Körper werden bereits durch geringe Verunreinigungen stark beeinflusst und gewöhnlich erniedrigt. Aus diesem Grunde wird der Schmelzpunkt des  $\alpha$ -Campholenamids zunächst gewöhnlich bei  $128^{\circ}$ , der des  $\beta$ -Campholenamids bei  $81-83^{\circ}$ , der der  $\beta$ -Campholensäure bei  $50^{\circ}$  und der der Oxydihydrocampholensäure um  $100^{\circ}$  beobachtet. Wiederholtes Umkrystallisiren der betreffenden Verbindungen ist nothwendig, um sie von den angegebenen Schmelzpunkten zu erhalten.

dihydrocampholensäure ist im reinen Zustande sehr beständig und beliebig lange aufzubewahren. Sie zerfällt dagegen alsbald in Wasser und Dihydrocamphenolacton, wenn sie noch geringe Verunreinigungen enthält. Dieser Zerfall tritt sofort ein, wenn man die Lösung ihrer Salze mit überschüssigen Säuren versetzt.

Wenn man Dihydrocamphenolacton schnell mit alkoholischer Kalilauge versetzt, so werden oft erhebliche Mengen von Camphenol  $C_9H_{16}$  gebildet. Dagegen sind die Oxydihydrocampholensäure sowie die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Camphenolensäure im reinen Zustande bei dem Erhitzen in alkalischer Lösung sehr beständig. Die von verschiedenen Forschern gemachte Angabe, dass Camphenolensäure bei dem Erhitzen mit geringen Mengen festen Alkalihydrats unter Kohlensäureentwicklung zu Camphenol zerlegt werde, beruht voraussichtlich darauf, dass die zu diesen Versuchen benutzten Camphenolensäuren Dihydrocamphenolacton enthalten haben.

Das Dihydrocamphenolacton,  $C_{10}H_{16}O_2$ , geht bei Atmosphärendruck um  $255^\circ$  über, ist aber weder unter gewöhnlichem noch unter stark vermindertem Druck völlig unverändert destillirbar, sondern lagert sich dabei immer theilweise zu  $\beta$ -Camphenolensäure um, welche Umwandlung sich durch eine stark saure Reaction des Destillats kund giebt. Die beim Sieden des Lactons gebildete Camphenolensäure kann aus der ätherischen Lösung des Destillats auf die bereits angegebene Weise als Ammoniumsalkali gefällt und so von dem unverändert gebliebenen Lacton getrennt werden.

Da  $\alpha$ - und  $\beta$ -Camphenolensäure bei dem Erhitzen mit Mineralsäuren in Dihydrocamphenolacton übergehen und dieses bei der Destillation theilweise zu  $\beta$ -Camphenolensäure umgelagert wird, so ist klar, dass die übergesiedelte  $\alpha$ -Camphenolensäure, insofern sie bei früheren Untersuchungen vor der Destillation nicht sorgfältig von jeder Spur anhaftender Mineralsäure befreit worden ist, wechselnde Mengen von Dihydrocamphenolacton und  $\beta$ -Camphenolensäure enthalten haben muss. Daher die in der Litteratur verzeichneten, etwas abweichenden Angaben verschiedener Forscher über ihre Eigenschaften.

Die Darstellung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Camphenolnitril aus dem Campheroxim mittels verdünnter Schwefelsäure bzw. Jodwasserstoffsäure bietet keinerlei Schwierigkeiten dar. Durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge sind aus den beiden isomeren Nitrilen die zugehörigen Amide und Säuren leicht zu erhalten.

Concentrirte Säuren führen das  $\alpha$ -Camphenolnitril und das  $\alpha$ -Camphenolamid in Isoamidocampher über, wobei die erwähnten Verbindungen der  $\alpha$ -Reihe zunächst in die entsprechenden Verbindungen der  $\beta$ -Reihe übergehen. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Campheroxim hat man es in der Hand, die Reaction bei der Bildung von  $\beta$ -Camphenolnitril bzw.  $\beta$ -Camphenolamid festzuhalten oder sie bis zur Bildung von Isoamidocampher fortschreiten zu lassen.

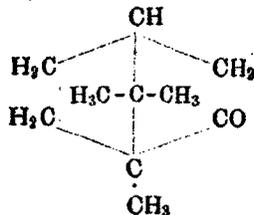
Der Isoamidocampher lässt sich je nach Belieben in  $\beta$ -Campholenamid oder Dihydrocampholenolacton umwandeln.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure werden durch Jodwasserstoffsäure quantitativ in Dihydrocampholenolacton übergeführt. Aus der letzteren Verbindung ist die Oxydihydrocampholensäure leicht zu gewinnen; auch lässt sich daraus durch längeres Erhitzen zum Sieden die  $\beta$ -Campholensäure unschwer darstellen, obschon die Umlagerung unter diesen Bedingungen niemals ganz zu Ende kommt.

Durch das Auffinden der angeführten Bildungsreactionen und die Ermittlung der vorstehend erwähnten Uebergänge sind die Glieder der Campholengruppe leicht zugänglich gemacht; ich bin dadurch in den Stand gesetzt worden, den Abbau der betreffenden Verbindungen im grösseren Maassstabe durchzuführen und werde über die Einzelheiten der dabei erhaltenen Resultate später berichten.

Schon jetzt erscheint mir jedoch eine kurze Erörterung der Frage angezeigt zu sein, ob und in wie weit die im Vorstehenden kurz skizzirten Beobachtungen mit den bisherigen Anschauungen über die Constitution des Camphers in Einklang zu bringen sind.

#### Constitution des Camphers.

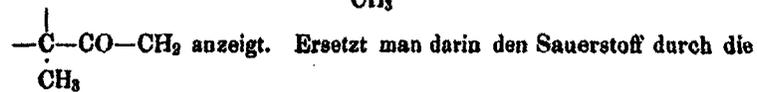
Die Bildung der grossen Mehrzahl der in der Litteratur verzeichneten Campherderivate lässt sich unschwer erklären, wenn man dabei von der von J. Brédet neuerdings vorgeschlagenen Constitutionformel des Camphers:



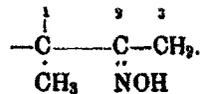
ausgeht. Diese Formel leihet sich aber nicht zu einer völlig angezwungenen Deutung des einfachen Uebergangs von Campheroxim in ein Campholennitril her.

Wir unterscheiden die Aldoxime, je nachdem sie unter Wasserabspaltung leicht oder schwer in Nitrile übergehen, als Syn- und Anti-Aldoxime und stellen uns vor, dass das Wasserstoffatom und die Hydroxylgruppe, welche bei der Wasserabspaltung betheiligt sind, in den Syn-Aldoximen nahe bei einander liegende, und in den Anti-Aldoximen von einander entferntere Stellungen einnehmen. Wenn diese Anschauung irgend eine Berechtigung hat, so müssen das Wasserstoffatom und die Hydroxylgruppe, welche bei dem Uebergang von Campheroxim in ein Campholennitril als Wasser austreten, auch im Campher nahe bei einander stehen. Nach der Brédet'schen Formel befindet sich das Carbonyl des Camphers zwischen einer Methy-

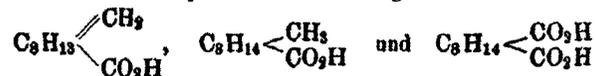
lengruppe und der Gruppe  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ , wie es das Formelfragment:



Ersetzt man darin den Sauerstoff durch die Oximgruppe, so gelangt man zu dem Formelfragment:



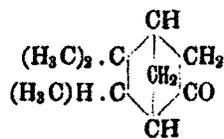
Der Wasserstoff des Methylens kann bei der Abspaltung von Wasser aus dem Campheroxim nicht betheiligt sein, da bei einem solchen Uebergang von Campheroxim in ein Campholennitril die Kohlenstoffkette sich zwischen den oben mit 2 und 3 bezeichneten Kohlenstoffatomen öffnen sollte, woraus sich für Campholensäure, Campholsäure und Camphersäure die analogen Formeln:



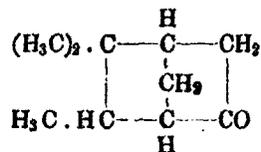
ergehen würden. Beständen aber zwischen der Campholensäure einerseits und der Campholsäure und Camphersäure andererseits Beziehungen, wie sie diese Formeln verdeutlichen, so müssten die Campholensäuren in Campholsäure bzw. Camphersäure umzuwandeln sein oder doch bei dem Abbau die gleichen Producte wie die Campholsäure und Camphersäure liefern. Es ist bekannt, dass die Campholensäure sich in dieser Beziehung völlig verschieden von der Campholsäure und Camphersäure verhält. Das zweite der Gruppe C benachbarte, in dem obigen Formelfragment mit 1 bezeichnete NOH

Kohlenstoffatom trägt, wie ersichtlich, nach der Brød't'schen Formel überhaupt kein Wasserstoffatom.

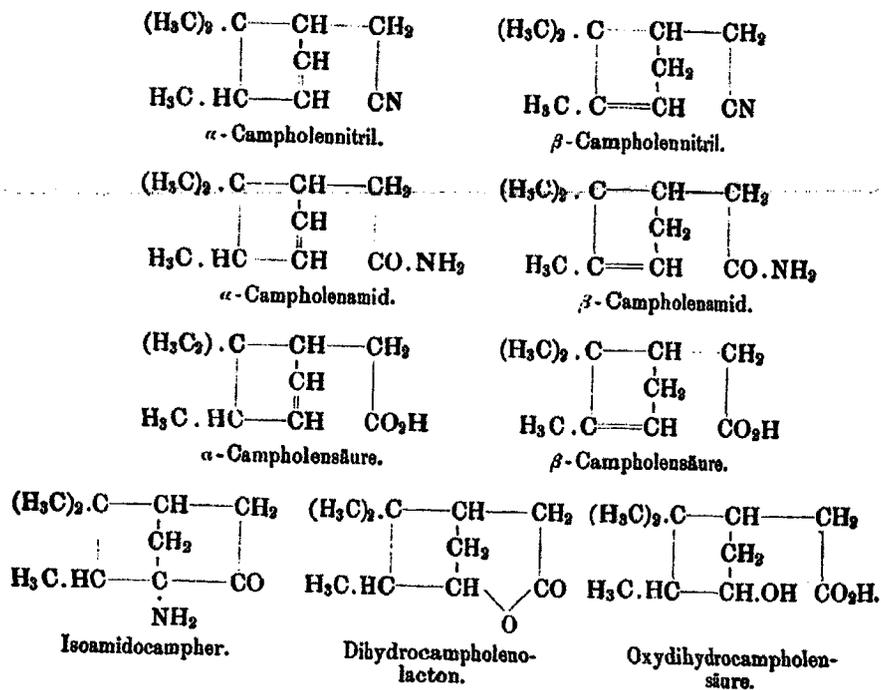
Die von mir in der Camphergruppe angestellten Versuche haben mich zu einer etwas anderen Ansicht von der Constitution des Camphers geführt, welche die Formel



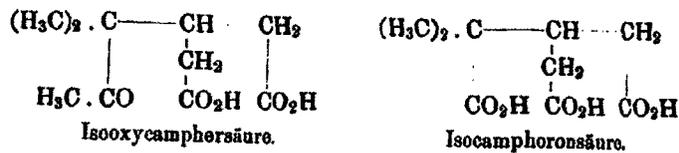
zum Ausdruck bringt. Um die Handhabung dieser Formel zu erleichtern, wähle ich für dieselbe die nachstehende Schreibweise:



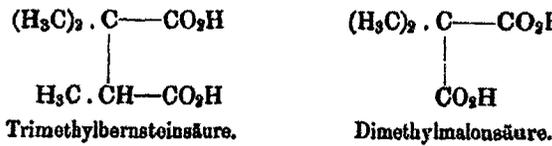
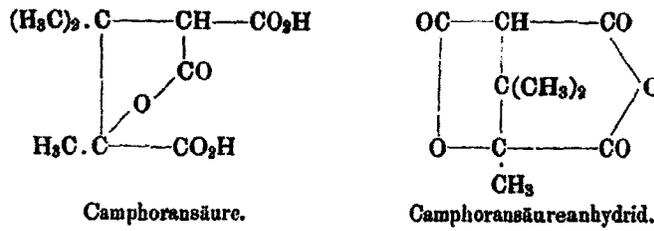
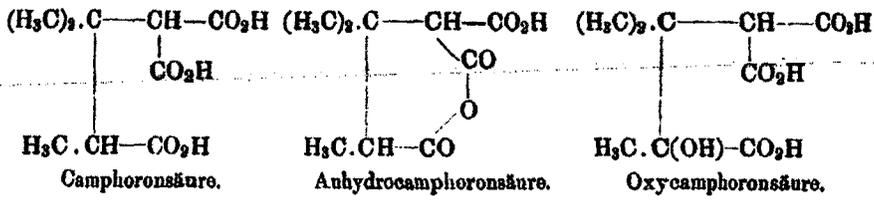
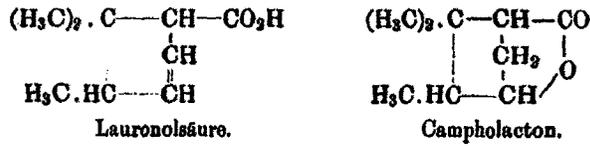
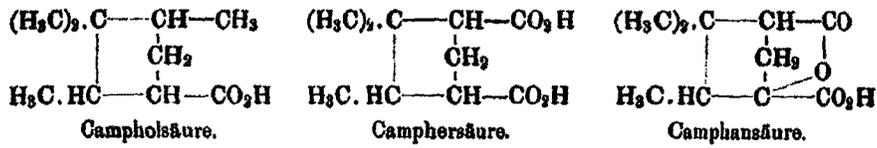
Meines Erachtens lässt diese Formel eine ungezwungene Deutung aller bis jetzt bekannt gewordenen Umwandlungen des Camphers zu. Sie vermeidet den soeben erörterten Uebelstand der Bredt'schen Formel. Ich habe sie seit etwa zwei Jahren meinen Arbeitsplänen bei der Untersuchung des Camphers mit Nutzen zu Grunde gelegt. Unter Verwendung dieser Formel sind die erörterten Verbindungen der Campholengruppe wie folgt zu formuliren:



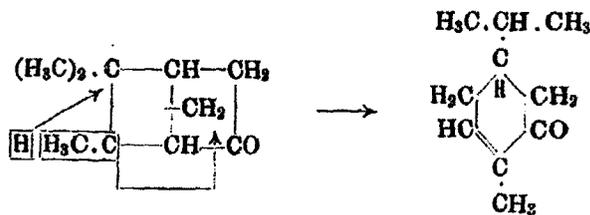
Bekannte Oxydationsproducte der Campholensäure, welche sich von der  $\beta$ -Campholensäure ableiten, da sie in stark saurer Lösung entstehen:



Der bekannte Abbau des Camphers, soweit dabei ausführlich untersuchte Verbindungen in Frage kommen, gestaltet sich wie folgt, wenn man ihn unter Zugrundelegung der von mir bei meinen Untersuchungen benutzten Campherformel erläutert:

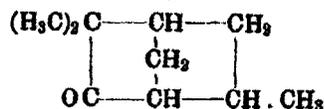


Der Uebergang des Camphers in Cymol bzw. Derivate eines dihydrierten Cymols vollzieht sich, indem der Campher, durch die aus den nachstehenden Formeln ersichtliche Atomverschiebung:

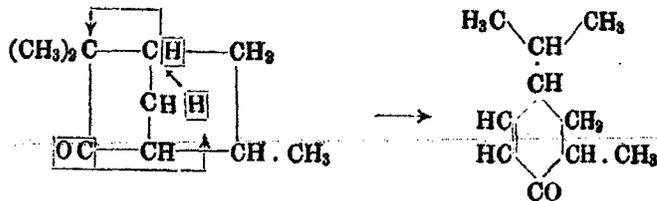


zunächst in ein dihydriertes Carvon übergeht, welches je nach den in Anwendung kommenden Agentien weiter verschieden verändert wird.

Für das mit dem Campher isomere Fenchon, welches *m*-Cymol liefert, wo der Campher *p*-Cymol giebt, ist demnach die Formel:



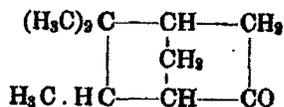
in Betracht zu ziehen. Trifft diese Formel zu, so wird sich die erste bei dem Uebergang von Fenchon in *m*-Cymol eintretende Atomverschiebung etwa im Sinne der folgenden Formelbilder:



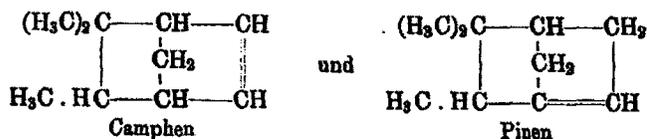
vollziehen.

Aus der letzten Veröffentlichung von O. Wallach<sup>1)</sup> über das Fenchon ersehe ich, dass die Anschauungen dieses Forschers über die Constitution des Fenchons sich denen erheblich nähern, welche durch die oben für das Fenchon in Betracht gezogene Formel zum Ausdruck gebracht werden.

Ist der Campher nach der Formel:



zusammengesetzt, so müssen den beiden Kohlenwasserstoffen: Camphen und Pinen, die nachstehenden Formeln:



zukommen. In Gemeinschaft mit F. W. Semmler habe ich seit mehreren Jahren den methodischen Abbau des Pinens im grösseren Maassstabe durchgeführt. Diese Untersuchung ist nunmehr ebenfalls zu einem gewissen Abschluss gelangt; die dabei erhaltenen Resultate, welche wir demnächst veröffentlichen werden, stehen mit der obigen Pinenformel im vollen Einklang. Nun gilt es, die Ergebnisse des Abbaues durch den Wiederaufbau zu controlliren. Dieser bietet in der Campher- bzw. Pinengruppe besondere Schwierigkeiten dar, weil dazu bei der eigenartigen Atomgruppierung, welche die in Betracht

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 284, 341.

kommenden Verbindungen zeigen, vielfach neue synthetische Methoden erst noch auszuarbeiten sind. Ich habe mit meinen Mitarbeitern Versuche begonnen, um zur Lösung auch dieser Aufgabe beizutragen.

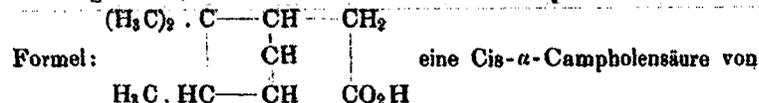
Ich will diese Zeilen nicht schliessen, ohne mit dankbarer Anerkennung der werthvollen Hilfe zu gedenken, welche mir mein langjähriger Mitarbeiter, Hr. Dr. G. Lemme, wie auch Hr. Dr. R. Schmidt, der letztere im Laboratorium von Haarmann & Reimer, bei Ausführung der Campheruntersuchung geleistet haben.

Nachschrift. Soeben bei dem Correcturlesen der vorstehenden Mittheilung gelangt Heft 17 der Comptes rendus vom 29. April d. J. in meine Hände, in welchem Hr. A. Béhal von Neuem über Campholenamide und Campholensäuren berichtet. Hr. A. Béhal hat sich nunmehr selbst überzeugt, dass das von ihm früher verarbeitete Nitril ein Gemisch von zwei isomeren Verbindungen gewesen ist. Er hat, wie ich, gefunden, dass nur zwei isomere Campholenamide und zwei denselben entsprechende Campholensäuren zu erhalten sind und dass die Glieder der  $\alpha$ -Reihe optisch activ, die der  $\beta$ -Reihe optisch inactiv sind. Hr. Béhal hat beobachtet, dass das bei 130° schmelzende  $\alpha$ -Campholenamid in Benzollösung zwei Moleküle Jodwasserstoff fixirt, bereits beim Aufbewahren in vacuo einen Theil der Jodwasserstoffsäure verliert, und dass daraus vor oder nach dem Aufbewahren im luftverdünnten Raume, so lange es mit Wasser nicht in Berührung gekommen ist, unter der Einwirkung von Natriumbicarbonat und Wasser das  $\alpha$ -Amid regenerirt wird. Hr. Béhal ist aber der Oxydihydrocampholensäure im unreinen Zustande vom Schmelzpunkt 30° bezw. deren Lacton zusammen mit  $\beta$ -Campholenamid begegnet, als er das Dijodhydrat des  $\alpha$ -Campholenamids mehrere Tage der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt und alsdann erst mit Natriumbicarbonat und Wasser zersetzt hat. Das lose Fixiren überschüssiger Halogene bezw. Halogenwasserstoffsäuren ist in der Campherreihe keine sehr auffallende Erscheinung. Die gesättigte Campfersäure verbindet sich bekanntlich mit 1 Mol. Brom zu einer schön krystallisirten, allerdings sehr losen Verbindung. Das gleichzeitige Auftreten von Oxydihydrocampholensäure bezw. Dihydrocampholenolacton und  $\beta$ -Campholenamid unter den soeben erwähnten Versuchsbedingungen erklärt sich nach meinen Beobachtungen in sehr einfacher Weise. Das  $\alpha$ -Campholenamid ist dabei vorübergehend in das Jodhydrat des Isoamidocampfers umgewandelt worden, welcher, wie ich gezeigt habe, durch Wasser bei Anwesenheit von Säuren entweder zu  $\beta$ -Campholenamid oder Dihydrocampholenolacton bezw. Oxydihydrocampholensäure zerlegt wird.

Hr. Béhal hat aus der  $\alpha$ -Campholensäure  $\beta$ -Campholensäure erhalten, als er die erste in alkoholischer Lösung mit gasförmiger Salz-

säure esterificirte und den entstandenen Ester verseifte; er hat dagegen constatirt, dass aus dem mit Jodäthyl aus dem Kaliumsalz der  $\alpha$ -Campholensäure dargestellten Ester beim Verseifen die  $\alpha$ -Campholensäure regenerirt wird. Diese Beobachtung ist jetzt leicht verständlich, da die Glieder der  $\alpha$ -Campholenreihe durch Säuren bei nicht völligem Ausschluss von Wasser ganz allgemein in Glieder der  $\beta$ -Reihe übergehen, so lange dabei die Bildung von Dihydrocampholenolacton nicht eintreten kann. Hr. Béhal hält die beiden Campholensäuren für stereoisomer, während sie sich nach meinen Versuchen durch die Lage der doppelten Bindung unterscheiden.

Wie alle cyclischen Verbindungen, welche ihrer Zusammensetzung und ihrem Sättigungsgrade nach die Bildung von Cis- und Cis-Trans-Formen gestatten, wird auch einer Cis-Trans- $\alpha$ -Campholensäure von der



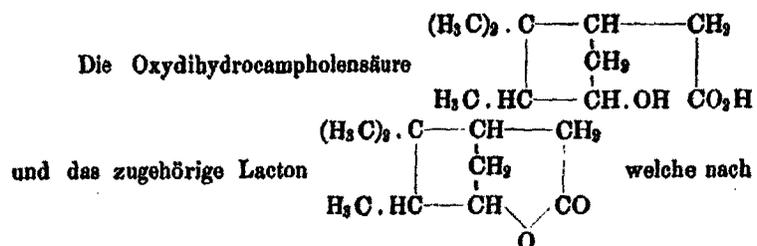
der gleichen Structurformel entsprechen, welche indess, wie ich glaube, nicht zu fassen ist, weil sie sich sofort in Dihydrocampholenolacton umlagert. Die sehr beständige  $\beta$ -Campholensäure, welche ausserdem, geeignete Bedingungen vorausgesetzt, sich bei der Aboxydation wesentlich anders wie die  $\alpha$ -Säure verhält, zeigt nach meinem Dafürhalten noch weniger als die  $\alpha$ -Campholensäure die von einer solchen Cisform zu erwartende leichte Veränderlichkeit.



enthält zwar noch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; es ist aber im höchsten Grade wahrscheinlich, dass eine Verbindung von einer solchen Zusammensetzung unter der die Umlagerung bezw. die Herstellung eines Gleichgewichtszustandes erleichternden Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren in ein Gemisch aus gleichen Molekülen optisch entgegengesetzt drehender Säuren übergeht.

Hr. Béhal hat vergeblich versucht, durch Strychnin und Cinchonin die  $\beta$ -Campholensäure in zwei optische Isomere zu spalten. Sollte diese Spaltung später durch Pilze u. s. w. gelingen, so werden sich die erhaltenen optisch activen Säuren voraussichtlich als verschieden von der  $\alpha$ -Campholensäure erweisen.

Es ist nach meinem Dafürhalten besonders bemerkenswerth, dass die optische Activität auch bei Ausschluss von Halogenwasserstoffsäuren verschwindet, sobald eine Verbindung der  $\alpha$ -Campholenreihe in ein Glied der  $\beta$ -Reihe übergeht und in Folge der dabei eintretenden Verschiebung der doppelten Bindung das die  $\text{CH}_3$ -Gruppe tragende Kohlenstoffatom aufhört, asymmetrisch zu sein.



den obigen Formeln drei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten,  
sind bislang ebenfalls nur optisch inactiv erhalten worden.



## Sitzung vom 13. Mai 1895.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst sodann das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied Herrn F. W. Semmler aus Greifswald.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren

Tikhoinsky, Dr. M., Genf;  
Polack, Alfred, Hamburg;  
Colman, James, Königsberg i. P.;  
Pope, F. G., London;  
Henrich, Dr. F., Wiesbaden;  
Rogow, M., München;  
Schoene, Georg, Charlottenburg;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Wedekind, Edgar, } Arcisstr. 1, München (durch  
Coblitz, Franz, } H. v. Pechmann u. O. Unger);  
Baum, Friedr., Anlage 29, } Heidelberg (durch K. Auwers  
Bleier, Otto, Anlage 34, } u. L. Gattermann);  
Ettliger, J., Neugasse 12a, Heidelberg (durch P. Jannasch  
und K. Auwers);  
Fischer, Richard, 1108 W. John- } Madison, Wisc. U.S.A.  
son Str. } (durch G. Kremers  
Mead, John L., 424 Francis Str. } und  
Hunkel, Carl L., 401 Murray Str. } H. W. Hillyer);  
Blaskopf, R., Univer.-Labor., Zürich (durch E. Bam-  
berger und R. Scholl);  
Foggie, J., University College, Dundee (Schottland) (durch  
J. Walker und F. Tiemann);  
Loth, R., Lindenstr. 8, Coepenick (durch C. Harries und  
W. Traube);  
Richter, Dr. M. M., Billwärder a. B. Hamburg (durch  
A. Pinner und F. Tiemann);

Für die Bibliothek sind eingegangen:

628. Bolley und Birnbaum. Handbuch der chemischen Technologie. Bd. V. Lfrg. 4—6: Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe. Neuere Entwicklung der Theerfarben-Industrie. Von Richard Meyer. Braunschweig 1880, 1883, 1895.
703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lfrg. 46. Hamburg u. Leipzig 1895.
396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemis. Lfrg. 69 (Zinn — Zucker). Breslau 1895.

Der Vorsitzende:

I. V.  
H. Landolt.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 219. Emil Fromm und Ernst Junius: Ueber Phenylmethyl-dithiobiuret<sup>1)</sup> und Phenylmethylthiuret.

(Eingegangen am 30. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Substitutionsproducte des bis jetzt noch unbekanntes Dithiobiurets sind zuerst von Glutz<sup>2)</sup> dargestellt worden. Derselbe erhielt durch Erhitzen von Persulfocyanssäure mit Anilin das Phenyl-dithiobiuret:



Mit Hilfe derselben Methode hat A. Tursini<sup>3)</sup> aus Persulfocyanssäure und *p*-Toluidin das Monotolyldithiobiuret dargestellt.

Auf einem anderen Wege, der zugleich sicheren Aufschluss über die Constitution der substituirten Dithiobiurete giebt, erhielt A. Wunderlich<sup>4)</sup> eine Reihe derselben; nämlich durch Addition von Schwefelwasserstoff an substituirte Thiocarbaminyamide.

Hecht<sup>5)</sup> hat die nach beiden Methoden gewonnenen Dithiobiurete einer vergleichenden Untersuchung unterzogen und für identisch erklärt.

Tursini<sup>3)</sup> liess auf Phenyl- und Tolyldithiobiuret in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung Aethyl- und Methyljodid einwirken und gelangte so zu zweifach substituirten Dithiobiureten, in welchen, wie

<sup>1)</sup>  $\alpha$ -Phenylmethyl-dithiobiuramin nach der Nomenclatur von Maquenne. Bull. soc. chim. Paris (3) 9907.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 154, 44.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 584.

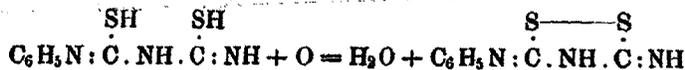
<sup>4)</sup> Diese Berichte 19, 452.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 25, 749.

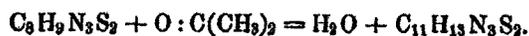
er bewies, das neu eingeführte Radical an einem der beiden Schwefelatome haftet.

Schliesslich kamen Billeter und Strobl<sup>1)</sup> durch Vereinigung von secundären Thiocarbaminchloriden und tertiären Harnstoffen zu vollständig substituirten Dithiobiureten.

Ueber Reactionen des Phenylthiobiurets hat Fromm<sup>2)</sup> eingehende Untersuchungen angestellt. Derselbe hat das nach der Methode von Glutz dargestellte Phenylthiobiuret, einerseits der Oxydation und andererseits der Condensation mit Aldehyden und Ketonen unterzogen. Hierbei reagirt das Phenylthiobiuret mit seinen vier freien Wasserstoffatomen so, als wenn zwei von ihnen an Stickstoff, zwei an Schwefel gekettet wären. So ergab die Oxydation des Phenylthiobiurets ein Disulfid, das Thiuret:

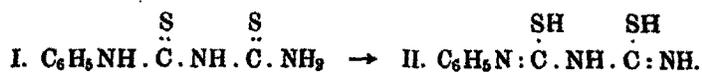


und die Condensation mit Aldehyden und Ketonen Aldurete bzw. Keturete:

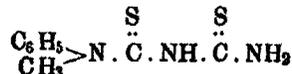


Letztere Verbindungen liessen durch Einwirkung von Benzylchlorid und Alkali je zwei Benzylgruppen an ihre Schwefelatome ketten und aus diesen Verbindungen als Benzylmercaptan wieder abspalten, wodurch der Beweis geliefert ist, dass der Aldehyd- bzw. Ketonrest in den Condensationsproducten an Stickstoff gekettet sein muss.

Nach diesen Ergebnissen konnte es scheinen, dass dem Phenylthiobiuret in keinem Falle eine Biuretconstitution I., sondern stets die tautomere Form II., welche zwei Sulfhydrylgruppen enthält, zukommen müsse:



Um nun die Frage zu entscheiden, ob in der That den Dithiobiureten stets die tautomere Form zugeschrieben werden muss, oder ob deren Wasserstoffatome bei den verschiedenen Reactionen verschiedene Stellungen einnehmen, d. h. wandern, wurde für die vorliegende Untersuchung das Phenylmethyldithiobiuret



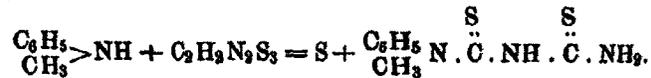
gewählt, welches ein vertretbares Wasserstoffatom weniger, als das Phenylthiobiuret, enthält.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 102.

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

Treten nun beim Phenylmethyldithiobiuret alle oben erwähnten Reactionen ebenso ein, wie beim Phenylidithiobiuret, so war wenigstens von einem Wasserstoffatom mit Sicherheit erwiesen, dass es bei verschiedenen Reactionen sich in verschiedener Stellung befunden.

Das Phenylmethyldithiobiuret wird mit Hilfe der von Glutz angegebenen Methode, durch Erhitzen von Persulfocyanssäure mit Monomethylanilin gewonnen:



Die Persulfocyanssäure reagirt mit dem secundären Amin, dem Methylanilin, ebenso glatt, wie mit dem Anilin, wenn auch vielleicht bei etwas höherer Temperatur. Mit tertiärem Amin reagirt die Persulfocyanssäure übrigens in einem ganz anderen Sinne; so erhielt A. Tursini<sup>1)</sup> aus Persulfocyanssäure und Dimethylanilin ein sulfocyanbares Salz des Tetramethylthioanilins.

Da bei dieser Reaction, welche A. Tursini anstellte, kein Phenyl-dimethyldithiobiuret gebildet wurde, so war auch bei der Wechselwirkung zwischen Monomethylanilin und Persulfocyanssäure sehr wenig Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass die Methylgruppe der secundären Base sich aus ihrer ursprünglichen Stickstoffbindung lösen und an einen anderen Platz im Biuret-molekül wandern würde, dass also dem entstehenden Dithiobiuret vielleicht die folgende Formel zukommen könne:



Aehnliche Wanderungen ganzer Radicalcomplexe sind indessen von Billeter und v. Pury<sup>2)</sup> beobachtet worden und es musste daher auch diese Möglichkeit in Betracht gezogen werden. Im vorliegenden Falle konnte jedoch eine derartige Wanderung bestimmt ausgeschlossen werden, da sich unter den Spaltungsproducten aller aus dem Phenylmethyldithiobiuret dargestellten Verbindungen stets Methylanilin findet und sicher nachweisen lässt.

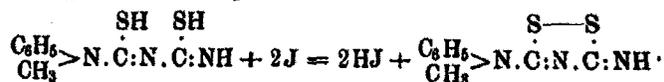
Durch dieselben Oxydationsmittel (Jod, Brom, Eisenchlorid), durch welche das Phenylidithiobiuret in das Thiuret übergeführt wird, wird auch ebenso leicht das Phenylmethyldithiobiuret oxydirt; nur hat es den Anschein, als ob die dabei gebildeten Salze und besonders die demselben zu Grunde liegende Base, das Phenylmethylthiuret, sich durch etwas geringere Beständigkeit von jenen unterscheiden.

Für die theoretischen Erwägungen ist es von Wichtigkeit, festzustellen, ob das Phenylmethyldithiobiuret bei der Oxydation analog dem Phenylidithiobiuret als ein Dimercaptan oder ob es als ein Mono-

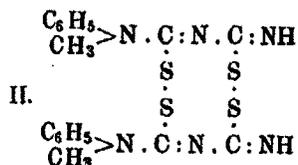
<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 584.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1691.

mercaptan reagirt. Eine quantitative Bestimmung der Jodmenge, welche erforderlich ist, um das Phenylmethyldithiobiuret zu oxydiren, ergibt, dass zur Oxydation von einem Molekül dieses Biurets zwei Atome Jod verbraucht werden. Die Reaction verläuft demnach im Sinne folgender Gleichung:



Hieraus geht hervor, dass das Phenylmethyldithiobiuret bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln in einer Form reagirt, welche zwei Sulfhydrylgruppen enthält. Eine experimentelle Entscheidung über die Frage, ob dem Phenylmethylthiuret die in obiger Gleichung gegebene Formel oder eine dimoleculare II. zukommt, konnte leider nicht erbracht werden, da die Salze dieser Base in den bekannten Lösungsmitteln zu wenig löslich, auch nicht ohne Zersetzung flüchtig sind, die Base selbst aber aus ihren Salzen nicht ohne tiefgreifende Zersetzung abgespalten werden kann.



Man darf wohl annehmen, dass das Phenylmethylthiuret analog dem früher beschriebenen Phenylthiuret monomoleculär ist; welche von beiden Formeln indessen auch dem Oxydationsproduct zukommen möge, so ist durch die quantitative Bestimmung der verbrauchten Jodmenge doch bewiesen, dass das Phenylmethyldithiobiuret mit zwei Sulfhydrylgruppen bei der Oxydation reagirt hat.

In der folgenden Arbeit wird bewiesen werden, dass dieselbe Substanz bei anderen Reactionen einer anderen Formel entsprechend reagirt. Die Salze des Phenylmethylthiurets werden durch Destillation mit Alkalien vollständig zersetzt. Aus dem Destillat lässt sich Methylanilin isoliren.

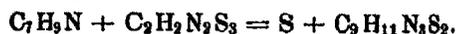
#### *Experimenteller Theil.*

##### Phenylmethyldithiobiuret.

Zwei Gewichtstheile Monomethylanilin lösen einen Gewichtstheil Persulfocyanäure bei Wasserbadtemperatur oder besser bei 110°, zu einer orangegelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystallmasse wird durch Absaugen von der grössten Menge der überschüssigen Base befreit und die letzten Reste des Methylanilins durch verdünnte Salzsäure aus dem Filterrückstand entfernt. Durch Aufkochen der Krystallmasse mit wenig

Alkohol, Erkaltenlassen und Absaugen der alkoholischen Lösung werden weitere Mengen der Verunreinigung fortgeführt und alsdann die rückständige feste Masse in verdünnte kalte Natronlauge eingetragen. Hierbei löst sich das Dithiobiuret, während der nach der Reaktionsgleichung (s. unten) ausgeschiedene Schwefel zurückbleibt. Die vom Schwefel durch Filtration befreite alkalische Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und lässt hierbei das Phenylmethyldithiobiuret als weisse voluminöse Masse fallen, welche abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt wird.

Das Phenylmethyldithiobiuret bildet in reinem Zustande weisse, federförmige Krystalle, die bei 156° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Aether und Chloroform; ebenso in Alkalien; aus denen es durch Zusatz von Säuren wieder unverändert ausgefällt wird. Es entsteht in fast quantitativer Ausbeute nach der Gleichung:



Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}N_3S_2$ .

Procente: C 48.00, H 4.88, S 28.44, N 18.68.

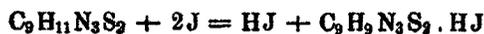
Gef. » » 47.87, » 5.21, » 28.64, » 18.58.

#### Oxydation des Phenylmethyldithiobiurets.

Das Oxydationsproduct des Phenylmethyldithiobiurets ist eine äusserst unbeständige Base, die bei jedem Versuch, sie aus ihren Salzen darzustellen, unter Abscheidung von Schwefel zerfällt. Die Salze dieser Basen sind dagegen beständige, schön krystallisirte Verbindungen, welche auf verschiedenen Wegen gewonnen werden.

#### Jodwasserstoffsäures Phenylmethylthiuret.

Eine heisse alkoholische Lösung von Phenylmethyldithiobiuret wird mit Jod, so lange Entfärbung stattfindet, versetzt. Beim Erkalten der schwach braun gefärbten Lösung scheidet sich das Jodhydrat,  $C_9H_9N_3S_2 \cdot HJ$ , in kleinen Blättchen aus, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Das reine Salz bildet citronengelbe Blättchen vom Schmp. 193°, löst sich ziemlich leicht in heissem Alkohol, schwieriger in Wasser, gar nicht in Aether. 10 g Phenylmethyldithiobiuret verbrauchen zur Oxydation 11.3 g Jod. Nach der Gleichung:



berechnen sich für 10 g des Biurets 11.2 g Jod, d. h. zur Oxydation von einem Molekül Phenylmethyldithiobiuret sind 2 Atome Jod nöthig.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9N_3S_2 \cdot HJ$ .

Procente: C 30.81, H 2.85, N 11.98, S 18.26, J 36.09.

Gef. » » 30.99, » 3.02, » 11.96, » 18.19, » 36.22.

**Bromwasserstoffsäures Phenylmethylthiuret**

wird analog dem Jodhydrat durch Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung des Phenylmethyldithiobiurets dargestellt, durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, bildet es ein weisses Krystallpulver vom Schmp. 220°, welches sich in Wasser schwer, in Aether gar nicht löst.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9N_3S_2 \cdot HBr$ .

Procente: C 35.58, H 3.29, N 13.81, S 21.05, Br 26.32.

Gef. » » 35.30, » 3.56, » 13.58, » 21.35, » 26.68.

**Chlorwasserstoffsäures Phenylmethylthiuret.**

Phenylmethyldithiobiuret wird mit Eisenchlorid und verdünnter Salzsäure gekocht. Die heiss filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten Krystalle des gewünschten Chlorhydrats aus; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether wird das Salz gereinigt und stellt so weisse Krystallblättchen dar, welche bei 232° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9N_3S_2 \cdot HCl$ .

Procente: C 41.63, H 3.92, N 16.15, S 24.66, Cl 13.64.

Gef. » » 41.49, » 4.11, » 15.82, » 24.25, » 13.51.

**Spaltung des Phenylmethylthiurets mittels Alkali.**

Bei der Destillation eines halogenwasserstoffsäuren Salzes des Thiurets mit 30procentiger, wässriger Kalilauge geht das Phenylmethylthiuret in Lösung und es destillirt zunächst eine klare Flüssigkeit. Erst bei zunehmender Concentration der Lösung trübt sich das Destillat durch Oeltropfen und es gehen gleichzeitig Ströme von Ammoniak über. Dem Destillat entzieht Aether eine Base, welche sich durch ihren Siedepunkt 191° und durch die folgende Analyse als Methylanilin charakterisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 78.50, H 8.41, N 13.09.

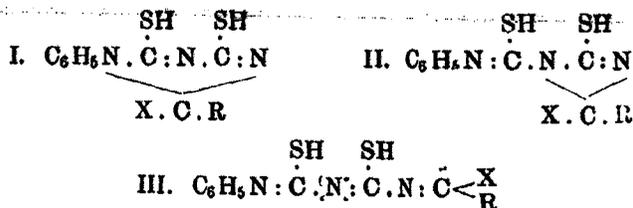
Gef. » » 78.64, » 8.59, » 13.30.

Zur weiteren Identificirung des Methylanilins wird dasselbe mit Acetylchlorid in der Kälte versetzt; die hierbei entstehenden Krystalle zeigen nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmp. 101° des Acetmethylanilids.

220. Emil Fromm und Ernst Junius: Condensation des Phenylmethyldithiobiurets mit Aldehyden und Ketonen.

(Kingeangen am 30. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Fromm hat die Condensationsproducte des Phenylidithiobiurets mit Aldehyden und Ketonen durch Einwirkung von Benzylchlorid und Alkali in Dibenzylaldurete bzw. Dibenzylketurete übergeführt und durch den Nachweis von Benzylmercaptan bei der Spaltung der letzteren bewiesen, dass in den Condensationsproducten der Aldehyd- oder Ketonrest beiderseitig an Stickstoff und nirgends an Schwefel gekettet ist. Demgemäss hat derselbe die folgenden drei Formeln für diese Condensationsproducte für möglich gehalten.



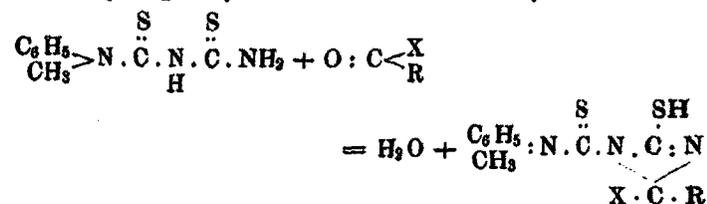
und auf Grund seiner Untersuchungen Formel II für die wahrscheinlichste erklärt. Claus<sup>1)</sup> hat geglaubt, der Formel III den Vorzug geben zu müssen.

Da beim Phenylmethyldithiobiuret die Condensation im gleichen Sinne wie beim Phenylidithiobiuret verläuft, so ist nunmehr Formel I für die hierbei gebildeten Condensationsproducte bestimmt auszuschliessen, da das Phenylmethyldithiobiuret neben dem Phenylrest kein Wasserstoffatom mehr enthält. Eine bestimmte Entscheidung zwischen den Formeln II und III zu treffen ist auch durch diese Arbeit noch nicht möglich und wird sich erst durch das Studium der Condensationsproducte des bisher noch unbekanntes Dithiobiurets herbeiführen lassen. Versuche, welche die Darstellung des einfachen Dithiobiurets zum Ziele haben, sind im Gange. Auch bei der vorliegenden Arbeit ist wie bei der über das Phenylidithiobiuret die Spaltung der benzylirten Condensationsproducte durch die Formel II etwas leichter zu erklären als durch die Formel III und da die theoretischen Betrachtungen, zu welchen diese Arbeit dient, sowohl bei der Verwendung der Formel II wie bei der der Formel III zu den gleichen Resultaten führen, werden wir uns im Verlaufe der Arbeit nur der Formel II bedienen.

Ganz analog dem Phenylidithiobiuret vereinigt sich das Phenylmethyldithiobiuret unter der Einwirkung eines Stromes trocknen Chlor-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 47, 135.

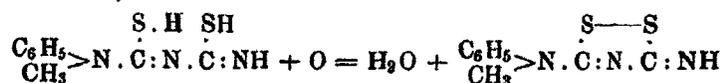
wasserstoffgases mit Aceton, Benzaldehyd und Acetaldehyd leicht und vollständig zu gut krystallisirenden Condensationsproducten:



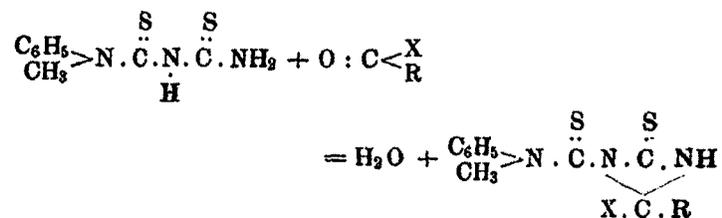
Nach dem Vorschlag von Fromm heissen die so entstehenden Körper Phenylmethyldithio-aldurete, bezw. Keturete, nach Maquenne<sup>1)</sup> würde ihnen die Bezeichnung  $\alpha$ -Phenylmethyl- $\beta$ -,  $\gamma$ -alkyldithiobiazirime zukommen.

Bei diesen Condensationen des Phenylmethyldithiobiurets muss sich nun dasjenige Wasserstoffatom an dem mittelständigen Stickstoffatom befunden haben, welches bei der Oxydation des Phenylmethyldithiobiurets zum Thiuret am Schwefel haftete. Zur besseren Veranschaulichung mögen beide Reaktionsgleichungen wiederholt werden, wobei das fragliche Wasserstoffatom durch den Druck hervorgehoben wird.

I. Oxydation:



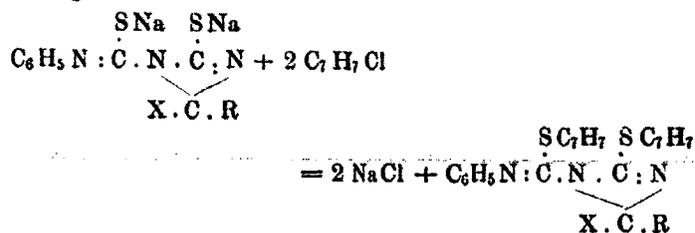
II. Condensation:



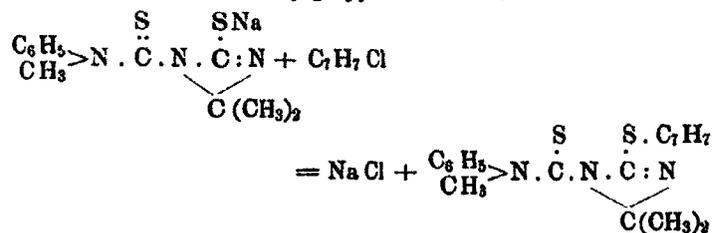
Nach dieser Auffassung ist zweifellos das durch den Druck hervorgehobene Wasserstoffatom gewandert; aber auch wenn man die oben gegebene Formel III für das Condensationsproduct annimmt, ist die Nothwendigkeit einer Ortsveränderung eines Wasserstoffatoms nicht ausgeschlossen, denn auch in diesem Falle befindet sich bei der Condensation ein ganz bestimmtes Wasserstoffatom am Stickstoff, welches bei der Oxydation am Schwefel haftete. Demnach hätte auch in diesem Falle die Wanderung eines Wasserstoffatoms stattgefunden, wenn es auch ein anderes Wasserstoffatom ist, welches die Wanderung durchgemacht hat.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. Paris, (3) 9, 907.

Sowohl die Oxydation des Phenylmethylthiobiurets als auch dessen Condensationen mit Aldehyden und Ketonen verlaufen nach dem bisher Gesagten durchaus analog den entsprechenden Reactionen des Phenylthiobiurets. Ein Unterschied im Verhalten beider Körper musste sich jedoch bei der Benzylirung der dabei entstehenden Benzylderivate bestimmt ergeben; denn während die Keturere und Aldurete, welche sich von Phenylthiobiuret ableiten nach der Gleichung

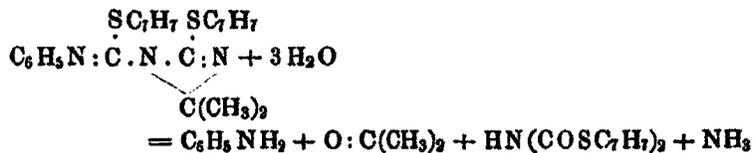


zwei Benzylreste an Stelle ihre zwei verfügbaren Wasserstoffatome setzen können, besitzen die Condensationsproducte des Phenylmethylthiobiurets nur noch ein vertretbares Wasserstoffatom und können daher nur eine Benzylgruppe aufnehmen, z. B.



In der That verhalten sich auch die Condensationsproducte, welche mit Aceton und mit Benzaldehyd erzielt worden sind, dieser Erwägung entsprechend, eine merkwürdige Abweichung zeigt nur das mit Acetaldehyd erzielte Condensationsproduct. Das letztgenannte Alduret zerfällt nämlich bei der Einwirkung von Benzylchlorid und Alkali in einer eigenen Weise, wie in einer späteren Abhandlung über Reactionen des Benzylchlorids dargethan werden soll.

Bei der Spaltung seines Dibenzylketurets mit Salzsäure erhielt Fromm im Sinne folgender Gleichung:



neben Anilin, Ammoniak und Aceton den Imidodicarbonyldithiobenzylester, welcher durch Alkalien in Ammoniak Kohlensäure und



Die geringe Ausbeute an Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester, welche bei der Zersetzung des Monobenzylketuretes erhalten wird und das Auftreten von Benzylmercaptan bzw. Benzyldisulfid unter den Spaltungsproducten stehen mit der Voraussetzung im Einklang, dass mindestens zwei Moleküle des Monobenzylketurets zerfallen müssen, um ein Molekül des Esters zu bilden. Man durfte daher hoffen, durch Zusatz von Benzylmercaptan eine wesentlich grössere Menge von Imidodicarbonsäureester bei dieser Spaltung zu erhalten. Allein es gelang auf diesem Wege nicht, aus Gründen, die im experimentellen Theil erörtert werden, eine nur angehend genaue Ausbeutebestimmung an Imidodicarbonsäureester zu erbringen.

Dass indessen die Anwesenheit von Benzylmercaptan die Ursache der Bildung dieses Imidodicarbonsäureesters ist, lässt sich durch die Spaltung des Phenylmethylidithiomonobenzylphenylaldurets erweisen. Dieselbe verläuft zunächst in einem anderen Sinne als die des Monobenzylketurets. Hier befindet sich neben der intermediär gebildeten

Estersäure  $\text{HN} \begin{matrix} \text{CSOH} \\ \text{COSC}_7\text{H}_7 \end{matrix}$  Benzaldehyd im Reactionsproduct. Die Aldehyde reagiren aber, wie E. Baumann <sup>1)</sup> gezeigt hat, viel energischer auf die Mercaptane, als die Ketone; demzufolge nimmt der bei dieser Spaltung freiwerdende Benzaldehyd begierig alles auftretende Benzylmercaptan in Anspruch und bildet damit unter dem Einfluss der starken Salzsäure das Benzylmercaptal des Benzaldehyds:



Die Estersäure dagegen zerfällt in Ermangelung von Benzylmercaptan, mit welchem sie sich weiter verestern könnte, vollständig.

Das Benzylmercaptal wurde aus den Spaltungsproducten, unter welchen sich auch Benzaldehyd befindet, isolirt, analysirt durch den Vergleich mit einem Präparat, welches direct aus Benzylmercaptan und Benzaldehyd dargestellt und uns von Hrn. Prof. Dr. E. Baumann gütigst zur Verfügung gestellt wurde sowohl, als auch durch die Oxydation zum Benzylidendibenzylsulfon <sup>2)</sup> identificirt.

Bei der Betrachtung der Formel des Monobenzylaldurets

$$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{SC}_7\text{H}_7 \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 > \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C} : \text{N} \\ | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

erhellt, dass in demselben nur je ein Thio- benzylrest auf einen Benzaldehydrest vorhanden ist. Da nun zur Bildung des Mercaptals 1 Molekül Aldehyd und 2 Moleküle Mercaptan nothwendig sind, so ist klar, dass alles abgeschiedene Benzylmercaptan nicht einmal ausreicht, um die Condensation mit dem Benzaldehyd

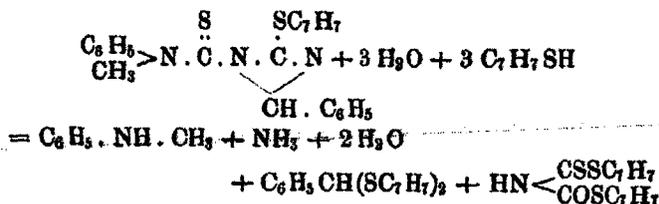
<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2803.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 360.

zu vollziehen, geschweige, dass noch Mercaptan zur Bildung des Esters hätte vorhanden sein können.

In der That liessen sich auch nicht die geringsten Spuren von Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester unter den Spaltungsproducten nachweisen.

Aus diesen Gründen wurde das Monobenzylalduret unter Hinzufügung von 3 Molekülen Benzylmercaptan der Spaltung durch Salzsäure unterzogen. Nach der Gleichung:



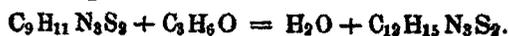
ist nunmehr genügend Benzylmercaptan vorhanden, sowohl zur Bildung des Mercaptals als auch zur Bildung des Imidodicarbonsäureesters. In der That gelingt es jetzt bei dieser Spaltung, wenn auch nicht ohne Schwierigkeiten, aus dem Reactionsproduct neben dem Mercaptal den Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester in nicht unerheblicher Menge zu isoliren. Hierdurch ist der Beweis geliefert, dass die Gegenwart von Benzylmercaptan die Bildung des Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylesters veranlasst.

#### Experimenteller Theil.

##### Condensationen mit Ketonen und Aldehyden.

##### $\alpha$ -Phenylmethyldithiodi-c-methylketuret ( $\alpha$ -Phenylmethyl-bc-(2.2-propan)-dithiobiurimin).

Ein Gewichtstheil Phenylmethyldithiobiuret und mehr als das Doppelte der berechneten Menge Aceton werden gemischt und einem starken Strome trocknen Chlorwasserstoffgases ausgesetzt. Die Reaction geht unter ziemlich starker, freiwilliger Erwärmung von statten, indem sich die Masse zuerst verflüssigt, um nach 40—50 Minuten langem Hindurchleiten des Gases krystallinisch zu erstarren. Der Krystallbrei wird mit Soda bis zur deutlich alkalischen Reaction behandelt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mehrere Male aus starkem Alkohol umkrystallisirt. Die Condensation findet nach folgender Gleichung statt:



Das  $\alpha$ -Phenylmethyldithiodi-c-methylketuret bildet farblose Nadeln, die bei 152° schmelzen, in Wasser, wässrigen Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich in heissem Alkohol und alkoholischen Alkalien leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für  $(C_{17}H_{15}N_3S_2)$ .

Procente: C 54.34, H 5.66, N 15.58, S 24.15.

Gef. » » 54.47, » 6.01, » 15.54, » 24.04.

Analog wie mit dem Aceton vereinigt sich das Phenylmethyldithiobiuret mit Aldehyden unter Wasserabspaltung.

Bei der Condensation mit Benzaldehyd wird verfahren wie bei der mit Aceton; dem mit Soda behandelten Reactionsproduct werden mit heissem Alkohol die unangegriffenen Ausgangsmaterialien entzogen. Der Rückstand in Chloroform gelöst, filtrirt und mit Alkohol gefällt, liefert ein weisses Krystallmehl vom Schmp.  $168^{\circ}$ , das  $\alpha$ -Phenylmethyldithio-*c*-phenylalduret ( $\alpha$ -Phenylmethyl-*b, c*-(1.1-benzenmethan)-biurimin).

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{15}N_3S_2$ .

Procente: C 61.34, H 4.79, N 13.42, S 20.44.

Gef. » » 61.04, » 5.11, » 13.33, » 20.59.

Die Condensation des Phenylmethyldithiobiurets mit Acetaldehyd muss in einer Kältemischung vorgenommen werden. Im Uebrigen wird verfahren wie bei der Condensation mit Benzaldehyd. Das so entstehende  $\alpha$ -Phenylmethyldithio-*c*-methylalduret ( $\alpha$ -Phenylmethyl-*b, c*-(1.1-äthan)dithiobiurimin) bildet weisse Nadeln vom Schmp.  $168^{\circ}$  aus Chloroform, ist unlöslich in Wasser und wässrigen Alkalien, sehr wenig löslich in heissem Alkohol, leichter in heissem Chloroform.

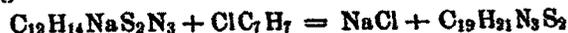
Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}N_3S_2$ .

Procente: C 52.59, H 5.18, N 16.73, S 25.49.

Gef. » » 52.29, » 5.43, » 16.52.

#### Einwirkung von Benzylchlorid und Alkali auf die Condensationsproducte.

50 g  $\alpha$ -Phenylmethyldithio-*c*-methylketuret werden mittelst 5.8 g Natronhydroxyd in 100–120 ccm starkem Alkohol ohne Erwärmen gelöst, wenn nöthig filtrirt, und mit 25 g Benzylchlorid versetzt. Nach einigen Minuten trübt sich die vorher klare Lösung unter freiwilliger Erwärmung und innerhalb weniger Stunden ist die Reaction von selbst beendet und die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Chlornatrium und dem Benzylderivat erstarrt. Nach der Gleichung:



bildet sich so neben Chlornatrium  $\alpha$ -Phenylmethyldithiomono-benzyl-*c*-methylketuret in annähernd quantitativer Ausbeute. Es ist vortheilhaft, genau nach der oben gegebenen Vorschrift zu verfahren, da die Reaction sonst weniger gute Ausbeuten liefert. Zur Reinigung wird die oben erwähnte Krystallmasse abgesaugt, erst mit kaltem Alkohol, dann mehrmals mit Wasser gewaschen und schliess-

lich aus Alkohol umkrystallisirt. Das Phenylmethyldithiomonobenzyl-*c*-methylketuret bildet farblose, quadratische Täfelchen vom Schmp. 85°, welche in heissem Alkohol, Aether, Petroläther, Chloroform löslich, in Wasser und Alkalien unlöslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{21}N_3S_2$ .

Procente: C 64.22, H 5.92, N 11.82, S 18.03.

Gef. » » 64.42, » 6.19, » 11.77, » 17.99.

Wie dieses Keturet wird auch das Phenylmethyldithio-*c*-phenylalduret in ein Benzylderivat übergeführt. Hierzu werden 50 g des Phenylaldurets, 6.4 g Natronhydroxyd und 18 g Benzylchlorid verwendet. Das so entstehende Benzylproduct wird mit Aether abgspült, in kaltem Chloroform gelöst und aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. So gereinigt bildet das Phenylmethyldithiomonobenzyl-*c*-phenylalduret kleine, weisse Krystallblättchen, die bei 127° schmelzen, leicht in Chloroform, schwer in Alkohol, gar nicht in Wasser und Alkalien löslich sind.

Ueber die Versuche das Phenylmethyldithio-*c*-methylalduret zu benzyliren, welche zu abweichenden Resultaten geführt haben, wird an anderem Orte berichtet werden. Durch den Eintritt der Benzylgruppe wird den Condensationsproducten des Phenylmethyldithiobiurets mit Aldehyden und Ketonen der saure Charakter vollständig genommen, die Monobenzylproducte sind schwache Basen, welche mit starken Säuren Salze bilden. So verwandelt sich das  $\alpha$ -Phenylmethyldithiomonobenzyl-*c*-phenylalduret beim Uebergiessen mit starker Salzsäure in eine durchsichtige klebende Masse, welche durch Lösen in Alkohol und Füllen mit Aether krystallisirt erhalten wird. Die so entstehenden Krystalle sind ein Monochlorhydrat und entsprechen der Formel  $C_{23}H_{21}N_3S_2HCl$ ; für diese Formel berechnen sich 8.3 pCt. Salzsäure, gefunden wurden durch Titration 8.7 pCt. Salzsäure. Das Chlorhydrat des oben beschriebenen Keturets, welches beim Erwärmen des Keturets mit concentrirter Salzsäure entsteht, wurde stets nur in Form eines farblosen Oeles erhalten. Beide Salze werden schon durch siedendes Wasser gespalten und liefern bei längerer Behandlung mit Wasser oder Alkalien die unveränderten Ausgangsbasen.

#### Spaltung der benzylirten Condensationsproducte mit Salzsäure.

Die Producte der Zersetzung des Benzylketurets durch starke kochende Salzsäure sind, wie erwähnt Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester, Methylanilin, Ammoniak, Aceton, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Benzylmercaptan, bezw. Benzyldisulfid. Zur Ausführung der Spaltung verfährt man wie folgt. 30 g des Benzylketurets werden mit 60–75 cem concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade

am Rückflusskühler erhitzt. Hierbei verflüssigen sich die Krystalle des Benzylketurets unter Salzbildung und nach einige Stunden langem Erhitzen scheiden sich dunkelgelbe, krystallinische Flocken des Imidocarbonsäuretrithiodibenzylesters aus. Der ausgeschiedene Ester wird von Zeit zu Zeit von der salzsauren Flüssigkeit getrennt, da derselbe sonst durch die Salzsäure weiter gespalten wird, und der Rückstand von Neuem der Einwirkung der heissen Salzsäure überlassen. Wiederholt man dieses Verfahren einige Male, so gelingt es nach 15 bis 20 stündigem Erhitzen bis zu 7 g an Ester zu gewinnen. Da aus zwei Molekülen des Benzylketurets 1 Mol. Ester gebildet werden sollte, berechnet sich eine theoretische Ausbeute von 14.1 g Ester aus 30 g des Ausgangsmaterials. Die Hoffnung, durch Zusatz von Benzylmercaptan die Ausbeute an Ester zu erhöhen, welche aus den oben gegebenen theoretischen Erwägungen entspringt, erweist sich als eine trügerische, weil der bei der Spaltung allmählich entstehende Ester in der grossen Menge des Benzylmercaptans gelöst bleibt und durch die längere Einwirkung der kochenden Salzsäure weiter zersetzt wird. Versuche, den Ester hierbei von Zeit zu Zeit von dem ebenfalls im Benzylmercaptan gelösten, bezw. suspendirten, noch unveränderten salzsauren Benzylketuret zu trennen, sind mit grossen Schwierigkeiten und Verlusten verbunden, so dass eine nur angehend genaue Ausbeutebestimmung zur Unmöglichkeit wird. Aus diesen Gründen ist es sogar vortheilhafter, die Spaltung des Keturets ohne Zusatz von Benzylmercaptan auszuführen.

Zum Nachweis der bei der Spaltung des Benzylketurets gebildeten Producte wird die von dem krystallinisch ausgeschiedenen Imidocarbonsäuretrithiodibenzylester abfiltrirte, salzsaure Flüssigkeit längere Zeit mit Wasserdampf destillirt; das Benzylmercaptan geht hierbei in das Destillat über. Dasselbe wird mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des letzteren durch Eisenchlorid in sein Disulfid übergeführt und als solches identificirt. Aus Alkohol krystallisirt zeigte das Benzylidysulfid den Schmp.  $71^{\circ}$  und lieferte bei der Analyse 25.77 pCt. Schwefel; für Benzylidysulfid berechnen sich 26 pCt. Der Destillationsrückstand wird stark eingeengt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Methylanilin geht hierbei in die ätherische, Ammoniak verbleibt in der wässrigen Lösung. Der ätherische Auszug wird filtrirt und eingedunstet. Das dabei zurückbleibende Methylanilin zeigte den Sdp.  $191-192^{\circ}$  und lieferte mit Acetylchlorid Acetmethylanilid vom Schmp.  $102^{\circ}$ . Das Ammoniak in der von Methylanilin befreiten wässrigen Lösung haben wir durch Schütteln mit Benzoylchlorid in Benzamid, Schmp.  $128^{\circ}$ , übergeführt und so nachgewiesen. Das so dargestellte Benzamid lieferte bei der Analyse 11.33 pCt. Stickstoff, während die Theorie 11.5 pCt. erfordert. Zum Nachweis von Aceton wird die Spaltung des Keturets am ab-

steigenden Kühler ausgeführt. Im Destillat ist sowohl durch die Bildung von Jodoform in der Kälte als auch durch die Reaction mit Nitroprussidnatrium Aceton bestimmt nachweisbar.

Ueber den bei der Spaltung gebildeten Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester wird weiter unten berichtet werden.

Unter denselben Bedingungen wie das Benzylketuret lässt sich auch das Monobenzylalduret durch längere Einwirkung kochender Salzsäure vollständig zersetzen. Neben Monomethylanilin, Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, welche wie oben nachgewiesen wurden, erhält man als krystallisirendes Zersetzungsproduct das Benzylmercaptal des Benzaldehyds, Schmp.  $64^{\circ}$   $C_{21}H_{20}S_2$ . Das letztere wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt und bildet so lange, weisse Nadeln, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform lösen.

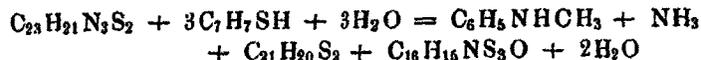
Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{20}S_2$ .

Procento: C 75.00, H 5.95, S 19.05.

Gef.        »        » 74.89, » 6.01, » 18.94.

Das so dargestellte Präparat erweist sich als durchaus identisch mit einem Product, welches durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemenge von 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. Benzylmercaptan dargestellt war. Durch Schütteln des bei der Spaltung gebildeten Benzylmercaptals mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure haben wir dasselbe in Benzylidendibenzylsulfon übergeführt. Das so gewonnene Präparat zeigte den Schmelzpunkt  $213^{\circ}$ , welchen Laves<sup>1)</sup> für das Benzylidendibenzylsulfon angibt, das er durch Oxydation des Orthothiobenzoesäurebenzylesters erhalten hat. Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester konnte unter den Spaltungsproducten auch nicht in geringster Menge nachgewiesen werden.

Kocht man aber das Monobenzylalduret unter Hinzufügung von 3 Mol. Benzylmercaptan mit concentrirter Salzsäure längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, so bilden sich nach der Gleichung



Benzylmercaptal des Benzaldehyds vom Schmp.  $64^{\circ}$ , Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester, Schmp.  $144-145^{\circ}$ , Monomethylanilin und Ammoniak. Auch hier bleibt die Ausbeute an Imidodicarbonsäureester aus denselben Gründen wie bei der Spaltung des Benzylketurets hinter den Erwartungen, zu welchen die obige Gleichung berechtigt, zurück.

Zur Trennung der Zersetzungsproducte wird der ölig-krystallinische Rückstand von der salzsauren Flüssigkeit getrennt und in möglichst

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 360.

wenig siedendem Alkohol gelöst. Bei der freiwilligen Verdunstung dieser Lösung resultiren Krystalle, welche durch Absaugen und Waschen mit wenig Alkohol vom Benzylmercaptan befreit und dann mit kalter alkoholischer Kalilauge digerirt werden. Der Imidodicarbonsäureester geht hierbei in Lösung, während das Mercaptan des Benzaldehyds zurückbleibt. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure, Filtriren des entstandenen Niederschlags, Waschen desselben mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man ein Product vom Schmp. 144—145°, welches sich mit dem bei der Spaltung des Benzylketurets gewonnenen Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester durchaus identisch erweist. Ueber den

#### Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester

soll zugleich mit anderen Estern der Imidodicarbonsäure in einer gesonderten Abhandlung, welche demnächst erscheint, berichtet werden. Hier nur soviel, als zur Charakterisirung dieser neuen Verbindung nothwendig ist. Der auf den beiden oben beschriebenen Wegen gewonnene Ester wird zu seiner völligen Reinigung am besten in Chloroform gelöst und mit Alkohol wieder gefällt, er krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, säulenförmigen Nadeln, die bei 144—145° schmelzen. Er löst sich leicht in kaltem Chloroform, Aether, Aceton, schwerer in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Petroläther, gar nicht in Wasser und wässrigen Alkalien. In alkoholischer Kalilauge ist der Ester vermöge seiner Imidgruppe leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{15}NS_3O$ .

Proc.: C 57.66, H 4.51, N 4.21, S 28.83, O 4.79.  
Gef. » » 57.52, 57.58 » 4.88, 4.81 » 4.26, 4.30, 4.29, » 28.28, 28.77.

Der Ester wird sowohl bei der Verbrennung als auch bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure im Rohr sehr schwer zerstört.

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphtalin ergab einen Werth von 333.5, während die Theorie 333 erfordert. Die Constitution des Imidodicarbonsäureesters wird durch seine Zersetzung mit alkoholischem Ammoniak erwiesen, bei welcher er in Monothiobiuret und zwei Moleküle Benzylmercaptan zerfällt. Zu diesem Zwecke wird die Lösung des Esters in concentrirtem alkoholischem Ammoniak 48 Stunden sich selbst überlassen, dann 3—4 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt und endlich eingedunstet. Der Rückstand wird mit Petroläther einige Male aufgekocht und nach dem Erkalten abfiltrirt. Die Petrolätherlösung enthält nun das Benzylmercaptan, der Rückstand besteht aus Monothiobiuret.

Den beim Verdunsten der Petrolätherlösung verbleibenden Rückstand von Benzylmercaptan haben wir mit Eisenchlorid in das Disulfid übergeführt; letzteres aus Alkohol umkrystallisirt zeigt den Schmp. 71°

des Benzylsulfids und bei der Analyse die für diese Verbindung berechneten Werthe.

Analyse: Ber. Procente: C 68.3, H 5.7.

Gef. » » 68.06, » 5.81.

Die vom Petroläther nicht gelöste Krystallmasse wird, nachdem sie mehrmals mit Petroläther gewaschen ist, zweimal aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. So erhält man lange farblose Krystalle, welche nach dem Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 168° zeigen, welcher von Wunderlich und Hecht für das Monothiobiuret angegeben ist. Auch durch die Analyse erweist sich diese Substanz identisch mit dem Monothiobiuret.

Analyse: Ber. für  $C_7H_5SN_3O$ .

Procente: C 20.17, H 4.20, N 35.29, S 26.89, O 13.45.

Gef. » » 20.29, » 4.5, » 34.96, » 26.83.

Endlich zeigt das auf diesem Wege gewonnene Product die von Wunderlich und Hecht angegebene charakteristische Reaction, indem seine wässrige Lösung mit Kupfersulfat den weissen Niederschlag einer Kupferverbindung und auf darauffolgenden Zusatz von Alkali Rothfärbung zeigt.

Freiburg i. Br., April 1895.

Chem. Lab., Abth. der med. Fac. (Prof. Dr. E. Baumann).

221. St. Bondzynski und E. Gottlieb: Ueber Methylxanthin, ein Stoffwechselproduct des Theobromins und Coffeins. (Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Seitdem die nahe chemische Verwandtschaft der Körper der Xanthingruppe unter einander und mit der Harnsäure aufgeklärt ist, hat es weder an synthetisch-chemischen noch an physiologischen Versuchen gefehlt, den directen Uebergang dieser Körper in einander zu erweisen und so die Entstehung der Harnsäure im Organismus der Säugethiere aus den Xanthinkörpern der Zellkerne herzuleiten. Die bisherigen Versuche ergaben aber keineswegs eine Bestätigung dieser Annahme; es scheint vielmehr aus ihnen hervorzugehen, dass die Xanthinkörper im Organismus leicht weiter, wohl bis zu den nächsten Vorstufen des Harnstoffs zerstört werden.

Von diesem Gesichtspunkt aus lag es nahe, das Verhalten der Homologen des Xanthins, des Theobromins und des Coffeins im Organismus näher zu verfolgen. Unsere Versuche knüpften dabei an

eine Untersuchung des Hrn. cand. med. E. Rost <sup>1)</sup> an, der im hiesigen Institute den Uebergang des unveränderten Coffeins und Theobromins in den Harn der Versuchsthiere und des Menschen quantitativ verfolgte und nachweisen konnte, dass die beiden Basen in weit grösserer Menge im Harn wiedergefunden werden, als aus den früheren Untersuchungen hervorzugehen schien.

Die Versuche ergaben eine völlig unerwartete Umwandlung im Thierkörper.

Versuch A. In einer Versuchsreihe wurden an 3 Kaninchen innerhalb 13 Tagen 27 g Theobromin verfüttert.

Versuch B. In einer zweiten Fütterungsperiode erhielten 4 Kaninchen innerhalb 19 Tagen 52 g Theobromin.

Versuch C. Endlich wurden einem grossen Hunde innerhalb 9 Tagen 24 g Theobromin eingegeben.

Die bei den Versuchen <sup>2)</sup> erhaltenen Harnmengen wurden in der gleichen Weise, aber getrennt verarbeitet. Die Untersuchungsmethode bestand in der Fällung des Harns mit Phosphorwolframsäure, der Zersetzung des gut ausgewaschenen Niederschlags mit Barythydrat und Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure. Eine Probe der zuletzt erhaltenen, concentrirten, wässrigen Lösung, mit viel Ammoniak versetzt, gab eine reichliche Fällung mit Silbernitrat, eine andere dagegen einen reichlichen Niederschlag der Kupferoxydulverbindung. Da die beiden Reactionen dem Theobromin nicht zukommen, so lag unzweifelhaft ein von Theobromin verschiedener Körper vor. Auf die bekannte Fällbarkeit der Xanthinkörper als Kupferoxydulverbindungen hat neuerdings E. Drechsel <sup>3)</sup> aufmerksam gemacht und eine sehr sorgfältige Untersuchung der meisten Körper der Xanthinreihe mittels dieser Reaction durch Balke <sup>4)</sup> veranlasst. Da nach der Beobachtung von Balke Theobromin mit Kupferoxydulsalzen nicht gefällt wird, so war damit die Möglichkeit der Trennung des Umwandlungsproductes von unverändertem Theobromin gegeben.

Zu der wässrigen, noch warmen Lösung wurde eine Lösung von Kupfersulfat und Natriumbisulfid nach einem von Krüger <sup>5)</sup> in letzter Zeit ausgearbeiteten Verfahren so lange hinzugefügt, als noch

<sup>1)</sup> E. Rost. Ueber die Ausscheidung des Coffeins und des Theobromins aus dem Thierkörper. Von der medicin. Facultät Heidelberg 1894 gekrönte Preisschrift.

<sup>2)</sup> Die beträchtliche Menge des uns zur Verfügung stehenden Theobromins verdanken wir der Freundlichkeit der chemischen Fabrik Knoll & Co. in Ludwigshafen.

<sup>3)</sup> E. Drechsel, diese Berichte 25, 2454.

<sup>4)</sup> P. Balke. »Zur Kenntniss der Xanthinkörper«. Journ. für prakt. Chem. N. F. Bd. 47.

<sup>5)</sup> Krüger, Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, 351.

ein Niederschlag ausfiel und bis die über demselben stehende Flüssigkeit deutlich grün gefärbt war. Der Niederschlag war flockig, anfangs grünlich-weiss, später bräunlich. Nach 2—3 Stunden wurde filtrirt, ausgewaschen und der Niederschlag mit einer nicht zu heissen Lösung von Schwefelnatrium zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelkupfer wurde mit Essigsäure angesäuert, auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis der Schwefelwasserstoff vollständig vertrieben war, und mit ammoniakalischer Lösung von Silbernitrat gefällt. Es fiel ein weisser, gelatinöser Niederschlag, welcher sich bald schwärzte <sup>1)</sup>, ohne dabei eine merkliche Zersetzung zu erleiden, und sich auch leicht filtriren und auswaschen liess.

In Wasser suspendirt und darin erhitzt wird derselbe durch allmählichen Zusatz von Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction glatt aerlegt. Nach dem Abfiltriren wurde das Chlorsilber noch einige Male mit Wasser ausgekocht, die Filtrate vereinigt und eingedampft. Bei stärkerer Concentration bedeckte sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit Krusten und Knollen, die aus strahligen Kugeln oder zu dichten Fächern vereinigten Nadeln bestanden. Das Gewicht der resultirenden, noch nicht gereinigten Substanz war in Versuch A etwa 3 g, in Versuch B 12 g, während aus dem Hundeharn nur 1½ g des Rohpräparates erhalten wurden. Die Präparate A und B wurden auch weiterhin getrennt untersucht. Das Präparat A wurde nach nochmaligem Umfällen mit Silbernitrat und einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser der Analyse unterworfen. Die von dem Versuch B gelieferten 12 g Substanz wurden vorher der fractionirten Krystallisation unterworfen. Die erste Krystallisation fiel aus etwa 1000 ccm Lösung, während die letzte aus etwa 1 g Substanz bestand und durch allmähliches Einengen der Mutterlauge (bis auf etwa 80 ccm) unter Trennung einiger Zwischenfractionen erhalten wurde. In der letzten Mutterlauge konnten nicht mehr als 0.1—0.2 g zurrückgeblieben sein.

Die Resultate der Analysen <sup>2)</sup> der einzelnen Präparate sind in Folgendem zusammengestellt.

Versuch A (Kaninchenharn) pCt.	Versuch B (Kaninchenharn)			Versuch C (Hundeharn) pCt.	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> pCt.
	Fraction a pCt.	Fraction b pCt.	Fraction c pCt.		
C 43.71	C 43.66, 43.57	C 43.23	C 43.21	C 43.66	C 43.37
H 3.95	H 4.06, 4.10	H 3.89	H 3.94	H 4.13	H 3.61
N 33.87, 33.44	N 33.50, 33.64		N 33.94	N 33.39	N 33.73

<sup>1)</sup> Eher in Folge der Abspaltung einer geringen Menge gebundenen Schwefels als durch etwaige Zersetzung des Silbersalzes.

<sup>2)</sup> Zur C- und H-Bestimmung werden Substanzmengen von 0.2—0.4 g angewendet, zur N-Bestimmung 0.2—0.25 g.

Aus den übereinstimmenden Zahlen ergibt sich die Formel  $C_8H_5N_4O_2$ , welche verdoppelt dem Methylxanthin  $C_8H_8N_4O_2$  zukommt.

Ferner ist es uns gelungen, einige wohl charakterisirte Metallverbindungen, ein Silbersalz, ein Baryumsalz und ein schön krystallisirendes Natriumsalz der Substanz darzustellen. In Wasser gelöst giebt der neue Xanthinkörper mit Kupferoxydulsalzen eine flockige Fällung, mit ammoniakalischer Silberlösung einen im Ueberschuss von Ammoniak unlöslichen, gelatinösen Niederschlag. Mit Wasser ausgewaschen und im Trockenkasten bei  $120\text{--}125^\circ\text{C}$ . bis zum constanten Gewicht getrocknet<sup>1)</sup> gab dasselbe bei der Silberbestimmung 52.9 pCt. Ag, während eine dem Xanthinsilber analog zusammengesetzte Silberverbindung des Methylxanthins  $C_8H_8N_4O_2 \cdot Ag_2O$  54.22 pCt. Ag verlangt.

In heisser Natronlauge (im Verhältniss von 2 Na auf 1 Mol. Methylxanthin) gelöst, gab der Körper eine Ausscheidung von centimeterlangen Krystallen, rhombische Tafeln und Säulen eines Natriumsalzes. Bei  $100\text{--}105^\circ\text{C}$ . bis zur Gewichtconstanz getrocknet ergaben sie einen Natriumgehalt von 11.95 pCt. Na.

Ber. für  $C_8H_5NaN_4O_2$  12.23 pCt. Na.

Die lufttrocknen Krystalle weisen die Zusammensetzung  $C_8H_5NaN_4O_2 + 4H_2O$  auf.

Weiter stellten wir ein Baryumsalz der Substanz dar. Die Lösung des neuen Xanthinderivates in Natronlauge (die Natronlauge wurde frisch aus Natriummetall dargestellt) erstarrt bei Zusatz von Chlorbaryum zu einer Gallerte. Als dieselbe nach dem Abfiltriren und Abpressen in heissem Wasser gelöst wurde, gab die Lösung eine Ausscheidung des Baryumsalzes, die aus zu Kugeln und Rosetten vereinigten Krystallen bestand. Diese Krystalle fielen auch direct aus einer Lösung der Substanz in Barytwasser. Die Baryumbestimmung in einem einmal umkrystallisirten und bei  $100\text{--}105^\circ\text{C}$ . getrockneten Präparate ergab 28.73 pCt. Ba.

Ber. für  $(C_8H_5N_4O_2)_2 Ba$  29.34 pCt. Ba.

Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass die aus dem Theobrominharn dargestellte Substanz als Methylxanthin anzusprechen ist. Diese Annahme wurde noch durch folgenden Versuch bestätigt, in dem es uns gelang, durch Methylierung des Umwandlungsproductes Coffein zu erhalten. 0.4 g (1 Mol.) bei  $130^\circ$  getrockneten Silbersalzes wurden mit 0.8 ccm Methylalkohol und der berechneten Menge (2 Mol.) Methyljodid zusammengebracht und im zugeschmolzenen Rohre auf  $100^\circ\text{C}$ . erhitzt. Nach 24 Stunden wurde der Inhalt des Röhrchens mit Chloroform ausgezogen; der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt

<sup>1)</sup> Die über Schwefelsäure staubtrocken gewordene Silberverbindung ergab bei der genannten Temperatur einen nicht unbeträchtlichen Gewichtsverlust.

ergab seidenglänzende, feine Nadeln. Dieselben durch Sublimation gereinigt, schmolzen bei  $226^{\circ}\text{C}$ ., während bei einem Parallelversuch die durch Sublimation des käuflichen Coffeins erhaltenen Krystalle an unserem Thermometer den Schmelzpunkt  $229^{\circ}\text{C}$ . aufwiesen. Die Krystalle waren in kaltem Wasser leicht löslich, die Lösung zeigte die Weidel'sche Reaction in sehr intensiver Weise und gab keine Fällung mit Kupferoxydulsalzen<sup>1)</sup>. Wenn auch die geringe Substanzmenge die Ausführung einer Elementaranalyse nicht gestattete, so kann es doch keinem Zweifel unterliegen, dass der aus dem Harn dargestellte Körper in Coffein übergeführt worden ist. Damit aber ist seine Zusammensetzung als Methylxanthin erwiesen.

Theobromin wird demnach im thierischen Organismus in Methylxanthin umgewandelt. Wie aus Kaninchenharn und Hundeharn konnten wir auch aus dem Harn des Menschen nach Einnahme von Theobromin einen Körper gewinnen, dessen Eigenschaften mit denen des Methylxanthins vollständig übereinstimmen.

Es erübrigt noch eine kurze Beschreibung des neuen Körpers zu geben. In heissem Wasser gelöst, fällt das Methylxanthin beim Erkalten der Lösung bald in Krusten, bald in Gestalt von mikroskopischen Säulen aus, bald krystallisirt es in halbcentimeterlangen Nadeln. Durchwegs aus solchen Nadeln bestand das Präparat aus Hundeharn. Zuweilen aber, besonders beim raschen Einengen der etwa noch gefärbten Lösung, fiel der Körper auch amorph aus. Ebenso wird er amorph, flockig durch Essigsäure aus seiner Lösung in Alkalien ausgefällt; die Flocken wandeln sich aber bald in Krystalle um. Aus der Lösung in Natronlauge wird Methylxanthin durch Ammoniaksalze wieder ausgefällt. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bis gegen  $310^{\circ}\text{C}$ .; das Schmelzen findet unter Zersetzung und Sublimation statt. 1 g Methylxanthin löst sich in 1592 Theilen Wasser bei  $18^{\circ}\text{C}$ ., in 109 Theilen kochenden Wassers, in 7575 ccm Alkohol absol. bei  $17^{\circ}\text{C}$ . und in 2250 ccm kochenden Alkohols. In Chloroform ist es unlöslich. Das Methylxanthin giebt die Weidel'sche Reaction in sehr intensiver Weise, aber nicht die sogenannte »Xanthinprobe«.

Es bleibt vorläufig dahingestellt, in wie weit die eigenthümliche Abspaltung einer an ein Stickstoffatom gebundenen Methylgruppe eine im Thierkörper verbreitete Erscheinung ist. Jedenfalls findet diese Abspaltung auch beim Coffein statt. Denn obgleich unsere Versuche über das Coffein noch nicht abgeschlossen sind, haben sie uns doch schon ergeben, dass nach Eingabe von Coffein im Harn der Versuchsthiere ein Körper erscheint, der in allen Eigenschaften vollständig mit

<sup>1)</sup> Vergl. Balke l. c.

dem Methylxanthin übereinstimmt, dass also auch Coffein im Organismus in Methylxanthin übergeführt wird.

Methylirte Xanthinderivate sind bereits öfters als Bestandtheile des normalen Harns gefunden worden, so insbesondere von Salomon<sup>1)</sup> ein Körper von der Zusammensetzung des Methylxanthins (Heteroxanthin). Es fehlt uns an genügenden Beweisen, um die Identität des Heteroxanthins mit unserem Methylxanthin zu behaupten, doch können wir die Vermuthung nicht zurückweisen, dass auch das Heteroxanthin durch Abspaltung der Methylgruppe aus einem höher methylirten Xanthinderivat hervorgeht; dafür spricht der Umstand, dass es nur in äusserst geringer Menge aus dem Harn erhalten wurde, und dass man es niemals als Bestandtheil der Zellkerne neben den bekannten Xanthinkörpern gefunden hat. Seine Muttersubstanz wäre dann wohl in den höher methylirten Xanthinderivaten der Pflanzennahrung zu suchen.

Heidelberg, Pharmakologisches Institut, April 1895.

## 222. Br. Pawlewski: Ueber die Einwirkung von Phtalylchlorid auf die Nitraniline.

[Eingeg. am 6. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.]

Die Arbeit von Hrn. N. Dobreff, welche unter obigem Titel im letzten Hefte der Berichte erschienen ist, nöthigt mich zur Veröffentlichung dieser Mittheilung, obgleich ich meine Arbeiten in dieser Richtung nicht als beendet ansehen kann und obwohl meine Resultate nicht vollkommen mit den Resultaten des Hrn. N. Dobreff übereinstimmen.

In meiner Arbeit über die Einwirkung von Phtalylchlorid auf Dinitrodiazoamidobenzole, welche der Redaction der Berichte Ende November 1894 eingesendet wurde, sage ich wörtlich: »Auf Grund der beobachteten Einwirkung von Phtalylchlorid auf Dinitrodiazoamidobenzole lässt sich vermuthen, dass Phtalylchlorid mit Nitranilinen ebenfalls dieselben Nitrophtalanile liefern wird. Der Versuch bestätigt vollkommen, wie ich in Kurzem zeigen werde, diese meine Vermuthung«.

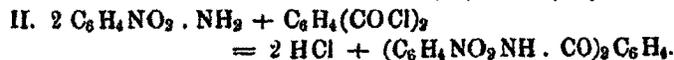
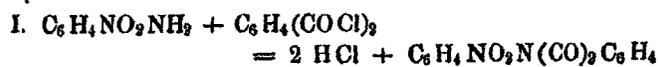
Hinzusetzen muss ich hierbei, dass ich, obwohl meine Arbeit über die Einwirkung von Phtalylchlorid auf Dinitrodiazoamidobenzole der Redaction der Berichte Ende November 1894 überreicht wurde, die Resultate sowohl dieser Arbeit, als auch der Arbeit über die Einwirkung von Phtalylchlorid auf Nitraniline bereits in der zweiten Hälfte des Juni 1894 veröffentlichte, und zwar auf dem »siebenten Congresse der polnischen Aerzte und Naturforscher in Lemberg«, was die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 3406.

Protocolle und Publicationen dieses Congresses bezeugen. Herr N. Dobreff berichtet, dass er seine Arbeiten im September 1894 begonnen habe.

Es geht mir in diesem Falle nicht so um die Priorität, als vielmehr um die Darstellung der Sache im eigentlichen Lichte.

Die Einwirkung von Phtalylchlorid auf Nitraniline ergiebt, den Umständen entsprechend, zweierlei Products: Nitrophtalanile und Nitrophtalanilide:



Die erstgenannten Körper, d. h. die Nitrophtalanile, erhält man durch Erhitzen der entsprechenden Nitraniline mit einem Ueberschuss von Phtalylchlorid über den Siedepunkt dieses letzteren Körpers — die anderen, d. h. die Nitrophtalanilide, entstehen beim Erwärmen auf dem Wasserbade oder auch schon ohne Erwärmen bei der Einwirkung von 2 Mol. Nitranilin auf 1 Mol. Phtalylchlorid.

Zu reinen Producten gelange ich bedeutend leichter als Hr. N. Dobreff; bei den Nitrophtalanilen wasche ich das Reactionsproduct mehrere Male mit heissem Benzol oder Toluol, hierauf mit kochendem Alkohol von 95° Tr. und den Rückstand lasse ich aus Eisessig auskrystallisiren; bei den Nitrophtalaniliden erwärme ich das Reactionsproduct 2- bis 4-mal mit Benzol und lasse aus Alkohol auskrystallisiren, in welchem diese Körper ziemlich leicht löslich sind, während *p*- und *m*-Nitrophtalanile in Alkohol fast unlöslich sind und *o*-Nitrophtalanil in demselben ebenfalls ziemlich schwer löslich ist.

Auf obige Art erhielt ich Resultate, welche ich nachstehend anführe:

Paranitrophtalanil,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ , stellt ein amorphes, feines, fast weisses, bei 262—263° schmelzendes Pulver dar. Bei der Analyse dieses Körpers wurden folgende Zahlen erhalten:

Procente: C 62.60, H 3.21, N 10.98.

Hr. N. Dobreff erhält diesen Körper als gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 190—190.5° C. Ich habe Paranitrophtalanil etwa 6 Mal dargestellt und immer habe ich einen weissen, bei 262—264° C. schmelzenden Körper erhalten. Das Paranitrophtalanil aus Dinitrodiazoamidobenzol zeigt auch dieselben Eigenschaften.

Metanitrophtalanil stellt entweder ein weisses amorphes Pulver, oder, aus grossen Mengen Eisessig krystallisirt, lange, farblose Nadelchen dar. Sowohl der eine als auch der andere Körper schmilzt bei 242—244° C. Die Analyse dieses Körpers ergab:

Procente: C 62.79, H 3.27, N 11.21.

Diesen Körper erhielt bereits früher S. Gabriel<sup>1)</sup> und sein Körper stimmt in den Eigenschaften vollkommen mit meinem Körper überein. Metanitrophtalanil aus Dinitrodiazoamidobenzol schmilzt auch bei 242—244° C. Hr. N. Dobreff findet den Schmelzpunkt dieses Körpers 236—236,5° C.

Ortonitrophtalanil krystallisirt aus Essigsäure in zolllangen, schwach gelblichen Nadelchen, welche bei 200—203° schmelzen. Es krystallisirt auch aus Alkohol von 98° Tr. in langen gelblichen Nadelchen von demselben Schmelzpunkte. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Procente: C 62,84, 62,97, H 4,05, 3,43, N 11,12.

Paranitrophtalanilid,  $C_{20}H_{14}N_4O_6$ , stellt ein leichtes Pulver von gelblicher Farbe dar, welches bei 230—232° schmilzt. Aus grossen Mengen Essigsäure umkrystallisirt, erhält man gelbliche Körner, welche bei 232—234° schmelzen. Bei der Analyse erhielt man folgende Resultate:

Procente: C 59,16, 59,14, H 3,72, 3,51, N 14,07.

was vollkommen der Formel  $C_{20}H_{14}N_4O_6$  entspricht.

Orthonitrophtalanilid kann ohne Erwärmen der auf einander reagirenden Körper erhalten werden. Aus Essigsäure erhält man feine, seidenglänzende, gelbliche Nadelchen, welche bei 180—184° C. schmelzen. Die Analysen ergaben:

Procente: C 59,15, 59,11, H 4,10, 3,82, N 14,22.

Metanitrophtalanilid erfordert weitere Untersuchung, denn obgleich die Analysen für die Formel  $C_{20}H_{14}N_4O_6$  sprechen, fand ich den Schmelzpunkt dieses Körpers fast identisch mit dem Schmelzpunkt des Paranitrophtalanilids, was eine Erklärung erheischt.

### 223. Robert Otto und K. Mühle: Notiz über die Darstellung des Aethylidendiphenylsulfons.

(Eingegangen am 7. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Das einfachste der Reihe  $\begin{matrix} H \\ R \end{matrix} > C(SO_2R)_2$  angehörende Disulfon mit aromatischem Kohlenwasserstoffreste innerhalb des Sulfonradicales, das Aethylidendiphenylsulfon, erhält man nach R. Escales und E. Baumann<sup>2)</sup> aus der Phenylmercaptolbrenztraubensäure ( $CH_3 \cdot C(SC_6H_5)_2 COOH$ ), die ihrerseits nach denselben Autoren aus Brenztraubensäure und Phenylmercaptan dargestellt werden kann,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 2260.

<sup>2)</sup> Ueber einige Disulfone, diese Berichte 19, 2314.

indem man das Kaliumsalz jener Säure in sehr verdünnter wässriger Lösung unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure mittels einer 1procentigen Kaliumpermanganatlösung oxydirt und das erhaltene Rohsulfon durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol von einer niedriger schmelzenden Beimengung befreit. Auch aus dem Phenylmercaptal des Acetaldehyds ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ ) entsteht nach R. Escalas und E. Baumann auf dem gleichen Wege das Sulfon, doch dauert die Oxydation wegen der Wasserunlöslichkeit des Ausgangsmaterials etwa acht Tage. Wendet man concentrirte Lösungen von Kaliumpermanganat an und oxydirt unter Zusatz von Schwefelsäure, so erhält man kaum Sulfon, wesentlich nur ein wasserunlösliches Oel. Bei Versuchen, den Thioäther mit Chromsäure oder Salpetersäure zu oxydiren, ergab sich gar kein Sulfon.

Bei Gelegenheit unserer Versuche über die Einwirkung von Mercaptiden auf Halogenalkylene<sup>1)</sup> stellten wir aus Aethylidenchlorid und Natriumthiophenol das Aethylidendithiophenyl dar und versuchten diesen Thioäther in Eisessig, worin er sich in jedem Verhältniss löst, durch Kaliumpermanganat zu dem entsprechenden Disulfon zu oxydiren. Es zeigte sich, dass diese Methode eine recht befriedigende Ausbeute giebt und, da sie auf der Anwendung eines leichter als die Phenylmercaptolbrenztraubensäure zu beschaffenden Ausgangsmaterials fusst, zudem unmittelbar zu einem fast reinen Sulfone führt, den anderen Methoden vorzuziehen sein dürfte.

Zu einer Lösung des Thioäthers in dem mehrfachen Volumen Eisessig setzt man in kleinen Antheilen, um zu weit gehende Temperaturerhöhung zu vermeiden, etwas mehr als die berechnete Menge fein gepulverten Kaliumpermanganats, verdünnt dann mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure, bis zum Verschwinden des Manganhyperoxydhydrats, und reinigt das ungelöst bleibende Sulfon durch Umkrystallisiren aus Alkohol. 10 g des rohen Thioäthers gaben etwa 6 g Sulfon. Bei einem Versuche wurde dieses aus der sauren Flüssigkeit mit Aether aufgenommen. Dieser hinterliess das Sulfon beim Verdunsten sofort im Zustande völliger Reinheit, zwischen 101—102° schmelzend.

Ein Versuch, den Thioäther mit einer 3procentigen Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von etwas Benzol, unter jeweiligem gelindem Erwärmen, Zusatz von Schwefelsäure und häufigem Umschütteln zu oxydiren, ergab, dass der Process sich nur äusserst langsam vollzog.

<sup>1)</sup> Ueber Verbindungen des Phenylmercaptans mit Ketonsäuren, diese Berichte 19, 1787.

<sup>2)</sup> Vergl. die betr. Mittheilung: Beitrag zur Frage der Analogie im Verhalten von Halogenalkylenen gegen Natrium und ähnlich wirkende Metalle einerseits und Mercaptide andererseits im Journ. f. prakt. Chem. [2] 51, 513.

Der Thioäther entsteht, anscheinend quantitativ, durch mehr-  
tägiges Erwärmen von Natriumthiophenol zweckmässig mit einem  
Ueberschuss von Aethylidenchlorid in Alkohol am Rückflussekühler.  
Er bildete ein gelbliches, mercaptanartig riechendes wasserunlösliches  
Oel, das in jedem Verhältnisse mit Aether, Alkohol wie auch Ben-  
zol sich mischen liess.

**224. Hans Stobbe: Ueber die Condensation von Ketonen  
mit Estern zweibasischer Säuren unter dem Einflusse von  
Natriumäthylat.**

(Eingegangen am 9. Mai.)

Die Abhandlungen von Japp und Davidson<sup>1)</sup> und von  
Meyenberg<sup>2)</sup> veranlassen mich zu folgender vorläufigen Mittheilung:

Ich habe gezeigt<sup>3)</sup>, dass man bei der Einwirkung von Natrium-  
äthylat auf ein Gemenge eines Ketones mit Bernsteinsäureester zwei  
isomere Säuren der Itacon- und Aticonsäure-Reihe von der allge-  
meinen Formel  $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} > C : C . COOH$  erhält und ich habe bis jetzt  
CH<sub>2</sub>. COOH

die Condensationsproducte des Acetons, des Methyl-Aethylketons und  
des Acetophenons beschrieben. Es ist meine nächste Aufgabe ge-  
wesen, diese Producte genauer zu untersuchen, besonders die in  
geringerer Menge entstehenden Säuren, die Methyl-Aethyl-Itaconsäure  
und die Methyl-Phenyl-Aticonsäure, und ferner musste diese Conden-  
sations-Methode auf andere Ketone und Ester ausgedehnt werden.

In Gemeinschaft mit mehreren Herren werden untersucht die  
Reactionsproducte:

1. aus Bernsteinsäureester mit Benzophenon, Dibenzyl-Keton,  
Benzoin, Benzil, Benzoylaceton, Acetonylaceton;
2. aus Brenzweinsäureester und Benzophenon;
4. aus Malonsäureester mit Aceton, Methyl-Aethyl-Keton, Aceto-  
phenon und Benzophenon;
4. aus Malonsäureester und Acetessigester.

Die äusseren Erscheinungen und der Verlauf der Reaction sind  
bei den Synthesen mit Malonsäureester andere als mit Bernsteinsäure-  
ester. Giebt man zu dem Natriumäthylat, welches in absolutem  
Aether suspendirt ist, tropfenweise das Gemenge des Bernsteinsäure-

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1895, 132.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 785.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2312 und Ann. d. Chem. 282, 280.

esters und des Ketons, so verwandelt es sich in mehreren Tagen direct in einen hellbraunen Schlamm von Natriumsalzen.

Bei Verwendung eines Gemenges des Malonsäureesters und des Ketons scheidet sich bei Eiskühlung in der ätherischen Flüssigkeit zunächst der Natriummalonsäureester ab. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt diese Natriumverbindung mit dem Keton zuweilen unter starker Erwärmung in Reaction; es resultirt eine hellbraune klare Lösung, aus welcher sich allmählich hellbraune Natriumsalze absetzen. Das ganze Reactionsproduct wird mit Wasser geschüttelt; man erhält zwei Lösungen, eine wässrig-alkalische, welche alle Säuren enthält, und eine ätherische, in welcher Ester und unverändertes Keton vorhanden sind. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit bekommt man ölige Fällungen, die in Aether aufgenommen werden. Die anfangs öligen Rückstände der ätherischen Lösungen erstarren nach einiger Zeit zu krystallinischen Säuren.

So konnte z. B. Hr. Carl Meyer aus den Reactionsproducten des Acetons mit Malonsäureester bis jetzt zwei Säuren isoliren, von denen die eine nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 74—76° schmolz, die andere nach ihrer Reinigung durch Aether oder Wasser den Schmelzpunkt 146—148° hatte. Die letztere besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}O_4$ .

Procente: C 68.56, H 8.57.

Gef. » » 68.15, 68.21, » 8.65, 8.61.

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Siedemethode ergab das Moleculargewicht  $M = 156$ , berechnet 140. Eine Titrirung gab stimmende Werthe für die Formel  $C_7H_{11}COOH$ .

Ueber die Constitution dieser Säure können wir vorläufig nichts Bestimmtes angeben.

Ich beabsichtige die Resultate aller dieser Untersuchungen im Zusammenhange zu veröffentlichen und bitte auch, mir das Studium dieser Reaction zwischen Ketonen und den höheren Homologen des Bernsteinsäureesters für einige Zeit überlassen zu wollen.

Leipzig. I. chemisches Universitätslaboratorium.

## 225. R. von Rothenburg: Berichtigung.

(Eingegangen am 30. April.)

Hr. Prof. Dr. L. Knorr schreibt in einem der letzten Hefte dieser Berichte (Seite 702, Zeile 1 und 2 v. u. und Seite 703, Zeile 1—3 v. o.) in der Kritik meiner Publicationen:

»Die in den verschiedenen Patentschriften der Farbwerke Höchst enthaltenen entgegenstehenden, experimentell festgestellten Thatsachen werden von ihm als falsche Angaben charakterisirt, welche nur den Zweck haben sollen, eventuelle Umgehungen des ältesten Antipyrinpatentes zu verhindern.«

Die betreffende Stelle in der Originalabhandlung (Journ. f. prakt. Chem. 51, Seite 162, Zeile 1—6 v. u.) um die es sich allein handeln kann, lautet:

»Praktisch erscheint diese Frage (nämlich nach der Constitution der Pyrazolonderivate, die in den D. R.-P. Nr. 64444, 72824 und 77301 beschrieben sind) belanglos, denn es dürfte keinem Zweifel unterliegen, dass alles »Antipyrin«, das als Heilmittel verwendet wird, echtes Antipyrin ist, gewonnen nach dem Verfahren des ältesten Knorr'schen D. R.-P. Nr. 26429. Alle anderen Patente bezwecken nur, Umgehungen zu verhindern.«

## 226. A. Hantzsch: Ueber Bamberger's »Isomererscheinungen auf dem Gebiete der Azokörper«.

(Eingegangen am 10. Mai.)

Ueber die von Hrn. Bamberger schon vor einiger Zeit<sup>1)</sup> angekündigten isomeren Azofarbstoffe hat das jüngst erschienene Heft der Berichte<sup>2)</sup> die wohl von den verschiedensten Seiten mit Spannung erwarteten Details gebracht. Danach entstehen aus Nitrodiazobenzolsalzen, und zwar besonders aus Nitroantidiazobenzolhydrat und  $\alpha$ -Naphthol zwei verschiedene Nitrobenzol-azo-naphthole; ebenso aus Nitrodiazotoluolhydrat und  $\alpha$ -Naphthol zwei isomere Nitrotoluolazonaphthole. Hr. Bamberger hat eine ganze Reihe von Versuchen angestellt, den einen Farbstoff in den anderen überzuführen, indess ohne Erfolg. Er kommt daher schliesslich auf die Vermuthung, dass Stereoisomerie unwahrscheinlich sei, hat aber die wohl vorher zu erörternde Frage nach ihrer Structurisomerie nicht behandelt und schliesst seine Ab-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 449.<sup>2)</sup> S. 837—854.

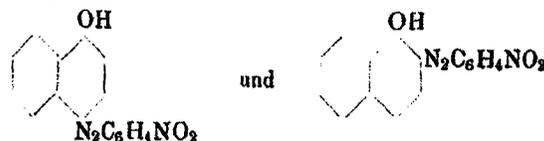
handlung damit, dass er die »Erwägungen über die Ursachen dieser Isomerieerscheinungen auf später verschiebt«.

Welcher Art diese Isomerie sein dürfte, darauf wird der aufmerksame Leser der Bamberger'schen Abhandlung sofort geführt. Diese Vermuthung ist weiterhin so leicht auf ihre Richtigkeit zu prüfen, dass ich, um die Frage zu erledigen, nicht gezögert habe, die betr. Versuche auszuführen.

In den Mittheilungen Hrn. Bamberger's ist ausgesprochen, dass die ihm ihrer Natur nach unbekanntem isomeren Azofarbstoffe aus Nitrodiazobenzol weder durch Combination mit Phenol, noch mit  $\beta$ -Naphthol u. a., sondern nur durch Kupplung mit  $\alpha$ -Naphthol entstehen. Damit drängt sich wohl unwillkürlich der Gedanke auf, dass diese Isomerie auf einer specifischen Eigenart des  $\alpha$ -Naphthols beruht, und zwar darauf, dass die in den Naphthalinkern eintretende nitrirte Azogruppe,  $N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , zwei verschiedene Wasserstoffatome dieses Kerns substituiren werde; endlich, dass nach bekannten Analogien hierbei ausser der bevorzugten Parastellung auch die Orthostellung zum Hydroxyl besetzt werden dürfte.

Diese Vermuthung hat sich auf's Einfachste — nämlich durch Reduction der beiden isomeren Azofarbstoffe und Untersuchung ihrer Spaltstücke — bestätigen lassen.

Die von Hrn. Bamberger als  $\alpha$ -Isomeres bezeichnete Verbindung liefert hierbei 1.4-Aminonaphthol; das sogen.  $\beta$ -Isomere liefert 1.2-Aminonaphthol. Die beiden Azofarbstoffe sind also structurisomer gemäss den Formeln:



$\alpha$ -Paravorbundung, Schmp. 277—279°.  $\beta$ -Orthovorbundung, Schmp. 235°.

Die beiden Isomeren, aus Nitroantidiazobenzolhydrat dargestellt und durch siedenden Amylalkohol von einander getrennt, wurden mit Zinnchlorür und Salzsäure bis zur Entfärbung digerirt und in Lösung gebracht, was bei der  $\alpha$ -Verbindung erheblich leichter als bei der  $\beta$ -Verbindung gelang. Die verdünnten und entzinneten Filtrate wurden — unter Vernachlässigung des *p*-Phenylendiamins — auf die gebildeten Naphthalinderivate hin genauer untersucht. Diese waren durchweg verschieden. Die hellgelbe Lösung aus dem  $\alpha$ -Farbstoff wurde mit Soda abgestampft und ergab im Aetherauszuge das leicht veränderliche und sich verfärbende 1.4-Aminonaphthol. Dasselbe wurde deshalb direct in schwach saurer Lösung mit Eisenchlorid behandelt, und ergab dadurch das für 1.4-Aminonaphthol charakteristische 1.4-Naphtochinon, welches nach dem Sublimiren bei 124° (angegeben 125°) schmolz, und im übrigen alle Eigenschaften desselben aufwies.

Die aus dem  $\beta$ -Farbstoff hervorgegangene salzsaure Lösung, welche bei weiterer Verarbeitung farblos geblieben war, zeigte ein ganz anderes Verhalten. Das zu erwartende 1.2-Aminonaphtol ist zwar ebenfalls nach den Angaben der Literatur direct schwierig zu charakterisiren. Allein es zeigt nach Liebermann und Jacobson<sup>1)</sup> eine sehr prägnante Farbenreaction: die saure Lösung färbt sich durch überschüssiges Ammoniak zuerst grünlich, dann von der Oberfläche aus blauviolett und scheidet sodann violette Häutchen von

Imidonaphtochinon,  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH \end{matrix}$  (1) ab. Genau so verhielt sich die

vorliegende Lösung; auch liess sich das entstandene Imidochinon aus alkoholischer Lösung als schwarzblaues Pulver von Sammetglanz erhalten. Die isomeren Nitrobenzolazo- $\alpha$ -Naphthole sind damit als structurisomere *o*- und *p*-Azofarbstoffe nachgewiesen worden. Dasselbe gilt natürlich von den isomeren Nitrotoluolazonaphtolen.

Nur um dem etwaigen Einwurfe des Hrn. B. zu begegnen, dass ich mich mit der Aufklärung einer von ihm entdeckten Isomerie vielleicht nicht hätte befassen sollen, mache ich darauf aufmerksam, dass Hr. B. in seiner ausgedehnten Abhandlung »über Isomerieerscheinungen auf dem Gebiete der Azokörper« die einfachen grundlegenden Versuche nicht einmal angedeutet hat, welche nur einige Tage in Anspruch genommen hätten. Wohl aber führt Hr. B. verschiedene nach meiner Meinung unmögliche Stereoformeln an und bemerkt sogar, dass »diese Isomerie von gleicher Art sein kann wie diejenige der Diazohydrate«.

Unter diesen Verhältnissen war die Aufklärung wohl im Interesse der Sache geboten<sup>2)</sup>.

Für die Ausführung der Versuche habe ich meinem Privatassistenten, Hrn. H. Ley, bestens zu danken.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 211, 55.

<sup>2)</sup> Bei dieser Gelegenheit sei ein Zusatz zu meinen Mittheilungen über Diazochloride (diese Berichte 28, 681) gemacht. Wie daselbst erwähnt, hatte ich völlig neutral reagirendes *p*-Brom- und *p*-Nitrodiazobenzolchlorid nicht erhalten können und die sauer reagirende Verunreinigung im ersteren Falle auf *p*-Bromanilionsalz auch deshalb zurückgeführt, weil mein Präparat in verdünnter wässriger Lösung mit Kali eine geringe Fällung von Bisdiazamidobenzol erzeugte. Wie Hr. Bamberger inzwischen nachgewiesen hat, giebt auch das reine Nitrat mit Kali Bisdiazamidobenzol, aber nur in concentrirteren Lösungen, während die verdünnten, wie ich mich wiederum überzeugte, nicht gefällt werden. Hierdurch wird der scheinbare Widerspruch zwischen beiden Beobachtungen beseitigt. Inzwischen habe ich die leichter zu reinigenden, weil schwerer löslichen *p*-Brom- und *p*-Nitrodiazobenzolbromide rein, d. i. von neutraler Reaction gewonnen, sodass damit die Natur der den Chloriden anhaftenden Verunreinigung als bedeutungslos dahingestellt bleiben kann.

**227. Angelo Angeli: Ueber die Verwandlung des Camphers in eine isomere ungesättigte Verbindung.**

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

In einer kürzlich mit E. Rimini veröffentlichten Mittheilung habe ich einen Körper von der Formel

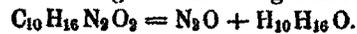


beschrieben, welcher aus Campheroxim und salpetriger Säure entsteht. Die neue Verbindung, welche in Alkalien unlöslich ist, wird durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, in der Kälte, unter Gasentwicklung zersetzt und es entsteht dabei eine ölige Flüssigkeit, die zum grösseren Theile aus einem Keton besteht. Aus dem Zersetzungsproduct lässt sich nämlich mit Hydroxylamin ein Oxim erhalten, welches bei 106° schmilzt und dieselbe Zusammensetzung



wie das Campheroxim aufweist.

Das neue Oxim bildet durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das Keton, aus dem es entstanden ist, zurück. Dasselbe stellt eine dicke, ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar. Sowohl das Keton als die entsprechende Oximverbindung sind sicher ungesättigte Körper, da sie Permanganat sofort entfärben. Die Bildung des Ketons aus der anfangs erwähnten Dinitrosoverbindung wird sich wahrscheinlich durch die folgende Gleichung ausdrücken lassen:



Durch die vorliegende Mittheilung möchte ich mir das Studium der hier angedeuteten Reactionen vorbehalten.

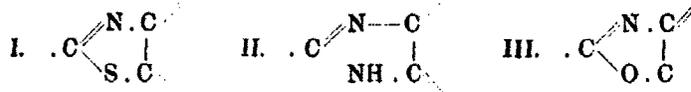
Bologna, den 2. Mai 1895.

**228. Eug. Lellmann und Ludw. Ebel: Zur Kenntniss amidirter Benzenylamidophenole.**

(Eingegangen am 11. Mai.)

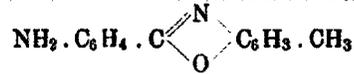
Aus den von Rich. Hailer (siehe diese Berichte 26, 2759) angestellten Versuchen über Analoga des Dehydrothiolumidins geht hervor, dass die Fähigkeit, ungebeizte Baumwolle zu färben, bestehen bleibt, wenn man in dem eigenthümlichen fünfgliedrigen Ringe, den das Dehydrothiolumidin und dessen Abkömmlinge, die Primulinfarbstoffe, besitzen, und auf dessen Vorhandensein diese Färbekraft wohl zurückzuführen ist, das Schwefelatom durch die NH-Gruppe ersetzt. Die Vermuthung, dass diese Fähigkeit, durch Diazotirung und Combination mit Naphtolen, Naphtolsulfonsäuren etc. substantive Farbstoffe

zu liefern, auch denjenigen Basen zukäme, welche in dem fünfgliedrigen Ringe statt des Schwefelatoms, bezüglich der Imidgruppe, ein Sauerstoff-Atom enthalten, wird durch die im Folgenden beschriebenen Versuche bestätigt. (Näheres s. gleichnamige Dissertation von Ludw. Ebel<sup>1</sup> Giessen 1895.) Es verhalten sich also die drei chromophoren Ringe:



analog.

Die beiden Basen, das *p*-Amidobenzoyl-*o*-amido-*p*-kresol und das *m*-Amidobenzoyl-*o*-amido-*p*-kresol



wurden gewonnen durch Reduction des *p*-Nitrobenzoësäure-*m*-nitro-*p*-kresylesters resp. des *m*-Nitrobenzoësäure-*m*-nitro-*p*-kresylesters  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3$ .

I. Zur Darstellung des *p*-Nitrobenzoësäure-*m*-nitro-*p*-kresylesters wurden die berechneten Mengen von *p*-Nitrobenzoylchlorid und *m*-Nitro-*p*-kresol im Kölbchen auf 100—160° erhitzt. Der mit alkalischem Wasser ausgewaschene, aus Alkohol umkrystallisirte Ester schmilzt bei 132—133°, ist in Aether schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich. Er wird in fein zerriebenem Zustand in eine heisse, concentrirt salzsaure Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür nebst einem Ueberschuss an solchem eingetragen und glatt reducirt, wobei sich das Zinnchloriddoppelsalz der Base ausscheidet. Den chemischen Vorgang bei dieser Reduction des *m*-Nitro-*p*-kresyl-*p*-nitrobenzoats kann man sich in zwei Phasen getrennt vorstellen, in deren einer sich zunächst das *m*-Amido-*p*-kresol-*p*-amidobenzoat bildet, das sich sogleich durch Wasseraustritt zu dem Anhydrokörper condensirt. Entgegen den meisten Beobachtungen an Zinndoppelsalzen vermag man mittels eines Zinkstreifens und selbst Zinkstaubs aus der verdünnt alkoholischen Lösung dieses Zinndoppelsalzes das Zinkdoppelsalz nicht zu erhalten, trotzdem letzteres leicht löslich ist.

Zur Darstellung der Base wird das Zinndoppelsalz fein zerrieben, mit Alkohol befeuchtet, mit Aether übergossen und unter Erwärmen am Rückflusskühler durch gasförmiges Ammoniak glatt zerlegt. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt die Base in zwei verschiedenen Krystallformen aus von den Schmelzpunkten 187 und 188°. Sublimirt zeigen beide denselben Schmp. 188°. In Alkohol und Aether ist die Base schwer löslich mit blauer Fluorescenz, in kaltem Chloroform, Benzol und Toluol ebenfalls schwer, dagegen in diesen Lösungsmitteln

heiss ziemlich leicht. Das *p*-Amidobenzoyl-*o*-amido-*p*-kresol giebt diazotirt und combinirt mit  $\beta$ -Naphthol und mit R-Salz carmoisinrothe, säurebeständige, substantive Baumwollfarbstoffe.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}ON_2$ .

Procente: C 75.00, H 5.35, N 12.50.

Gef. » » 74.59, » 5.64, » 12.65.

Dargestellt und untersucht wurden ferner das Platindoppelsalz, das schwefelsaure und das oxalsaure Salz dieser Base.

II. Der *m*-Nitrobenzoësaure-*m*-nitro-*p*-kresylester wird dargestellt, indem man zu der alkalischen wässrigen Lösung des *m*-Nitro-*p*-kresols die berechnete Menge nebst einem Ueberschuss von 15 pCt. an flüssigem *m*-Nitrobenzoylchlorid unter kräftigem Umschütteln allmählich zufließen lässt, wobei man eine Ausbeute von 85 pCt. der theoretischen Menge an Ester erhält. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 143–144°. In Alkohol ist er ziemlich schwer, in Eisessig, Aceton und Benzol sehr leicht löslich.

Er wird in derselben Weise wie der *p*-Nitrobenzoësaure-*m*-nitro-*p*-kresylester mit Zinnchlorür reducirt. Bei dieser, in der Siedehitze glatt verlaufenden Reaction scheidet sich das Zinnchloriddoppelsalz des *m*-Amidobenzoyl-*o*-amido-*p*-kresols flockig aus und ist in angesäuertem Wasser löslich. Zur Abscheidung der Base wird es mit Aether übergossen und unter Erwärmen am Rückflusskühler gasförmiges Ammoniak eingeleitet, bis eine Probe der ätherischen Lösung keine anorganische Substanz mehr enthält. Das *m*-Amidobenzoyl-*o*-amido-*p*-kresol ist in Alkohol und Aether schwer löslich und krystallisirt aus letzterem in weissen sublimationsfähigen Nadelchen, die bei 160½–161½° schmelzen. Beide Lösungen fluoresciren. Auch aus dieser Base erhält man durch Diazotirung und Combination mit  $\beta$ -Naphthol und R-Salz rothe substantive Baumwollfarbstoffe, die säurebeständig sind.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}ON_2$ .

Procente: C 75.00, H 5.35, N 12.50.

Gef. » » 74.81, » 5.45, » 12.41.

Von Salzen dieser Base wurden das Platindoppelsalz, das schwefelsaure und das salzsaure Salz dargestellt und analysirt.

229. K. Auwers: Bemerkungen zu der Mittheilung von  
A. Meyenberg: Ueber die Condensation von Malonester mit  
Aceton.

(Eingegangen am 14. Mai.)

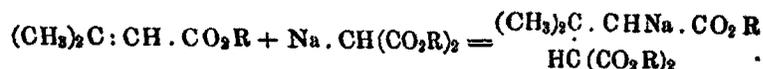
Im 7. Hefte dieses Jahrganges der »Berichte« (S. 785) beschreibt  
A. Meyenberg die Darstellung der Isopropylmalonsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , und stellt Versuche zur Gewinnung einer »Nor-Campher-  
säure«,  $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array} > \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , in Aussicht. Dies veranlasst mich,

kurz über ähnliche Versuche zu berichten, die seit längerer Zeit im  
Gange sind, jedoch noch nicht zu dem gewünschten Ziel geführt  
haben.

Um das Ausgangsmaterial zur Synthese der Nor-Camphersäure,  
die Verbindung  $(\text{C O}_2\text{R})_2\text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{C O}_2\text{R})_2$ , zu ge-  
winnen, wurde zunächst die Einwirkung von Chloracetol,  $\text{CH}_2 \cdot \text{C O}_2\text{H} \cdot \text{CH}_3$ , auf Natriummalonsäureester studirt. Bis jetzt gelang  
es jedoch nicht, eine auch nur einigermaassen glatte Umsetzung zwischen  
den beiden Substanzen zu erzielen, vielmehr blieb der Malonsäure-  
ester, selbst wenn im Rohr bei höherer Temperatur gearbeitet wurde,  
grösstentheils unverändert.

Ebenso ungünstig verliefen einige Versuche, nach dem Vorbild  
der Knoevenagel'schen <sup>1)</sup> Methode zur Darstellung der Glutarsäure,  
1 Mol. Aceton mit 2 Mol. Malonsäureester oder Cyanessigester in  
Gegenwart eines secundärenamins zu condensiren. Unter den bis  
jetzt eingehaltenen Bedingungen entstanden regelmässig nur sehr ge-  
ringe Mengen hochsiedender Producte, die vielleicht die gewünschten  
Condensationsproducte darstellten, deren Quantität aber zu näherer  
Untersuchung und weiterer Verarbeitung nicht ausreichte. Immerhin  
erscheint es nicht ausgeschlossen, dass durch weitere Abänderung  
der Versuchsbedingungen auf diesem Wege bessere Resultate erzielt  
werden können.

Eine weitere Reihe von Versuchen, die von Hrn. stud. Avery  
mit grossem Eifer und Geschick angestellt wurden, betraf die Con-  
densation des Dimethylakrylsäureesters mit Natriummalonsäureester  
nach dem Schema



Der Dimethylakrylsäureester wurde nach der vortrefflichen Me-  
thode von Weinig <sup>2)</sup> durch Kochen von  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureester  
mit Diäthylanilin in einer Ausbeute von 90 pCt. der Theorie ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2345.

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. 280, 252 ff.

wonnen. Dagegen machte die Condensation des Esters mit Natriummalonsäureester unerwartete Schwierigkeiten. Während alle früher von mir untersuchten ähnlichen Condensationsvorgänge verhältnissmässig glatt verlaufen, wenn man die Componenten einige Stunden in alkoholischer oder benzolischer Lösung auf dem Wasserbade digerirt, entstanden im vorliegenden Falle unter diesen Bedingungen nur etwa 8 pCt. der Theorie von dem zu erwartenden Tricarbonsäureester. Wurde der Alkohol durch Xylol ersetzt und das Gemisch im Oelbade auf  $130^{\circ}$  erhitzt, so wurden auch nicht mehr als ungefähr 25 pCt. der Theorie an Condensationsproduct gewonnen. Etwa die gleiche Ausbeute wurde erhalten, wenn man Natriummalonsäureester und Dimethylakrylsäureester im Rohr einige Stunden auf  $98^{\circ}$  erhitzte. Wesentlich besser war dagegen das Resultat, als das Natrium durch Kalium ersetzt wurde. Als beispielsweise 10 g Dimethylakrylsäureester, 12.5 g Malonsäureester, 3.1 g Kalium und 20 g absoluter Alkohol 12 Stunden im Rohr auf  $98^{\circ}$  erhitzt wurden, hatten sich 7.8 g = 35 pCt. der Theorie an Tricarbonsäureester gebildet. Erhitzte man kürzere oder längere Zeit, so waren die Ausbeuten geringer. Bei einem Versuch, der bei  $150^{\circ}$  ausgeführt wurde, war eine weitgehende Zersetzung eingetreten.

Versuche, die bei der Condensation erhaltene Kaliumverbindung  $(\text{CO}_2\text{R})\text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHK} \cdot \text{CO}_2\text{R}$  weiter in der Richtung auf Nor-Camphersäure zu verarbeiten, sind noch nicht angestellt worden, da es zunächst nöthig schien, die angenommene Constitution der Substanz durch Verseifung festzustellen. Hierbei musste  $\beta$ -Dimethylglutarsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , entstehen.

Der freie Tricarbonsäureester siedet unter 43 mm Druck constant bei  $194^{\circ}$ . Sein specifisches Gewicht ist 1.064 bei  $13^{\circ}.5$ .

Die Verseifung wurde in üblicher Weise durch Kochen mit mässig concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure durchgeführt, die Säure darauf mit Aether extrahirt und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Bei einem ersten Versuche wurde auf diese Weise eine Säure erhalten, die bei  $97-99^{\circ}$  schmolz und bei der analytischen Untersuchung folgende Daten lieferte:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

Procente: C 52.50, H 7.50.

Gef. » » 52.13, » 7.69.

Titirung: 0.1895 g Säure verbrauchten 23.02 cc  $\frac{1}{10}$  n. NaOH statt ber. 23.68 ccm.

Silbersalz. Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Ag}_2\text{O}_4$ .

Procente: Ag 57.76.

Gef. » » 57.17.

Der nicht ganz scharfe Schmelzpunkt, sowie die analytischen Zahlen machten es wahrscheinlich, dass dieses Präparat noch nicht

völlig rein gewesen war. Es wurde daher eine grössere Quantität des Tricarbonsäureesters verseift, und die Säure 15 Mal aus Benzol umkrystallisirt. Dieses Product schmolz völlig scharf und constant bei 100—101° und gab bei der Analyse gut stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{12}O_4$ .

Procente: C 52.50, H 7.50.

Gef. » » 52.52, » 7.46.

Titration: 0.109 g Säure verbrauchten 12.70 cc  $\frac{1}{10}$  n. NaOH, statt ber. 12.62 ccm.

Silbersalz. Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}Ag_2O_4$ .

Procente: Ag 57.76.

Gef. » » 57.60.

Die  $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure krystallisirt in perlmutterglänzenden, flachen Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind, schwer in kaltem, leicht in heissem Benzol, so gut wie unlöslich in Ligroin. Ihr Silbersalz stellt ein schweres, weisses Pulver dar.

Leider war durch die mühsame Reindarstellung die Menge der zur Verfügung stehenden Säure so zusammengeschmolzen, dass vorläufig nur die Frage nach der Anhydridbildung der Säure durch einige Versuche geprüft werden konnte. Wie die symmetrischen  $\alpha\alpha$ -Dimethylglutarsäuren wird auch das  $\beta\beta$ -Derivat schon in der Kälte von Acetylchlorid rasch in sein Anhydrid verwandelt. Ebenso geht die Säure in ihr Anhydrid über, wenn man sie unter gewöhnlichem Druck destillirt. Auf beiden Wegen erhält man das gleiche Anhydrid, das aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin, oder Essigester und Benzol in länglichen, flachen Tafeln krystallisirt und bei 124° schmilzt. Durch Kochen mit Wasser wird das Anhydrid in eine Säure verwandelt, die ohne weitere Reinigung bei 100—101° schmilzt, also die ursprüngliche Säure ist.

Bemerkenswerth ist, dass der Schmelzpunkt des Anhydrids höher liegt, als der der Säure, während bei allen übrigen alkylirten Glutarsäuren, soweit deren Anhydride bekannt sind, das Umgekehrte der Fall ist. Bekanntlich schmilzt auch das Anhydrid der Camphersäure höher als die Säure. Nimmt man die Bredt'sche Formel an, nach der die Camphersäure als ein Glutarsäurederivat erscheint, in dem gleichfalls das in der Mitte zwischen den beiden Carboxylgruppen befindliche Kohlenstoffatom mit zwei Methylgruppen verbunden ist, so liegt es nahe, in dieser Gleichheit der Constitution den Grund für die erwähnten gleichartigen Schmelzpunktsbeziehungen zu erblicken.

Um die  $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure womöglich in besserer Ausbeute zu erhalten, sollte versucht werden, durch Einwirkung von  $\beta$ -Bromisovaleriansäureester,  $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CO_2R$ , auf Natriummalonsäureester den entsprechenden Tricarbonsäureester zu gewinnen. Zur

Darstellung der noch nicht bekannten  $\beta$ -Bromisovaleriansäure (a. a. O.) wurde Dimethylakrylsäureester nach der Vorschrift von Weinig in die freie Säure verwandelt, diese darauf in concentrirter Bromwasserstoffsäure aufgelöst und die Lösung bei  $0^{\circ}$  mit Bromwasserstoffgas gesättigt. Im Laufe einiger Tage schied sich die bromirte Säure als dicker Krystallbrei aus, der abgesaugt, gewaschen, getrocknet und schliesslich mehrfach aus siedendem Ligroin umkrystallisirt wurde. 40 g Dimethylakrylsäureester lieferten 46 g  $\beta$ -Bromisovaleriansäure = 80 pCt. der Theorie.

Die Säure ist in kaltem Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, weniger in Schwefelkohlenstoff. In kaltem Ligroin ist sie nahezu unlöslich, wird aber in der Hitze von diesem Lösungsmittel reichlich aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln aus. Schmp.  $73^{\circ}.5$ . Die  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure schmilzt bei  $44^{\circ}$  <sup>1)</sup>.

Analyse Brombestimmung: Ber. für  $C_6H_9BrO_4$ .

Procente: Br 44.19.

Gef. » » 44.12.

Während die Darstellung der freien  $\beta$ -Bromisovaleriansäure nicht die geringsten Schwierigkeiten bot, gelang es nicht, einen Ester der Säure in glatter Weise zu gewinnen. Wurde die Säure mit absolutem Alkohol und etwas concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade digerirt, oder wurde in die alkoholische Lösung theils in der Kälte, theils in der Wärme Salzsäuregas eingeleitet, so wurden zwar esterartige Producte erhalten, doch scheiterten alle Versuche, aus ihnen ein constant siedendes Präparat von dem geforderten Bromgehalt zu gewinnen. An eine Darstellung des Esters aus dem Silber- oder Kaliumsalz der Säure konnte nicht gedacht werden, da bei dem Versuch, diese Salze darzustellen, sofort Zersetzung der Säure unter Bildung von Brommetall erfolgte, ein Beweis, dass das Halogen sich thatsächlich in der  $\beta$ -Stellung zur Carboxylgruppe befindet. Da auch die Anlagerung von Bromwasserstoff an den Dimethylakrylsäureester nicht gelang, wurden diese Versuche nicht weiter verfolgt.

Somit dürfte der oben beschriebene Weg zur Darstellung der  $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure zur Zeit noch der beste sein. Die Versuche zur Gewinnung der Nor-Camphersäure habe ich unterbrochen, um zunächst die Ergebnisse der Meyenberg'schen Experimente abzuwarten.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Schleicher, Lieb. Ann. 267, 116.

280. H. Limpricht: Ueber die *p*-Toluylo-benzoësäure und Benzophenondicarbonsäure.

[Notiz aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.]

(Eingegangen am 15. Mai.)

Eine Notiz in der Chemiker-Zeitung vom 8. Mai d. J., S. 862 »Darstellung der  $\beta$ -Anthrachinoncarbonsäure« veranlasst mich zu der folgenden Mittheilung.

Die *p*-Toluylo-benzoësäure, sowie die durch Oxydation aus ihr entstehende Benzophenondicarbonsäure, aus welcher die  $\beta$ -Anthrachinoncarbonsäure gewonnen wurde, sind schon seit einiger Zeit im hiesigen Laboratorium bearbeitet worden. Eine Dissertation über diese Verbindungen von W. Herm ist am 21. November 1894 und eine zweite von W. Delbrück am 16. März 1895 hier erschienen. Ich habe eine andere Veröffentlichung bisher unterlassen, weil ich noch mehrere Versuche wiederholen und überhaupt den Gegenstand noch ausführlicher bearbeiten wollte. Nur einige Thatsachen mögen hier kurz erwähnt werden.

Die *p*-Toluylo-benzoësäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ , ist zuerst von Friedel und Crafts<sup>1)</sup> 1888 aus Phtalsäureanhydrid, Toluol und Chloraluminium dargestellt. Hier wurde sie auf gleiche Weise erhalten, besass aber nicht alle von Friedel und Crafts angegebenen Eigenschaften. Sie soll nach diesen Chemikern 1 Mol. Krystallwasser enthalten, bis jetzt sind aber alle Versuche vergeblich gewesen, eine wasserhaltige Säure darzustellen, auch die aus heissem Wasser umkrystallisirte war wasserfrei. Der Schmelzpunkt wird von Friedel und Crafts zu  $146^\circ$  angegeben, hier wurde an den verschiedensten Präparaten der Schmp.  $138$ — $139^\circ$  beobachtet. Friedel und Crafts zerlegten ihre Säure durch Schmelzen mit Kalihydrat in Benzoësäure und *p*-Toluylsäure, woraus folgt, dass sie eine *p*-Toluylo-benzoësäure ist. Auch die hier dargestellte Säure vom Schmp.  $138$ — $139^\circ$  gab bei mehreren Versuchen dasselbe Resultat und lieferte beim Erhitzen mit Kalk das bekannte *p*-Tolylphenylketon, die Constitution ist mithin die von Friedel und Crafts angegebene.

Benzophenondicarbonsäure,  $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_2$ . Sie ist leicht aus der vorigen Säure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu gewinnen, löst sich schwer in heissem Wasser und krystallisirt daraus in langen, weichen Nadeln; in gut ausgebildeten Krystallen setzt sie sich aus der Lösung in Eisessig ab. Die aus Wasser, Weingeist und Eisessig abgeschiedenen Krystalle enthalten 1 Mol. Wasser, das im Toluolbade entweicht; werden die entwässerten Krystalle aus Eisessig umkrystallisirt, so scheiden sich zu Krusten vereinigte,

<sup>1)</sup> Ann. de chim. et de phys. [6], 14, 446.

wasserfreie Warzen und Schuppen ab. Der Schmp. liegt bei 239°, die wasserhaltigen Krystalle verlieren das Wasser, bevor sie schmelzen.

**Benzophenondicarbonsäuremethylester,  $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ .**

Flache, säulenförmige Krystalle, Schmp. 107°. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° im zugeschmolzenen Rohre liefert die Säure eine in Sodalösung unlösliche Verbindung, die aus Eisessig in zu Drusen vereinigten, bei 182° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Ihre Zusammensetzung stimmte genau zur Formel:  $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ .

Das Chlorür,  $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl})_2$ , krystallisirt in wasserhellen, prismatischen Krystallen, die bei 110° schmelzen. Die Lösung dieses Chlorürs, in wasserfreiem Aether mit Zinkäthyl zusammengebracht, liefert das Keton,  $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , das aus Weingeist in säulenförmigen, zusammengewachsenen Krystallen anschiesst; Schmelzpunkt 105°.

**231. Cornelius Radziewanowski: Ueber die Anwendung von metallischem Aluminium zu den Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe.**

[Auszug aus einer der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 6. Mai 1895 vorgelegten Arbeit.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Die praktische Anwendung von Aluminiumchlorid begegnet gewöhnlich Schwierigkeiten, welche darin ihren Grund haben, dass das Aluminiumchlorid zu sehr unbeständigen Körpern gehört und sehr schnell seine Eigenschaften unter dem Einfluss der Feuchtigkeit der Luft einbüsst; der Grad der Veränderung aber lässt sich nicht so leicht nach Augenmaass abschätzen. In zweifelhaften Fällen wird lieber ganz frisches Aluminiumchlorid angewendet; wo es sich aber um eine gut verlaufende Reaction handelt, gebraucht man frisch sublimirtes Chlorid, dessen Darstellung mit Schwierigkeiten verknüpft ist.

Um diesen Unbequemlichkeiten abzuhelpen, habe ich einige Versuchsreihen über die Ersetzung des Aluminiumchlorids durch Aluminiumspähne und Salzsäure, bezw. Aluminiumspähne und Quecksilberchlorid angestellt. Diese Materialien sind in jedem Laboratorium vorrätbig, und die Feuchtigkeit der Luft übt auf sie keinen so grossen Einfluss aus, wie auf das Aluminiumchlorid.

I. Darstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen  
mittels Aluminiumspänen und gasförmiger Salzsäure.

Gelegentlich der Untersuchungen über die Einwirkung von Aluminium auf die Chloride der fetten Radicale in Benzollösung habe ich beim Erwärmen eines Gemisches von Benzylchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumspänen eine lebhaftere Entwicklung von Salzsäure bemerkt. Das Verhalten der Aluminiumspäne erinnerte an die fermentartige Wirkungsweise des Zinkstaubes unter gleichen Umständen. Bei näherer Betrachtung fand ich wirklich eine grosse Analogie in dem Mechanismus der Einwirkung der beiden Metalle. In beiden Fällen wird Chlor aus dem fetten Chloride, sowie Wasserstoff aus dem aromatischen Molekül in Gestalt von Chlorwasserstoffsäure abgespalten, und die zurückbleibenden Reste treten zu einem neuen Molekül zusammen. Doch ist die Energie der Einwirkung der Aluminiumspäne unvergleichlich grösser als diejenige des Zinkstaubs wie aus dem nachfolgenden Versuche ersichtlich ist: 50 g Benzylchlorid, 70 g Benzol und 3 g Aluminiumspäne wurden einige Minuten lang bis zum Sieden am Rückflusskühler erhitzt. Die anfangs langsame Entwicklung von Salzsäure ist bald so heftig geworden, dass ein Theil der Flüssigkeit zusammen mit den Spänen in den Kühler hineingeworfen wurde. Nachdem die Reaction zu Ende war, wurde das Product mit Wasser zersetzt, ausgewaschen und getrocknet. Bei der Destillation wurden 21 g Diphenylmethan erhalten, neben einer bedeutenden Quantität von theerigen Producten, welche über 300° siedeten. Ein Theil der Späne blieb unverändert zurück.

Weitere Untersuchungen in dieser Richtung ergaben, dass die Einwirkung von Aluminiumspänen auf das Gemisch von Benzylchlorid und Benzol schon in gewöhnlicher Zimmertemperatur beginnt, wenn nur das Benzol vorher mit gasförmiger Salzsäure gesättigt wurde. Andere Chloride und Bromide der fetten Radicale verhielten sich, nach dem Vermischen mit Benzol, welches vorher mit Salzsäuregas gesättigt wurde, dem Benzylchlorid vollkommen analog. Bei dem Gebrauch eines grossen Ueberschusses von Benzol geht die Reaction ruhig von statten und man erhält mehr oder weniger dieselbe Ausbeute, wie sie unter denselben Umständen das Aluminiumchlorid giebt. Die Details der Experimente waren die folgenden:

Darstellung von Diphenylmethan. In das Gefäss, in welchem sich 325 g Benzol und 2 g Aluminiumspäne befanden, habe ich gasförmige Salzsäure 20 Minuten lang eingeleitet und hierauf einige Stunden in Ruhe gelassen. Die Aluminiumspäne blieben anfangs unverändert, erst nach 1—2 Stunden erfolgte eine lebhaftere Entwicklung von Wasserstoffblasen, die Aluminiumspäne verloren ihren Metallglanz, nahmen eine braune Farbe an und das Benzol wurde gelb. Hierauf wurden mittels eines Hahntrichters 50 g Benzylchlorid tropfen-

weise zugesetzt, wobei gleichzeitig das Gefäss von aussen mit kaltem Wasser abgekühlt wurde. Die Reaction trat alsbald ein, unter lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff; die Aluminiumspäne färbten sich allmählich dunkel und gingen in Lösung über. Nach Verlauf von 18 Stunden stellte das Reactionsproduct eine Masse mit zwei scharf abgegrenzten Schichten dar, welche, vermischt, sich wieder trennten; die untere war bedeutend dunkler. Das Reactionsproduct wurde alsdann mit Wasser zerlegt, ausgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Mittels fractionirter Destillation wurden 42 g an Diphenylmethan, also 63 pCt. der theoretischen Ausbeute, erhalten.

**Darstellung von Aethylbenzol.** 400 g Benzol wurden nach Zugabe von 3 g Aluminiumspänen mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Nach einiger Zeit, nachdem die Späne unter dem Einfluss der Salzsäure schon die braune Farbe angenommen hatten, wurden tropfenweise 200 g Aethylbromid zugesetzt; bald ist eine lebhafte Entwicklung von Bromwasserstoff eingetreten. Behufs Vergrösserung der Ausbeute der Synthese<sup>1)</sup> wurden, nachdem die Reaction 48 Stunden in der Kälte geführt worden war, noch weitere 500 g Benzol und 1 g Aluminiumspäne dazu gegeben und das Gemisch zwei Stunden lang auf dem Wasserbade, anfangs schwach, später bis zum Sieden, erhitzt. Aehnlich wie beim Diphenylmethan gingen auch hier die Aluminiumspäne in Lösung über und das flüssige Reactionsproduct bestand aus zwei scharf abgetrennten Schichten. Untersuchungen einer jeden von diesen Schichten zeigten, dass die untere vorwiegend Kohlenwasserstoffe mit mehreren Seitenketten, die obere vorwiegend Aethylbenzol mit verhältnissmässig kleinen Mengen von Di- und Triäthylbenzolen enthielt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser zerlegt, ausgewaschen und mittels Chlorcalcium getrocknet. Durch fractionirte Destillation wurden daraus 136 g Aethylbenzol, also 70 pCt. Ausbeute erhalten, nebst einer kleinen Menge höher siedender Producte.

**Darstellung von Isopropylbenzol.** Isopropylbenzol wurde auf ähnliche Weise wie das Diphenylmethan und das Aethylbenzol erhalten. Aus 300 g Benzol, 3 g Aluminiumspänen und 77 g Isopropylchlorid wurden 78 g Isopropylbenzol, also 66 pCt. Ausbeute erhalten.

Aus den angeführten Beispielen folgt, dass man nach der beschriebenen Methode auch andere aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer Seitenkette wird darstellen können. Diese Methode eignet sich aber nicht zur Darstellung von Triphenylmethan aus Chloroform und Benzol, wie auch nicht zur Darstellung von Anthracen aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3235.

Benzylchlorid und Benzol<sup>1)</sup>. Im ersteren Falle erfolgt wahrscheinlich eine partielle Reduction des Chloroforms, weil man anstatt Triphenylmethan Diphenylmethan neben einer grossen Quantität theeriger Producte erhält; bei der Darstellung von Anthracen verläuft die Reaction nicht bis zu Ende, und ein grosser Theil der Aluminiumspäne bleibt unverändert zurück. Statt Anthracen bilden sich ölige Producte mit dem Siedepunkte oberhalb 300°.

Die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels Aluminiumspänen und gasförmiger Salzsäure ist dahin zu deuten, dass bei der Einwirkung von Salzsäure das Aluminium theilweise in Aluminiumchlorid verwandelt wird, welches die Abspaltung von Salzsäure, bezw. Bromwasserstoffsäure und das Zusammentreten des fetten und des aromatischen Radicals bewirkt. Die während der Reaction abgespaltene Halogenwasserstoffsäure wirkt ihrerseits wiederum auf Aluminiumspäne ein und verursacht die Bildung neuer Quantitäten von Aluminiumchlorid oder -bromid. Wenn die Menge der angewandten Aluminiumspäne hinreichend ist, dauert die Reaction so lange, bis der ganze Vorrath an fettem Chlorid in den entsprechenden Kohlenwasserstoff übergeführt worden ist.

Die Destruction<sup>2)</sup> der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit mehreren Seitenketten kann man mittels Aluminiumspänen und Salzsäure nur dann bewirken, wenn man das Aluminium vorerst fast gänzlich in Aluminiumchlorid überführt. Zu diesem Zwecke habe ich zu der Benzollösung von Di- und Triäthylbenzolen Aluminiumspäne zugesetzt, mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, dann einige Stunden in Ruhe gelassen, bis die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hatte, und später dasselbe noch so oft wiederholt, bis sich die Aluminiumspäne in eine gallertartige Masse von Aluminiumchlorid umgewandelt hatten. Nach zweistündigem Erhitzen des Gemenges auf dem Wasserbade bis zur Siedetemperatur des Benzols erfolgte die Destruction von Di- und Triäthylbenzolen zu Monoäthylbenzol.

## II. Darstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels Aluminiumspänen und Quecksilberchlorid.

Beim Erhitzen einer kleinen Menge von Aluminiumspänen und Quecksilberchlorid erfolgt eine heftige Reaction mit Feuererscheinung. Das Quecksilber scheidet sich hierbei metallisch aus und das Chlor verbindet sich mit Aluminium zu Aluminiumchlorid. Wenn man Aluminiumspäne und Quecksilberchlorid in eine Benzollösung von

<sup>1)</sup> Schramm, Sitzungsber. d. k. Akad. in Krakau, Math.-naturw. 25, 332, s. auch diese Berichte 26, 1706. Radziewanowski, Sitzungsber. d. Krak. Akad. 27, 231; diese Berichte 27, 3233.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3236.

Chloriden bzw. Bromiden der fetten Radicale einführt, so werden die Halogenwasserstoffsäuren abgespalten und aromatische Kohlenwasserstoffe gebildet. Die Wirkung eines Gemenges von Aluminium und Quecksilberchlorid ist also dieselbe, wie die des Aluminiumchlorids, wie dies aus nachfolgenden Untersuchungen ersichtlich ist.

**Darstellung von Aethylbenzol.** Zu einem Gemisch von 410 g Benzol, 6 g Aluminiumspänen und 90 g Quecksilberchlorid, welches mit Eis gekühlt wurde, wurden allmählich 205 g Aethylbromid mittels eines Hahntrichters tropfenweise hinzugefügt. Während der Reaction, welche sogleich nach dem Zusetzen der ersten paar Tropfen Aethylbromid eingetreten war, entwickelte sich lebhaft Halogenwasserstoff. Nach beendeter Gasentwicklung wurde das Reactionsproduct noch einige Tage bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen und hierauf der Inhalt mit kaltem Wasser zersetzt, ausgewaschen und mittels Calciumchlorid getrocknet. Bei der fractionirten Destillation des Productes wurden erhalten:

106 g Aethylbenzol, entsprechend 53 pCt. Ausbeute;

14 > Kohlenwasserstoffe, welche von 170—200° siedeten und

20 > über 200° siedende Kohlenwasserstoffe.

Das Quecksilberchlorid unterlag während der Reaction nur theilweise der Reduction zu Quecksilberchlorür und Quecksilber, ein Theil blieb unangegriffen zurück.

Die Kohlenwasserstoffe, welche höher als das Aethylbenzol siedeten, wurden der Destruction unterworfen. Zu diesem Zwecke wurden dieselben in 180 g Benzol gelöst, mit 0.8 g Aluminiumspänen und 10 g Quecksilberchlorid versetzt und einige Stunden auf dem Wasserbade bis zur Siedetemperatur des Benzols erwärmt. Nachdem das Reactionsproduct in üblicher Weise mit Wasser zersetzt, ausgewaschen und mittels Chlorcalcium getrocknet war, wurden durch fractionirte Destillation noch 40 g Aethylbenzol erhalten, was mit der obenerwähnten Menge zusammen 146 g oder 73 pCt. ausmacht.

Weitere Versuche über die Darstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen vermittelt Aluminiumspänen und Quecksilberchlorid wurden unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie die Synthese des Aethylbenzols. So wurden z. B. aus 350 g Benzol, 2 g Aluminiumspänen, 30 g Quecksilberchlorid und 50 g Benzylchlorid, ca. 60 pCt. Diphenylmethan erhalten. Bei der Einwirkung von Aluminiumspänen und Quecksilberchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Chloroform bildet sich Triphenylmethan und die Reaction verläuft bis zum Ende bei gewöhnlicher Zimmertemperatur. Die Methode eignet sich aber nicht zur Darstellung von Anthracenen aus Benzylchlorid, wahrscheinlich deshalb, weil dabei die Einwirkung zu heftig ist.

Der Verlauf der Reaction bei der Darstellung der aromatischen Kohlenwasserstoffe mittels Aluminiumspänen und Quecksilberchlorid

zeichnet sich durch eine verhältnissmässig grössere Energie aus, wie es bei der Anwendung von Aluminiumchlorid der Fall ist. Dies ist wahrscheinlich die Folge davon, dass bei der Reduction von Quecksilberchlorid durch Aluminium eine bedeutende Wärmemenge entbunden wird, welche dann auf den Verlauf der Reaction ihren Einfluss ausübt. So verläuft z. B. die Reaction bei der Darstellung von Triphenylmethan schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur bis zu Ende, während bei Anwendung von Aluminiumchlorid Erhitzen auf dem Wasserbade unentbehrlich ist.

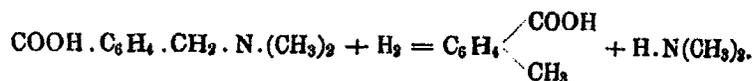
Krakau. II. chemisches Universitätslaboratorium.

232. P. Friedlaender und M. Moszyz: Ueber einige Derivate des Benzylamins.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Angesichts der Leichtigkeit, mit welcher eine ganze Anzahl aromatischer Carbonsäuren schon von Natriumamalgam in wässriger Lösung in Di-, Tetra- und Hexahydroderivate übergeführt werden, schien es uns von Interesse, diese Reaction auf die Carbonsäuren alkylirter Benzylamine zu versuchen, da es hierbei gelingen konnte, zu Substanzen zu gelangen, welche eventuell mit dem Tropin in Beziehung zu bringen waren. Wir stellten zu diesem Zweck zunächst die noch nicht beschriebene *p*-Carbonsäure des Dimethylbenzylamins dar, fanden aber, dass die Einwirkung von Natriumamalgam unter Bedingungen, unter welchen Benzoësäure leicht zu Hydrobenzoësäure reducirt wird, hier zu einem ganz anderen unerwarteten Resultat führt. Die genannte Säure spaltet sich nämlich schon in der Kälte in ganz verdünnter Lösung in Dimethylamin und *p*-Tolylsäure:



Es muss vorläufig dahingestellt bleiben, ob diese auffallend leichte Spaltbarkeit nicht durch die Anwesenheit der Carboxylgruppe in der Parastellung bedingt wird; jedenfalls üben derartige Substitutionen auf die Festigkeitsverhältnisse der Seitenkette, wie auch aus andern Beobachtungen hervorgeht, einen starken Einfluss.

Obwohl somit der beabsichtigte Zweck der Arbeit nicht erreicht wurde, theilen wir in Nachfolgendem die wichtigsten Eigenschaften der neu dargestellten Verbindungen mit, die vielleicht für andere Untersuchungen von Interesse sein können.

*p*-Amidodimethylbenzylamin,  $N(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ .

Ein bequem zugängliches Ausgangsmaterial zur Darstellung der oben genannten Säure schien uns *p*-Nitrobenzylchlorid. Durch Erhitzen mit 2 Mol. Dimethylamin in alkoholischer Lösung auf ca. 100° lässt sich dasselbe leicht in *p*-Nitrodimethylbenzylamin überführen, welches ein hellgelbes, in Wasser schwer lösliches, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel von schwachem, an Dimethylamin erinnernden Geruch darstellt. Seine Salze, selbst das Platindoppelsalz, sind in Wasser sehr leicht löslich. Durch saure Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür und Salzsäure, entsteht glatt *p*-Amidodimethylbenzylamin, ein dickflüssiges, wasserlösliches, farbloses Oel von stark basischem Geruch, das etwas über 300° unter geringer Zersetzung siedet.

Sämmtliche untersuchten Salze dieser Base sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich; krystallisirt erhalten wurde das Sulfat durch vorsichtigen Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung. Es ist in absolutem Alkohol fast unlöslich und krystallisirt aus heissem, verdünntem in schwach gelb gefärbten, glänzenden Blättchen.

Analyse: Ber. für  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2N(CH_3)_2H_2SO_4$ .

Procente:  $H_2SO_4$  39.50.

Gef. » » 39.30, 39.31.

Das in analoger Weise dargestellte *p*-Amidodiäthylbenzylamin ist ebenfalls ölig und siedet unter 40 mm bei 212—214°.

Während die Verbindungen von Oxydationsmitteln ausserordentlich leicht angegriffen und zu Aldehyd oxydirt werden, führt salpetrige Säure in saurer Lösung glatt in leicht lösliche, recht beständige Diazoverbindungen über. Bei der Combination mit  $\beta$ -Naphthol entsteht ein gelbroth gefärbter, basischer Azofarbstoff, welcher aus verdünntem Alkohol in rothen Nadelchen krystallisirt (Schmp. 120°) und leicht lösliche Mineralsalze von gleicher Nuance liefert. Eine Mischung dieses Körpers mit der isomeren *o*-Verbindung (aus rohem Nitrobenzylchlorid dargestellt) wird gegenwärtig von L. Cassella & Co. unter der Bezeichnung Tanninorange in den Handel gebracht.

Durch Einwirkung von Kupfercyanid lässt sich die Diazoverbindung in das entsprechende Nitril verwandeln — farbloses Oel, dessen salzsaure Lösung mit Platinchlorid ein in verfilzten Nadelchen krystallisirendes Doppelsalz liefert —

Analyse: Ber. für  $[CN \cdot C_6H_4CH_2N(CH_3)_2HCCl_2]_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 26.67,

Gef. » » 26.69,

doch gaben wir diesen Weg zur Gewinnung der Säure auf, da die Reinigung des Nitrils Schwierigkeit bereitet.

$\omega$ -Dimethylamin-*p*-toluylsäure.

Bequemer zur Darstellung derselben ist folgende Reihe von Reactionen: *p*-Tolunitril wird durch Chloriren in der Siedehitze nach den Angaben von Mellinghoff (diese Berichte 22, 3208) in *p*-Cyanbenzylchlorid durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in  $\omega$ -Chlor-*p*-toluylsäureamid übergeführt. Letzteres reagirt sehr leicht, eventuell unter gelindem Erwärmen mit einer 33procentigen wässrigen Lösung von Dimethylamin, von dem etwas mehr als 2 Mol. angewandt wurden. Die Verbindung geht in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich ein Theil des gebildeten  $\omega$ -Dimethylamin-*p*-toluylsäureamids in grossen, blättrigen Krystallen aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus wenig Wasser chemisch rein sind.

Analyse: Ber. für  $\text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

Procente: C 67.71, H 7.86, N 15.73.

Gef. » » 67.70, » 8.50, » 15.95.

Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in verdünnter Natronlauge. Schmp. 144°. Die Salze sind in Wasser leicht löslich.

Beim Erwärmen mit selbst sehr verdünnten Alkalien tritt Verseifung zur *p*-Carbonsäure ein, deren Isolirung jedoch in Folge ihrer ausserordentlich grossen Löslichkeit in Wasser mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist.

Verwendet man reines Säureamid als Ausgangsproduct, so verfährt man zweckmässig in folgender Weise: Dasselbe wird mit verdünntem, überschüssigem Barytwasser bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs gekocht, der Baryt durch wenig überschüssige Schwefelsäure, der Ueberschuss der letzteren durch Bleicarbonat entfernt und die filtrirte Lösung des leicht löslichen Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Da sich indessen nur ein Theil des Säureamids aus dem Reactionsproduct des Chlorids mit Dimethylamin abscheidet, kann man das Ganze auch in der Weise verarbeiten, dass man nach dem Entfernen von  $\text{NH} \cdot (\text{CH}_3)_2$  und Ammoniak durch Kochen mit Barytwasser das Baryum möglichst genau mit verdünnter Schwefelsäure ausfällt, die salzsäurehaltige Lösung mit Silberoxyd schüttelt und das gelöste Silbersalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

In beiden Fällen erhält man eine wässrige Lösung der Säure, die auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum (fast zur Trockne) verdampft und mit absolutem Alkohol versetzt wird. Es erfolgt hierbei eine krystallinische Abscheidung, die durch Zusatz von Aether noch vermehrt werden kann. Durch nochmaliges Lösen in wenig Wasser und Ausfällen mit Alkohol erhält man die Säure in kleinen, weissen Kryställchen.

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

Procente: C 67.03, H 7.26, N 7.82.

Gef. » » 66.55, » 7.68, » 8.10.

Ausserordentlich leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin u. s. w. Schmp. 235°. Die Salze, auch die der Schwermetalle, lösen sich ebenfalls sehr leicht in Wasser. Leicht löslich sind ferner die Verbindungen mit Mineralsäuren. Das salzsaure Salz (kleine Nadelchen) liefert mit Platinchlorid ein ziemlich schwerlösliches Platindoppelsalz, das sich aus heissem Wasser in dicken, gut ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 220—224° abscheidet.

Analyse: Ber. für  $(C_{10}H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ .

Procente: Pt 25.35.

Gef. » » 25.60.

Schwer löslich ist die Pikrinsäureverbindung, die aus Wasser in feinen gelben Nadelchen krystallisirt.

Versetzt man die verdünnte Lösung der Säure mit Natriumamalgam, so tritt auch in der Kälte momentan der Geruch nach Dimethylamin auf und der angesäuerten Flüssigkeit lässt sich durch Aether *p*-Toluylsäure vom Schmp. 180° entziehen. Dieselbe Spaltung erfolgt bei Einwirkung von Natriumamalgam in schwach salzsaurer oder essigsaurer Lösung oder beim Durchleiten von Kohlensäure.

Dimethylamidodibenzyl-*p*-dicarbonsäure.

$COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ .

Bei der Verarbeitung eines Reactionsproducts von Dimethylamin auf  $\omega$ -Chlor-*p*-toluylsäureamid beobachteten wir die Bildung einer kleinen Menge einer Verbindung, welche sich von der oben beschriebenen durch höheren Schmelzpunkt und schwerere Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $C_{18}H_{19}NO_4$  und es lag hiernach nahe anzunehmen, dass sich die Substanz aus gleichen Molekülen  $\omega$ -Dimethylamin- und  $\omega$ -Chlortoluylsäureamid unter Salzsäureabspaltung und nachträglicher Verseifung gebildet habe. In der That erhielten wir denselben Körper auf folgendem Wege. Gleiche Theile  $\omega$ -Chlortoluylsäure und  $\omega$ -Dimethylamintoluylsäure werden in concentrirter alkalischer Lösung mit Natronlauge bis zum Verschwinden des Dimethylamingeruchs gekocht, hierauf nahezu mit Salzsäure neutralisirt und mit Essigsäure angesäuert. Es scheiden sich weisse lange Nadeln aus, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Essigsäure schwer löslich sind und aus Wasser umkrystallisirt werden können. Schmp. 268—270°.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{19}NO_4$ .

Procente: C 69.00, H 6.07, N 4.47.

Gef. » » 68.70, 69.27, » 7.11, 6.44, » 4.75.

Mit Salzsäure bildet die Säure ein in Wasser ziemlich schwer lösliches Salz (Nadeln, Schmp. 227°), das sich mit Platinchlorid zu einer Doppelverbindung vereinigt.

Analyse: Ber. für  $(C_{10}H_{20}NO_4Cl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 18.78.

Gef. » » 18.22.

Das leicht lösliche Ammoniak Salz verliert beim Eintrocknen auf dem Wasserbade Ammoniak unter Regenerirung der Säure. Das Pikrat Schmp.  $212^\circ$  ist in Wasser schwer löslich.

Diese leichte Bildung eines Dibenzylderivats charakterisirt auffällig die Reactionsfähigkeit resp. die lockere Bindung der an Methan-kohlenstoff gebundenen Atome und erinnert an die in mancher Hinsicht analoge Bildung von *p*-Dinitrodibenzyl und -stilben aus *p*-Nitrobenzylchlorid. Wir versuchten daher eine ähnliche Condensation auch bei der  $\omega$ -Chlortoluylsäure durch Alkalien herbeizuführen, erhielten hier aber nur die schon von Kekulé und Dittmar beschriebene  $\omega$ -Benzylalkohol-*p*-carbonsäure. Natriumalkoholat führt, zu gleichen Molekülen angewandt, das Chloramid in die entsprechende Aethoxyverbindung  $C_9H_5O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4COOH_2$  über, die aus Wasser in langen Nadeln vom Schmp.  $112^\circ$  krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 67.03, H 7.26, N 7.82.

Gef. » » 66.80, » 7.40, » 7.95.

und durch überschüssiges Natrium verseift wird. Die noch nicht beschriebene  $\omega$ -Aethoxy-*p*-toluylsäure krystallisirt aus Wasser in Blättchen vom Schmp.  $87^\circ$  und löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}O_3$ .

Procente: C 66.67, H 6.67.

Gef. » » 66.66, 66.33, » 6.93, 6.66.

Endlich sei noch eine Methode zur Darstellung der oben genannten Substanzen erwähnt, welche ebenfalls zu demselben Resultat führt, sich aber schliesslich als nicht so praktisch erwies.

*p*-Toluylsäure wurde durch Phosphorpentachlorid in ihr Chlorid übergeführt und letzteres bei Siedetemperatur bis zum berechneten Gewicht chlorirt. Eine Trennung des Rohproducts, das von  $230$ – $270^\circ$  siedete, durch fractionirte Destillation gelingt schwierig. Aus dem zwischen  $265$  und  $270^\circ$  siedenden Antheilen konnte indess durch Behandlung mit Dimethylamin und nachträgliche Verseifung ebenfalls nach dem angegebenen Verfahren  $\omega$ -Dimethylamin-*p*-toluylsäure dargestellt und durch Analyse des Platindoppelsalzes identificirt werden.

Folgende Anilinderivate wurden in bekannter Weise erhalten:

$C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO NH \cdot C_6H_5$ . Schmp.  $183^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Analyse: Ber. Procente: C 79.47, H 5.96, N 9.27.

Gef. » » 79.36, » 6.11, » 9.13, 9.39.

$C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2$ . Schmp.  $150^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Benzol, Wasser, Ligroin.

$C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ . Perlmutterglänzende kleine Blättchen, leicht löslich in Alkohol, Xylol, schwer in Benzol, Chloroform, fast unlöslich in Wasser. Natriumamalgam wirkt in der Kälte sehr langsam, schnell beim Erwärmen auf  $50^\circ$  unter Abspaltung von Anilin und *p*-Toluylsäure.

Analyse: Ber. Procenta: C 74.00, H 5.72, N 6.15.  
Gef. » » 74.00, » 5.80, » 5.93.

293. Emil Fischer: Ueber die Verbindungen der Zucker mit den Alkoholen und Ketonen <sup>1)</sup>.

(Vorgetragen in der Sitzung am 29. April vom Verfasser.)

Das früher beschriebene <sup>2)</sup> Verfahren, Alkoholglucoside mit Hilfe starker Salzsäure zu bereiten, hat den doppelten Nachtheil, dass es bei den leicht zerstörbaren Zuckern, besonders bei den Ketosen, unbefriedigende Resultate giebt, und dass in allen Fällen die spätere Entfernung der Säure recht lästig ist. Diese Mängel fallen bei Anwendung von sehr verdünnter Salzsäure weg, und die Reaction findet ebenso vollkommen statt, wenn sie durch längeres Erwärmen unterstützt wird. Um Methylglucosid zu bereiten, genügt es z. B., Traubenzucker mit der fünffachen Menge Methylalkohol, welcher nur 0.25 pCt. Salzsäure enthält, 50 Stunden auf  $100^\circ$  zu erwärmen und die ohne Entfernung der Säure eingedampfte Lösung der Krystallisation zu überlassen. Ebenso wie bei dem älteren Verfahren bilden sich auch hier gleichzeitig die beiden Stereoisomeren,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylglucosid. Aber neben ihnen entsteht noch ein drittes Product, welches anfänglich an Menge überwiegt und später grösstentheils in die Glucoside übergeht. Will man dasselbe gewinnen, so ist es rathsam, den fein gepulverten Traubenzucker bei Zimmertemperatur mit 20 Theilen Methylalkohol, welcher 1 pCt. Chlorwasserstoff enthält, 10—12 Stunden bis zur völligen Lösung kräftig zu schütteln, dann die Flüssigkeit nach Entfernung der Salzsäure mit Silbercarbonat im Vacuum zu verdampfen und den Rückstand mit Essigäther auszulaugen. Die Verbindung konnte hier leider ebenso wenig wie bei den anderen Zuckerarten krystallisirt und analysirt werden; sie bildet einen farblosen, süssen, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aceton und Essigäther ziemlich schwer löslichen Syrup, welcher die Fehling'sche Lösung und Phenylhydrazin nicht verändert, von Emulsin, Hefeninfus und Diastase nicht gespalten, dagegen durch warme wässrige Säuren ausserordentlich leicht in Glucose zurückverwandelt wird.

<sup>1)</sup> Der Akademie der Wissenschaften zu Berlin vorgelegt am 7. März (S. Sitzungsberichte 1895, 219). <sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2400 und 27, 2478.

Da sie also offenbar die Aldehydgruppe des Traubenzuckers nicht mehr enthält und auch von den beiden Glucosiden ganz verschieden ist, so halte ich sie für das von mir längst gesuchte Glucosidmethylacetal,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_4 \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ , das Analogon der viel beständigeren Glucosemercaptale <sup>1)</sup>.

Beim Erhitzen mit der verdünnten alkoholischen Säure geht das vermeintliche Acetal unter Verlust von Methylalkohol in die beiden Glucoside über. Diese Verwandlung findet aber nicht vollständig statt, sondern es resultirt stets ein Gemisch der drei Producte, unter welchen allerdings das  $\alpha$ -Methylglucosid an Menge überwiegt. Da das Gleiche eintritt, wenn man eines der beiden reinen Glucoside genau in derselben Art behandelt, so nehme ich an, dass der Vorgang, welcher vom Acetal zum Glucosid führt, umkehrbar ist, dass ferner die Verwandlung der Glucoside in einander über das Acetal führt und dass mithin die drei Verbindungen als Factoren eines Gleichgewichtszustandes resultiren.

Bei Anwendung von starker alkoholischer Salzsäure liegen übrigens die Verhältnisse ganz ähnlich. Nur ist es hier schwierig, das Acetal rein zu gewinnen, da ihm von vornherein die Glucoside in grösserer Quantität beigemengt sind.

Das neue bequeme Verfahren ist bezüglich der Alkohole fast ebenso allgemein anwendbar wie das frühere; es wurde mit Traubenzucker bei Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Isopropylalkohol und Glycerin geprüft. Dagegen ist bei den kohlenstoffreichen Alkoholen, wie der Amyl- und Benzylverbindung, die geringe Löslichkeit des Zuckers recht hinderlich, und ich würde hier die ältere Vorschrift vorziehen.

Besondere Vortheile aber bietet die neue Methode bei den gegen starke Säuren sehr empfindlichen Ketosen. So gelingt es durch einprocentige Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur die Fructose und Sorbose in Methylderivate zu verwandeln, welche ganz den Charakter der Glucoside tragen. Selbst das noch viel unbeständigere Benzoylcarbinol lässt sich auf diese Art methyliren.

Endlich gestattet die Anwendung der verdünnten Säure, auch die Ketone mit den Zuckern zu combiniren. Genauer untersucht wurden die Verbindungen des Acetons mit der Rhamnose, Arabinose, Fructose und Glucose. Auffallender Weise ist ihre Zusammensetzung verschieden. Während die Rhamnose nur 1 Mol. Aceton aufnimmt, treten die drei anderen Zucker mit 2 Mol. des Ketons unter Verlust von 2 Mol. Wasser zusammen. Trotzdem zeigen alle vier Producte in ihrem Verhalten die grösste Aehnlichkeit; sie verändern weder die Fehling'sche Lösung noch das Phenylhydrazin, werden aber durch Erwärmen mit wässrigen Säuren ausserordentlich leicht in die Componenten gespalten. Die erste Verbindung halte ich für ein Analogon der Glucoside und nenne

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 673.

sie deshalb Aceton-Rhamnosid. Dagegen ist die Structur der drei anderen zweifelhaft, weshalb ich für sie die anspruchloseren Namen Arabinosediäceton, Fructosediäceton und Glucosediäceton vorschlage.

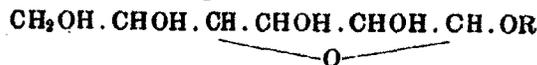
Traubenzucker und Galactose lassen sich wegen ihrer geringen Löslichkeit nicht direct mit dem Aceton verbinden, und die gleiche Schwierigkeit zeigt sich auch für die anderen Zucker bei den kohlenstoffreichen Ketonen. Am besten eignet sich noch für solche Versuche die leicht lösliche Rhamnose, welche z. B. von der zehnfachen Menge Acetessigäther mit einem Gehalt von 1 pCt. Chlorwasserstoff bei andauerndem Schütteln verhältnissmässig rasch, d. h. in etwa 12 Stunden, gelöst und gebunden wird.

Bei den anderen Zuckern erreicht man übrigens dasselbe auf einem kleinen Umweg, indem man das leicht lösliche Acetal mit den Ketonen combinirt. Ich werde diese Modification, welche mir mannigfacher Anwendung fähig scheint, bei dem Glucosediäceton genauer beschreiben.

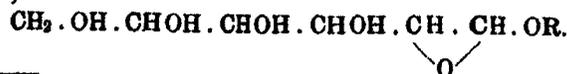
Dagegen sind alle Versuche, die Zucker mit den einfachen Aldehyden zu verbinden, an der Neigung der letzteren zur Polymerisation und Condensation, gescheitert.

Schon vor 7 Jahren hat Hugo Schiff »Verbindungen von Zuckerarten mit Aldehyden und Acetonen« beschrieben<sup>1)</sup>, welche er durch Zusammenbringen der Componenten in essigsaurer Lösung darstellte. Diese amorphen, hygroskopischen, durch Wasser zerlegbaren und stark reducirenden Stoffe haben mit den von mir erhaltenen Derivaten der Ketone gar nichts gemein. Trotzdem kann ich die Bemerkung nicht unterdrücken, dass mir Alles, was Hr. Schiff über ihre Zusammensetzung und Structur vorbringt, mit Rücksicht auf die Eigenschaften und die mangelhafte Untersuchung jener Producte recht zweifelhaft erscheint.

Die früher von mir aufgestellte Structurformel der Glucoside



steht mit den neuen Beobachtungen in bestem Einklang. Dieselbe basirt in erster Linie auf dem Nachweis, dass diese Zuckerderivate sich nicht wie Aldehyde, sondern wie Acetale verhalten. Denselben Gedanken hat gleichzeitig mit mir Hr. R. Marchlewski ausgesprochen und anfänglich auch durch Annahme obiger Formel präcisirt.<sup>2)</sup> Aber bald nachher verliess er dieselbe wieder und ersetzte sie durch folgende<sup>3)</sup>:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 244, 19.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. London 1893, 1137.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2928.

Veranlasst wurde er zu dieser Aenderung durch eine unrichtige Interpretation der Osazonbildung bei den Zuckern. Er meinte, dieselbe bekunde eine so grosse Neigung des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms, Phenylhydrazin zu fixiren, dass die Glucoside wenigstens 1 Mol. Hydrazin aufnehmen müssten, wenn die  $\alpha$ -Carbinolgruppe darin enthalten wäre. Hr. Marchlewski übersah aber bei seiner Deduction, dass die Verwandlung des Glucosephenylhydrazons in Osazon ein Oxydationsvorgang ist und dass die  $\alpha$ -Carbinolgruppe nur dann leicht oxydirt wird, wenn sie mit der Hydrazon- oder Aldehydgruppe combinirt ist. Den besten Beweis dafür giebt das Verhalten gegen Fehling'sche Lösung; bei den Säuren und Alkoholen der Zuckergruppe, welche letztere nicht reduciren, fehlt auch die Wirkung des Phenylhydrazins auf das  $\alpha$ -Carbinol. Warum soll die Festlegung der Aldehydgruppe in den Glucosiden nicht den gleichen Einfluss haben? Hr. Marchlewski hat ferner übersehen, dass ich dieselbe Frage schon vor ihm und mit ganz anderem Resultate discutirte.<sup>1)</sup> Aus der Thatsache, dass das Methylbenzoin noch als Keton reagirt, zog ich den Schluss, dass die Gruppe  $-\text{CO} \cdot \text{CHOH}-$  allein nicht für die Glucosidbildung genüge. Die nachfolgenden Beobachtungen über das ganz verschiedene Verhalten des Benzoylcarbinols und der Ketohexosen können dieser Folgerung als neue kräftige Stütze dienen. Trotzdem halte ich es noch immer für wünschenswerth, dass auch ein Oxyaldehyd, wie der Glycol-, Glycerin- oder der noch unbekannte Mandelaldehyd in Bezug auf die Glucosidbildung geprüft werden.

Aus der Glucosidformel einen Schluss auf die Structur der Aldosen zu ziehen, habe ich schon früher als gewagt bezeichnet. Wie richtig diese Vorsicht war, zeigte bald darauf die Darstellung der Glucosemercaptale<sup>2)</sup> und beweist noch mehr die jetzige Erfahrung, dass der Glucosidbildung die Entstehung einer acetalartigen Verbindung vorausgeht. Ein solches Zwischenproduct wird man wohl auch noch bei der Bereitung der Pentacetylglucosen finden. Keine dieser Verwandlungen kann darum als Beweis für die von Tollens aufgestellte Formel des Traubenzuckers gelten, und seitdem Villiers und Fayolle<sup>3)</sup> gezeigt haben, dass die Aldosen unter gewissen Vorsichtsmaassregeln auch die fuchsinschweflige Säure färben, fällt jeder Grund fort, die alte Aldehydformel zu verlassen.

Am allerwenigsten vermag ich die von Marchlewski<sup>4)</sup> zu Gunsten der äthylenoxydartigen Structurformel angeführte Indifferenz des Natriumglucosats gegen Phenylhydrazin als entscheidendes Moment anzuerkennen, obschon ich die Richtigkeit der Beobachtung gerne bestätige. Man weiss doch jetzt aus zahlreichen Fällen, dass die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2402.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 673.

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. Paris 1894, 692.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 2928.

Structure der Metallverbindungen keineswegs immer dieselbe wie diejenige der ursprünglichen Verbindung ist; man könnte darum auch annehmen, dass Natriumglucosid das Derivat eines Oxymethylens  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3 \cdot \text{COH} = \text{CHONa}$  sei, welches leicht aus der Aldehydform entsteht. Aber solche Erklärungen scheinen mir gar nicht einmal nöthig, um die Aldehydformel des Zuckers zu vertheidigen. Warum soll die Anlagerung des Metalls nicht die Wirkung der Aldehydgruppe des Zuckers auf das Hydrazin verhindern? Ich habe darüber einige Versuche angestellt. Bei den neutralen Aldehyden und Ketonen, ferner bei der Lävulinsäure und dem Salicylaldehyd findet allerdings die Bildung der Phenylhydrazone auch in alkalischer Lösung ziemlich rasch statt. Dagegen wird beim Benzoylacetone der Vorgang durch Alkali sehr stark beeinflusst. Während das Doppelketon in der zehnfachen Menge Aether gelöst und mit der gleichen Menge Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur zusammengebracht schon nach 30 Minuten eine reichliche Krystallisation des Hydrazons<sup>1)</sup> liefert, blieb eine ebenso concentrirte wässrige Lösung von Benzoylacetonekalium nach Zusatz der gleichen Menge Phenylhydrazin mehrere Stunden lang völlig klar. Nach 12 Stunden war allerdings ein Oel abgeschieden, aber noch nach 36 Stunden konnte aus der Lösung durch starke Kalilauge unverändertes Benzoylacetonekalium gefällt werden. Ferner bestand das Oel zum grösseren Theil aus dem Hydrazon des Acetophenons, welches durch Spaltung des Doppelketons bekanntlich entsteht, und enthielt keine nachweisbaren Mengen von Benzoylacetonephenylhydrazon. Ob in demselben etwas Methyl-diphenylpyrrazol vorhanden war, habe ich nicht geprüft, da das Resultat des Versuches genügend beweist, wie stark die normale Reaction zwischen dem Doppelketon und dem Hydrazin durch die Anwesenheit des Alkalis verändert wird.

Grössere Schwierigkeiten als die Alkoholglucoside bieten der theoretischen Erklärung die Acetonderivate. Nimmt man an, dass

<sup>1)</sup> Die Verbindung, welche von Bülow und mir früher nur flüchtig erwähnt wurde (diese Berichte 18, 2135), bildet feine weisse Nadeln, welche für die Analyse aus warmem Aether umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet wurden.

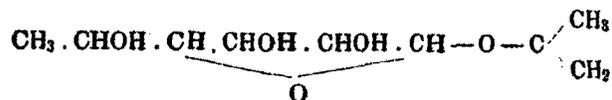
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 76.2, H 6.4, N 11.1.

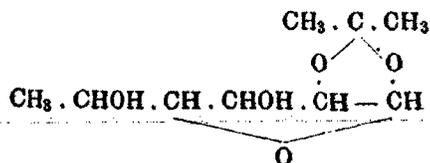
Gef. » » 75.9, » 6.5, » 11.1.

Im reinen Zustande lässt sie sich etwa einen Tag aufbewahren; unrein verändert sie sich aber rasch. Sie schmilzt zwischen 105 und 110° unter Zersetzung, ist unlöslich in Alkalien und reducirt in verdünntem Alkohol die Fehling'sche Lösung in der Wärme sehr stark. Durch Wärme, durch Säuren und durch Kochen in alkoholischer Lösung wird sie rasch in Methyl-diphenylpyrrazol verwandelt.

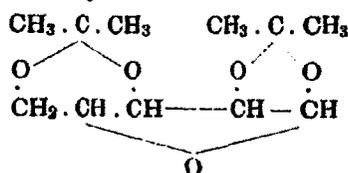
in denselben das Keton wie ein ungesättigter secundärer Alkohol fungirt, so liesse sich die Structur des Acetonarabinosid durch die Formel



ausdrücken. Da aber die Substanz nicht das Verhalten der ungesättigten Verbindungen zeigt, so verdient vielleicht folgende Formel den Vorzug



Das zweite Molekül Aceton in den Verbindungen der Arabinose, Glucose und Fructose ist vermuthlich in ähnlicher Art an zwei Carbinolgruppen angelagert, wie die Aldehyde bei den Acetalen der mehrwerthigen Alkohole. Dieser Voraussetzung würde folgendes Schema für Arabinosediaceon entsprechen.



Dass in der That die mehrwerthigen Alkohole sehr leicht mit dem Aceton ähnliche Verbindungen eingehen, werde ich in der folgenden Mittheilung zeigen. Nichtsdestoweniger glaube ich bemerken zu müssen, dass die drei letzten Formeln nur als vorläufige und recht unsichere Versuche zu betrachten sind.

Die Anwendung der stark verdünnten Salzsäure als wasserentziehendes Mittel bedeutet für die Synthese der complicirteren Zuckerverbindungen einen so grossen Fortschritt, dass es nahe lag, die Vorteile der Methode auch für die gewöhnliche Esterbildung zu prüfen. Durch Versuche, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. Speier ausführte und welche bald ausführlich beschrieben werden sollen, hat sich in der That herausgestellt, dass in den meisten Fällen Kochen der Säure mit der dreifachen Menge Alkohol, der 1–3 pCt. Chlorwasserstoff enthält, die Veresterung ebenso gut oder besser bewirkt, als Sättigen der alkoholischen Lösung mit gasförmiger Salzsäure oder Anwendung von conc. Schwefelsäure. Das Verfahren ist besonders bei solchen Substanzen zu empfehlen, welche die starken Mineralsäuren nicht vertragen.

Methyl-*d*-Glucoside,  $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$ .

Ein Theil wasserfreier, fein gepulverter Traubenzucker wird in 4 Theilen käuflichem acetonfreien Methylalkohol, welcher über Calciumoxyd getrocknet ist und 0.25 pCt. gasförmige Salzsäure enthält, durch Kochen am Rückflusskühler gelöst. Diese Operation dauert  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde. Die schwach gelbe Lösung, welche den grössten Theil des Zuckers in Form der von mir als Glucose-dimethylacetal angesehenen Verbindung enthält, wird im geschlossenen Rohr oder bei grösseren Mengen im Autoclaven 50 Stunden lang im Wasserbade erhitzt und dann auf  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens eingedampft. Beim längeren Stehen oder rascher auf Zusatz einiger Krystalle fällt das  $\alpha$ -Methylglucosid in farblosen, kleinen Nadeln aus, und die Menge beträgt nach 12 Stunden etwa 45 pCt. des angewandten Zuckers. Die Mutterlauge enthält noch weitere Mengen der  $\alpha$ -Verbindung und daneben viel  $\beta$ -Glucosid. Handelt es sich nur um die Gewinnung der ersteren, so versetzt man die Mutterlauge nochmals mit  $2\frac{1}{2}$  Theilen des obigen salzsäurehaltigen Methylalkohols, erhitzt wieder 40 Stunden auf  $100^\circ$  und concentrirt die Lösung von Neuem. Beim längeren Stehen fällt dann abermals so viel  $\alpha$ -Methylglucosid aus, dass die Gesamtausbeute auf 75—80 pCt. des angewandten Zuckers steigt, und durch Wiederholung der Operation lässt sich dieselbe noch steigern, da immer von Neuem  $\alpha$ -Methylglucosid aus den anderen Producten entsteht. Zur Reinigung des Rohproductes genügt einmaliges Umkrystallisiren aus 18 Theilen heissen Aethylalkohols. Durch langsames Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man dasselbe in prachtvollen, scharf ausgebildeten und mehrere Centimeter langen Krystallen.

Diese Bereitung des  $\alpha$ -Methylglucosids ist so einfach, dass dasselbe von allen künstlichen Derivaten des Traubenzuckers am leichtesten zugänglich ist.

An Stelle des Traubenzuckers kann man zu seiner Bereitung auch die Stärke verwenden. Beim 15stündigen Kochen mit der 10fachen Menge Methylalkohol, welcher 1 pCt. Salzsäure enthielt, wurde dieselbe fast vollkommen gelöst und die wie oben behandelte Flüssigkeit gab eine grosse Ausbeute an  $\alpha$ -Methylglucosid. Für eine etwaige technische Gewinnung des letzteren dürfte das Beachtung verdienen.

Will man das  $\beta$ -Methylglucosid gleichzeitig bereiten, so verdampft man die erste Mutterlauge zum Syrup und lässt mehrere Wochen krystallisiren, oder man versetzt dieselbe bis zur Trübung mit Aether und überlässt sie bei niedriger Temperatur 3—8 Tage der Krystallisation. Die von dem Syrup durch Absaugen und Pressen oder durch Centrifugiren getrennte Krystallmasse ist stets ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucosid, welche man schon an der Krystallform unterscheiden kann. Zur Trennung derselben krystallisirt man in Fractionen zuerst

aus absolutem und dann aus 80 procentigem Alkohol unter Berücksichtigung der von Alberda van Ekenstein bestimmten Löslichkeit. Dabei ist es nöthig, die einzelnen Krystallisationen polarimetrisch auf den Gehalt an den beiden Isomeren zu prüfen. Die Menge des reinen  $\beta$ -Methylglucosids, welches man durch systematisches Krystallisiren gewinnt, beträgt ungefähr 10 pCt. des angewandten Zuckers.

#### Bildung des Methylglucosids aus Aethylglucosid.

1 g  $\alpha$ -Aethylglucosid wurde mit 10 cem Methylalkohol und 0.05 g trockener Salzsäure 30 Stunden auf 100° erhitet. Aus der auf ein Drittel eingedampften Lösung schieden sich beim längeren Stehen 0.4 g reines  $\alpha$ -Methylglucosid ab, und in der Mutterlauge konnte auch  $\beta$ -Methylglucosid nachgewiesen werden.

Ebenso wurde umgekehrt  $\alpha$ -Methylglucosid in die Aethylverbindung übergeführt.

#### $\alpha$ - und $\beta$ -Methyl-*l*-Glucosid.

Bei Anwendung von reiner krystallisirter *l*-Glucose verläuft die Bereitung der *l*-Glucoside gerade so, wie in der *d*-Reihe, einerlei, ob man nach der älteren oder der viel bequemeren neuen Methode arbeitet. Man kann übrigens für diesen Zweck auch die syrpförmige *l*-Glucose, wie sie bei der Reduction der *l*-Gluconsäure zunächst entsteht, verwenden. Nur ist dann die Menge der Salzsäure wegen der Anwesenheit organischer Natronsalze etwas grösser zu wählen. Das  $\alpha$ -Methyl-*l*-Glucosid konnte, trotzdem der Versuch nur mit einigen Gramm *l*-Glucose ausgeführt wurde, leicht ganz rein dargestellt werden; es zeigte denselben Schmelzpunkt, die gleiche Löslichkeit und dieselbe äussere Form der Krystalle, wie die *d*-Verbindung. Die specifische Drehung  $[\alpha]_D$  wurde zu  $-156.9^\circ$  gefunden, gegen  $[\alpha]_D = +157.6^\circ$  bei der *d*-Verbindung. Die Differenz liegt innerhalb der Beobachtungsfehler, da die Bestimmung beim Methyl-*l*-Glucosid wegen Mangel an Material nur im Eindecimeterrohr in etwa 5procentiger Lösung ausgeführt werden konnte.

$\alpha$ -Methyl-*i*-Glucosid. Gleiche Quantitäten *d*- und *l*-Verbindung geben eine inactive wässrige Lösung und liefern zusammen, in heissem Alkohol gelöst, beim Erkalten eine Krystallisation von feinen Nadeln, welche ungefähr den gleichen Schmelzpunkt, 163—166°, wie die activen Glucoside zeigten. Da die Krystalle nicht messbar waren, und auch der Schmelzpunkt nicht entscheidend ist, so muss ich es ungewiss lassen, ob hier eine wahre racemische Verbindung vorliegt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Trotz meiner Ausführungen über die Kriterien des racemischen Zustandes (diese Berichte 27, 3224) hält Hr. Ladenburg an der von ihm behaupteten Racemie des flüssigen inactiven Coniins fest (diese Berichte 28, 163). Da aber sein früherer Beweis für diese Anschauung, welcher auf der Fällung eines Jodcadmiumsalzes beruhte, nach meiner Darlegung ihm selbst

Das  $\beta$ -Methyl-*l*-Glucosid konnte aus Mangel an Material nicht ganz rein dargestellt werden. Durch Krystallisation aus Aceton wurde schliesslich ein Präparat erhalten, welches völlig farblos und aschenfrei war, auch annähernd den Schmelzpunkt der *d*-Verbindung zeigte, aber nach der optischen Untersuchung nur 75 pCt.  $\beta$ -Methyl-*l*-Glucosid enthielt.

Wie schon erwähnt <sup>1)</sup>, unterscheiden sich die beiden *l*-Glucoside von ihren optischen Isomeren auch ganz scharf durch ihr Verhalten gegen Enzyme, denn sie werden von Emulsin und Hefeninfus gar nicht angegriffen.

#### $\alpha$ -Aethylglucosid, $C_8H_{11}O_6 \cdot C_2H_5$ .

An Stelle der früher gegebenen Vorchrift ist auch hier die viel bequemere neue Methode zu gebrauchen. Man verfährt genau so wie

nicht mehr zutreffend zu sein scheint, so hat er die Entscheidung der Frage auf thermischem Wege versucht. Aus der Temperaturniedrigung, welche beim Vermischen von *d*- und *l*-Coniin stattfindet, schliesst er auf den Eintritt einer chemischen Reaction, deren Product nur das racemische Coniin sein könne.

Hätte Hr. Ladenburg eine Erhöhung der Temperatur gefunden, wie sie z. B. bei der Bildung der Traubensäure und des racemischen Inosits von Berthelot (Compt. rend. 110, 1244) festgestellt ist, so würde das die Richtigkeit seiner Argumentation, wenn auch nicht definitiv beweisen, so doch einigermaassen wahrscheinlich machen. Viel sicherer aber kann man von seiner gegenheiligen Beobachtung sagen, dass sie für die Lösung der vorliegenden Frage gar nichts bedeutet. Es ist längst bekannt, dass beim Vermischen von Flüssigkeiten, wie Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc., für welche eine chemische Wirkung auf einander nicht nachweisbar ist, eine Aenderung der Temperatur bald positiver, bald negativer Art stattfindet (Bussy und Buignet, Jahresbericht f. Chemie 1864). Ueber die Ursache dieser Erscheinungen sind verschiedene Meinungen geäussert worden, aber noch Niemand ist bisher auf den Gedanken gekommen, aus der Erniedrigung der Temperatur hier auf den Eintritt einer chemischen Reaction zu schliessen. Nach alledem bleibe ich bei meiner früheren Behauptung, dass bis jetzt weder für das inactive Coniin noch für ein anderes flüssiges Gemisch zweier optischen Antipoden die Racemie nachgewiesen ist, dass mithin der von Hrn. Ladenburg vorgeschlagene Name *r*-Coniin keine Berechtigung hat. Als Ergänzung bringt Hr. Ladenburg neuerdings noch den Buchstaben »e« für inactive Gemenge von zwei enantiomorphen Formen in Vorschlag. Würde derselbe angenommen, so hätten wir 2 Zeichen, von welchen man in den meisten Fällen nicht wüsste, welches anzuwenden sei. Diese Gefahr ist bei dem von mir vorgeschlagenen stets brauchbaren »i« ausgeschlossen. Letzteres hat allerdings den Nachtheil, dass es auch als Abkürzung von »Iso« benutzt wird. Es ist deshalb vielleicht zweckmässiger, die aus 2 activen Hälften bestehenden inactive Substanzen einfach als *dl*-Verbindungen zu bezeichnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3483.

bei der Methylverbindung, erhitzt aber zweckmässig 72 Stunden. Der Zucker verschwindet dabei fast völlig. Die alkoholische Lösung wird ohne Entfernung der Salzsäure soweit eingedampft, bis das Gewicht des Rückstandes ungefähr das Doppelte des angewandten Zuckers beträgt, und dann der braune Syrup mit der 25 fachen Gewichtsmenge Essigäther mehrere Stunden am Rückflusskühler ausgekocht. Diese Lösung hinterlässt beim Abdestilliren abermals einen braunen Syrup, der ungefähr in der gleichen Menge absolutem Alkohol gelöst, bei niedriger Temperatur im Laufe von einigen Tagen das Aethylglucosid in kleinen Krystallen abscheidet. Die Mutterlauge wird in der 2- bis 3-fachen Menge heissem Aceton gelöst und ebenfalls mehrere Tage der Krystallisation überlassen. Die Gesamtausbeute an fast reinem Product beträgt etwa 17 pCt. des angewandten Zuckers. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus 30 Theilen heissem Aceton erhält man die Substanz in schönen wasserklaren Säulen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{16}O_6$ .

Procente: C 46.2, H 7.7.  
Gef. » » 46.0, » 7.8.

Die reine Verbindung schmilzt bei  $113 - 114^\circ$  (uncorr.) und ist nicht hygroskopisch. Hiernach sind die früheren <sup>1)</sup> Angaben, die sich auf ein nicht ganz reines Präparat bezogen, zu berichtigen. Auch die spezifische Drehung wurde etwas grösser, als früher gefunden.

Eine wässrige Lösung, die 9.002 pCt. enthielt und das spec. Gew. 1.025 hatte, drehte im Zweidecimeter-Rohr  $27.79^\circ$  nach rechts. Die spezifische Drehung beträgt somit:  $[\alpha]_D^{20} = +150.6^\circ$ . Eine zweite Bestimmung in 8.897 proc. Lösung ergab:  $[\alpha]_D^{20} = +150.3^\circ$ .

Die Substanz ist in Wasser und warmem Alkohol sehr leicht, in Aether dagegen fast gar nicht löslich. Sie schmeckt süss. Dass sie der  $\alpha$ -Reihe angehört, geht aus der Spaltung durch Hefeninfus hervor, welche zur Sicherheit nochmals mit diesem reinen Präparat wiederholt wurde. Das  $\beta$ -Aethylglucosid konnte bisher nicht isolirt werden.

#### Methylgalactoside, $C_8H_{14}O_6 \cdot CH_3$ .

Die Darstellung ist zunächst dieselbe, wie beim Methylglucosid. Dagegen ist es hier nöthig, die Salzsäure vor dem Eindampfen zu entfernen. Die Lösung wird deshalb mit Silbercarbonat geschüttelt, durch Erwärmen mit wenig Thierkohle geklärt und zum dicken Syrup verdampft. Dieser wird mit der 4 fachen Menge Aceton versetzt, wobei eine zähe Masse ausfällt, die bei längerem Stehen und öfterem Verreiben mit frischem Aceton krystallinisch erstarrt. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pCt. der angewandten Galactose. Das Product ist ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Galactosid, die man am Besten durch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2480.

Essigester trennt. Zu dem Zwecke wird dasselbe fein zerrieben und mit der 20 fachen Gewichtsmenge Essigester am Rückflusskühler 15—20 Minuten ausgekocht. Das Filtrat scheidet beim Abkühlen die  $\alpha$ -Verbindung krystallinisch ab. Die Mutterlauge dient dazu, das Rohproduct nochmals in derselben Weise auszulangen, und die Operation wird noch 2—3 Mal wiederholt, bis die Lösung des  $\alpha$ -Galactosids beendet ist. Die Ausbeute an  $\alpha$ -Verbindung beträgt hier gerade so wie bei dem älteren Verfahren ungefähr 25 pCt. des angewandten Zuckers. Zur völligen Trennung von wenig beigemengtem  $\beta$ -Galactosid wird das Product ein-, höchstens zweimal aus der gleichen Menge warmen Wassers umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt wurde ebenso gefunden, wie früher. Dagegen zeigte sich eine Verschiedenheit in der specifischen Drehung.

Die wässrige Lösung, die 9.119 pCt. der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz enthielt und das spec. Gew. 1.026 hatte, drehte im Zweidecimeter-Rohr  $33.56^\circ$  nach rechts. Die specifische Drehung beträgt demnach:  $[\alpha]_D^{20^\circ} = +179.3^\circ$  für die Krystallwasser enthaltende Verbindung  $C_7H_{14}O_6 + H_2O$ .

Eine zweite Bestimmung gab:  $[\alpha]_D^{20^\circ} = +178.8^\circ$ . Darnach ist also die frühere <sup>1)</sup> Angabe zu corrigiren. Ich bemerke hierzu, dass Hr. Alberda van Ekenstein die gleiche Beobachtung vor mir gemacht und mir dieselbe privatim mitgetheilt hat.

Das  $\beta$ -Methylgalactosid wurde gleichzeitig von Hrn. Alberda van Ekenstein (nach einer Privatmittheilung) bei Benutzung meiner älteren Methode und im hiesigen Laboratorium bei Anwendung der neuen Methode von Hrn. Beensch beobachtet. Es bleibt beim Auskochen des Rohproductes mit Essigäther zurück; seine Menge ist aber ziemlich gering, denn sie betrug nicht mehr als 5 pCt. des angewandten Zuckers. Dasselbe wird aus heissem absoluten Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{14}O_6$ .

Procente: C 43.3, H 7.2.

Gef. » » 43.1, » 7.4.

Das  $\beta$ -Methylgalactosid schmilzt bei  $173—175^\circ$  (corr.  $178—180^\circ$ ). Es ist in Wasser sehr leicht löslich, von heissem absolutem Alkohol verlangt es etwa 25 Theile. In 10 procentiger wässriger Lösung zeigte es im Zweidecimeter-Rohr keine deutliche Drehung. Dagegen betrug in kalt gesättigter Boraxlösung bei 8.5 pCt. Gehalt  $[\alpha]_D^{20^\circ} = +2.6^\circ$ .

Im Gegensatz zur  $\alpha$ -Verbindung wird es von Emulsin gespalten. Neben den beiden Galactosiden wird noch ein drittes Product gewonnen, wenn man die ursprüngliche methylalkoholische Lösung ohne Ausfällung der Salzsäure zum dicken Syrup eindampft. Dasselbe ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2480.

dankt seine Entstehung der secundären Wirkung der Säure, denn es wird auch aus reinem  $\alpha$ -Methylgalactosid durch Abdampfen mit methylalkoholischer Salzsäure von derselben Stärke gebildet. Es unterscheidet sich von den Galactosiden durch die geringe Löslichkeit in absolutem Alkohol. In Folge dessen fällt es beim Verdünnen des Syrups mit 5—6 Theilen Alkohol als amorphes weisses Pulver aus. Es ist leicht löslich in Wasser und heissem Eisessig, schwer in Alkohol und Aceton, reducirt Fehling'sche Lösung nicht, wird aber durch warme verdünnte Salzsäure leicht in Zucker verwandelt. Ich werde diese merkwürdige Reaction, welche auch bei den anderen Glucosiden stattfindet, näher untersuchen.

#### Methylarabinosid.

Auch hier ist die neue Methode der älteren vorzuziehen. Die Ausführung bleibt dieselbe, wie zuvor. Die Ausbeute an fast reiner Substanz betrug 32 pCt. des angewandten Zuckers. Das Isomere wurde bisher nicht krystallisirt erhalten.

#### Methylglucoheptosid, $C_7H_{13}O_7 \cdot CH_3$

Wegen der geringen Löslichkeit des Zuckers ist es nöthig, hier die Mengen des Alkohols und der Salzsäure grösser zu nehmen. Der fein gepulverte Zucker wird mit der zwölffachen Menge Methylalkohol, welcher 0.8 pCt. Salzsäure enthält, etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis klare Lösung erfolgt ist, und dann im geschlossenen Gefäss 40 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt. Die hellgelbe Flüssigkeit wird nun zur Entfernung der Salzsäure mit Silbercarbonat, das mit etwas Methylalkohol fein verrieben ist, und zur Klärung mit etwas Thierkohle geschüttelt, filtrirt und in einer Schale auf dem Wasserbade zum dicken Syrup verdampft. Verdünnt man den letzteren mit dem halben Volumen absoluten Alkohols und lässt dann die Mischung unter einer Glocke mehrere Tage stehen, so verwandelt sie sich durch Abscheidung des Glucosids in einen dicken Krystallbrei; dieser wird auf der Pumpe abgesaugt und mit Aethylalkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 45—50 pCt. vom Zucker. Die Mutterlauge hinterlässt beim Verdampfen einen dicken Syrup, welcher wahrscheinlich das isomere Glucoheptosid enthält. Die Krystalle werden in 15—20 Theilen heissem absoluten Alkohol gelöst und aus der auf  $\frac{2}{3}$  ihres Volumens eingedampften Flüssigkeit durch Abkühlen wieder ausgeschieden. Zur Analyse wurde ein Product verwendet, das noch zweimal in derselben Art umkrystallisirt war.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{16}O_7$ .

Procente: C 42.8, H 7.1.

Gef. » » 42.5, » 7.3.

Optische Bestimmung: Die wässrige Lösung, welche 10.062 pCt. enthielt und das spec. Gew. 1.0338 hatte, drehte im Zweidecimeter-

Rohr 15.58° nach links. Die spezifische Drehung beträgt somit  $[\alpha]_D^{20} = -74.9^\circ$ . Eine zweite Bestimmung ergab  $[\alpha]_D^{20} = -74.4^\circ$ .

Das Glucoheptosid krystallisirt in meist büschelförmig vereinigten kleinen Prismen, die bei 168—170° (uncorr.) schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Es löst sich in ungefähr 20 Th. heissem absoluten Alkohol. In Wasser ist es sehr leicht, in heissem Aceton schon recht schwer löslich, und es krystallisirt daraus ebenso wie aus Alkohol; in Aether ist es fast unlöslich. Geschmack süß.

Von Emulsin und Hefeninfus wird es nicht angegriffen.

#### Methylxyloside, $C_6H_{12}O_5 \cdot CH_3$ .

Die Xylose liefert ebenfalls 2 Isomere, welche beide in reinem Zustande isolirt werden konnten und sich durch starke Differenzen im Drehungsvermögen unterscheiden. Die rechtsdrehende Form mag auch hier als  $\alpha$ - und die andere als  $\beta$ -Verbindung bezeichnet werden, denn ich halte es für wahrscheinlich, dass bei der sehr ähnlichen Configuration der Glucoside und Xyloside die entsprechenden Formen auch ein ähnliches Drehungsvermögen zeigen. Leider ist die Prüfung dieses Schlusses durch die Wirkung der Enzyme hier nicht möglich gewesen.

Reine Xylose wird in 10 Theilen Methylalkohol, der 0.25 pCt. Salzsäure enthält, in der Wärme gelöst und die Mischung im geschlossenen Gefäss 40 Stunden lang auf 100° erhitzt. Der Zucker ist dann bis auf weniger als 2 pCt. verschwunden. Die Salzsäure wird nun mit Silbercarbonat entfernt, die Flüssigkeit durch Schütteln mit etwas Thierkohle geklärt, das Filtrat auf dem Wasserbade verdampft und der schwach gelbe Syrup in der gleichen Menge Essigäther gelöst. Bei 24stündigem Stehen scheidet sich die  $\beta$ -Verbindung in der Regel allein in harten farblosen Krystallen ab, deren Menge 20—25 pCt. des angewandten Zuckers beträgt. Dieselben werden in der neunzigfachen Menge heissem Essigester gelöst und die Flüssigkeit auf  $\frac{2}{3}$  eingedampft. Beim längeren Stehen fällt der grösste Theil der Substanz in fahnenartigen Krystallaggregaten, ähnlich denen des Salmiaks aus; für die Analyse wurden sie im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}O_5$ .

Procente: C 43.9, H 7.3.

Gef. » » 44.1, » 7.5.

Das  $\beta$ -Methylxylosid schmilzt bei 156—157° (uncorr.) und schmeckt süß. Es löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in heissem Alkohol, woraus es beim Abkühlen rasch in charakteristischen, meist dreieckigen Krystallen herauskommt. Von heissem Aceton verlangt es ungefähr die zwanzigfache und von warmem Essigester etwa die hundertfache Menge.

Eine wässrige Lösung, welche 9.138 pCt. enthielt und das spec. Gew. 1.024 besass, drehte im Zweidecimeter-Rohr bei 20° unmittelbar nach der Auflösung 12.33° nach links. Daraus berechnet sich die spezifische Drehung  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -65.9^{\circ}$ . Nach einer Stunde war der Werth auf  $-65.3^{\circ}$  zurückgegangen. Eine zweite Bestimmung mit einer Lösung von 9.286 pCt. ergab  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -65.8^{\circ}$ .

Das  $\alpha$ -Methylxylosid befindet sich in der Essigester-mutter-lauge, aus welcher die ersten Krystalle der  $\beta$ -Verbindung gewonnen wurden. Beim längeren Stehen dieser Lösung krystallisirt auch die  $\alpha$ -Verbindung in langen Nadeln. Die Ausbeute betrug 40 pCt. des Zuckers, aber die Menge des  $\alpha$ -Xylosids ist wahrscheinlich grösser, da dasselbe, solange es unrein ist, recht langsam krystallisirt. Zur Reinigung wurde die Verbindung in der dreissigfachen Menge heissem Essigester gelöst; sie scheidet sich daraus in der Kälte wieder in langen, häufig büschelförmig vereinigten Nadeln oder langen Platten ab, welche für die Analyse ebenfalls im Vacuum getrocknet wurden:

Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ .

Procente: C 43.9, H 7.3.

Gef. » » 43.9, » 7.4.

Die Verbindung schmilzt bei 90–92° und schmeckt süss. Sie löst sich in heissem Essigester etwa dreimal so leicht wie die  $\beta$ -Verbindung; viel leichter löslich als jene ist sie auch in Aceton und Alkohol. Selbst in Aether ist sie zwar schwer, aber doch in merklicher Quantität löslich.

Eine wässrige Lösung von 9.324 pCt., die das spec. Gew. 1.026 hatte, drehte im Zweidecimeter-Rohr 28.98° nach rechts. Die spezifische Drehung beträgt somit  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +151.5^{\circ}$ . Eine zweite Bestimmung mit einer Lösung von 9.286 pCt. ergab  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +153.2^{\circ}$ . Die zweite Zahl ist die zuverlässigere.

Die beiden Methylxyloside werden weder von Hefeninfus noch von Emulsin gespalten.

Methylrhamnosid,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{CH}_3$ .

Die Verbindung, welche bei dem älteren Verfahren als Syrup erhalten wurde<sup>1)</sup>, lässt sich nach der neuen Methode ebenfalls leicht im reinen krystallirten Zustande gewinnen. Man erhitzt wasserfreie Rhamnose, deren Darstellung unten beschrieben wird, mit der 5fachen Menge Methylalkohol, welcher 0.25 pCt. Salzsäure enthält, 40 Stunden auf 100°, wobei der Zucker völlig verschwindet. Die Salzsäure wird nun mit Silbercarbonat entfernt, das Filtrat mit wenig Thierkohle in der Wärme geklärt und die Mutterlauge zum Syrup verdampft. Löst man denselben in dem 5fachen Volumen Essigäther, so fällt das Rhamnosid im Laufe von 12 Stunden in grossen farblosen flächen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2410.

reichen Krystallen aus. Die Ausbente betrug 50 pCt. des angewandten Zuckers. Das 2 Mal aus Essigäther umkrystallisirte Product gab folgende Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{14}O_5$ .

Procente: C 47.2, H 7.9.

Gef. » » 46.9, » 7.8.

Das Methylrhamnosid schmilzt bei  $108-109^\circ$  und destillirt in kleiner Menge erhitzt ohne Zersetzung. Es schmeckt bitter. In Wasser und Alkohol ist es sehr leicht, in Aether dagegen schwer löslich.

Eine wässrige Lösung, welche 9.677 pCt. enthielt und das spec. Gew. 1.024 besass, drehte bei  $20^\circ$  im Zweidecimeter-Rohr  $12.32^\circ$  nach links. Das ergibt die Drehung

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = -62.2.$$

Eine zweite Bestimmung, bei welcher der Procentgehalt 9.139 und das spec. Gew. 1.023 war, gab  $11.69^\circ$  Linksdrehung also  $[\alpha]_D^{20^\circ} = -62.5$ .

#### Ketoside.

Die Ketosen reagiren mit den Alkoholen bei Gegenwart von Salzsäure noch rascher als die Aldosen und verwandeln sich in Producte, welche ebenfalls nach ihrem ganzen Charakter den gewöhnlichen Glucosiden analog constituirte sind. Genauer untersucht wurden bisher nur die Methylverbindungen der Fructose und Sorbose, von denen die zweite schön krystallisirt.

#### Methylsorbosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$ .

Reine feingepulverte Sorbose <sup>1)</sup> wurde mit der zehnfachen Menge einem trockenen Methylalkohol, welcher 1 pCt. Salzsäure enthielt, einige Minuten bis zur völligen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und dann auf Zimmertemperatur abgekühlt. Als nach 15 Stunden die Menge des unveränderten Zuckers etwas weniger als 5 pCt. betrug, wurde die Salzsäure mit Silbercarbonat entfernt und die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Sie färbt sich dabei durch die geringe in Lösung gebliebene Menge Silber dunkel: man fügt deshalb Thierkohle zu, digerirt bis zur völligen Entfärbung und verdampft das Filtrat zum Syrup, der kaum gefärbt ist. Derselbe wird nun mit der fünfzigfachen Menge Essigester  $\frac{1}{4}$  Stunde lang ausgekocht; die Lösung scheidet nach dem Erkalten im Laufe von einigen Stunden das Sorbosid in Krystallen ab. Die Ausbente beträgt etwa 30 pCt. des angewandten Zuckers. Der nicht krystallisirende Theil enthält neben etwas Sorbose wahrscheinlich ein isomeres Sorbosid, dessen Isolirung wegen Mangel an Material aufgeschoben

<sup>1)</sup> Eine grössere Quantität des seltenen Zuckers vordanke ich der Güte des Hrn. C. Scheibler.

wurde. Zur Reinigung wird das Methylsorbosid in der vierzigfachen Gewichtsmenge heissem Aceton gelöst. Beim Erkalten scheidet es sich in wasserklaren, dicken Tafeln aus, deren Menge etwa 20 pCt. des Zuckers beträgt, und welche im Exsiccator bei 70° im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung  $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$  haben:

Analyse: Ber. für  $C_7H_{14}O_6$ .

Procente: C 43.3, H 7.2.

Gef. » » 43.1, » 7.2.

Das Sorbosid schmilzt bei 120—122° (uncorr.). Der Schmelzpunkt wird aber durch geringe Verunreinigungen sehr stark herabgedrückt. Es löst sich sehr leicht in Wasser, ebenso in heissem Alkohol, etwas schwerer in kaltem Alkohol und viel schwerer in Aceton und Essigester. Aus heissem Alkohol oder aus Aceton krystallisirt es in schönen klaren viereckigen Platten.

Eine wässrige Lösung, die 9.115 pCt. enthielt und das spezifische Gewicht 1.028 hatte, drehte im Zweidecimeter-Rohr 16.58° nach links. Die spezifische Drehung beträgt somit  $[\alpha]_D^{20} = -88.5^\circ$ .

Eine Lösung von 8.192 pCt. und dem spezifischen Gewicht 1.026 drehte im Eindicimeter-Rohr 7.48° nach links. Er ist danach  $[\alpha]_D^{20} = -88.9^\circ$ .

Die Moleculargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung gab in 1.5 proc. und in 3 proc. wässriger Lösung die Werthe 160 bez. 159, während obige Formel 194 verlangt. Trotz der erheblichen Abweichung von der Theorie spricht das Resultat doch unzweideutig für die einfache Molecularformel, wie sie für die Aldoside längst festgestellt ist.

Das Sorbosid wird weder von Hefeninfus noch von Emulsin gespalten.

#### Methylfructosid.

Versetzt man eine Lösung von reiner krystallisirter Fructose in der neunfachen Menge heissem trockenem Methylalkohol nach dem Erkalten mit so viel methylalkoholischer Salzsäure, dass das Gemisch 0.5 pCt. HCl enthält und lässt 48 Stunden bei 35° stehen, so sind von dem Zucker nur noch 8 pCt. unverändert, und diese verschwinden auch nicht beim längeren Aufbewahren der Mischung. Die schwach braun gefärbte Lösung wurde gerade so wie beim Sorbosid mit Silbercarbonat und Thierkohle behandelt und auf dem Wasserbade verdampft. Das Product ist ein hellgelber, süsser Syrup, der noch die oben erwähnte Menge unveränderter Fructose enthält. Er löst sich sehr leicht in Alkohol, auch noch in Aceton, aber schwer in heissem Essigester. Aus letzterem kommt er, wenn die Lösung concentrirt war, als amorphe und hygroskopische Masse heraus. Alle Krystallisationsversuche blieben bis jetzt erfolglos. Das Product wird von

verdünnten Säuren überaus leicht in Fructose zurückverwandelt; dieselbe Spaltung erfährt es partiell durch Hefeninfus.

#### Methylierung des Benzoylcarbinols.

Versetzt man eine Lösung von Benzoylcarbinol in der zehnfachen Menge reinem Methylalkohol mit so viel starker Salzsäure, dass die Gesamtlöslichkeit 1 pCt. derselben enthält, so beginnt bei Zimmertemperatur nach 10—15 Minuten die Abscheidung von farblosen Krystallen, deren Menge nach 24 Stunden 90 pCt. des angewandten Carbinols beträgt. Aus heissem Alkohol oder Holzgeist umkrystallisirt, schmelzen dieselben bei 195° (corr. 201°). Für die Analyse wurden sie erst aus siedendem Petroläther, darauf dreimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wobei der Schmelzpunkt auf 192—193° (uncorr.) sank.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{20}O_4$ .

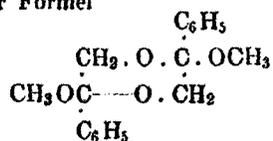
Procente: C 72.0, H 6.7.

Gef. » » 71.8, » 6.7.

Die Moleculargewichtsbestimmung wurde in Benzol durch Gefrierpunktserniedrigung ausgeführt: In  $\frac{3}{4}$  proc. Lösung wurden 282, in  $1\frac{1}{2}$  proc. 276 gefunden, während 300 obiger Formel entspricht.

Die Substanz ist in Wasser so gut wie unlöslich und auch in Alkohol oder Holzgeist schwer löslich; von letzterem verlangt sie in der Siedehitze ungefähr 150 Theile; leichter wird sie von heissem Eisessig aufgenommen, aber beim längeren Erwärmen damit völlig zersetzt. In wässrig-alkoholischer Lösung reducirt sie die Fehling'sche Flüssigkeit gar nicht; beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder mit Eisessig und wenig Salzsäure wird sie rasch gespalten und in ein stark reducirendes Product (wahrscheinlich Benzoylcarbinol) verwandelt. Warme Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 löst und oxydirt sie rasch. Von Phenylhydrazin wird die Verbindung bei 100° nicht verändert. Als sie in der fünfzehnfachen Menge der Base gelöst und 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt war, fiel sie schon beim Erkalten theilweise wieder aus. Der Rest schied sich ab auf Zusatz von sehr verdünnter Essigsäure, und die Menge der Substanz war kaum verringert.

Obschon die vorliegenden Beobachtungen keinen endgültigen Schluss auf die Constitution der Verbindung gestatten, so scheint es mir doch nach den Erfahrungen, die bei den einfachen Glucosiden gesammelt wurden, wahrscheinlich, dass die Structur dieses dimolecularen Glucosids der Formel



entspricht. Ich nenne dasselbe vorläufig *Bis-Methylbenzoylcarbinol*.

### Verbindungen der Zucker mit den Ketonen.

Wie schon erwähnt, gestattet die Anwendung der verdünnten Säure auch, die Ketone sowohl mit Aldosen wie mit Ketosen zu combiniren. Aber die praktische Ausführung wird durch die geringe Löslichkeit der Zucker sehr erschwert. Aus diesem Grunde ist die verhältnissmässig leicht lösliche Rhamnose für solche Versuche am meisten geeignet.

#### Acetonrhamnosid.

Feingepulverte wasserfreie Rhamnose<sup>1)</sup> wird mit der zwanzigfachen Menge reinem, aus der Bisulfitverbindung dargestellten trockenem Aceton, das 0.2 pCt. Salzsäure enthält, bei Zimmertemperatur bis zur Lösung stark geschüttelt, was etwa 10—15 Minuten dauert. Die Rhamnosidbildung geht dann so rasch von Statten, dass der Zucker im Laufe einer Stunde bis auf etwa 4 pCt. verschwunden ist. Man entfernt jetzt die Salzsäure durch Schütteln mit Silbercarbonat, welches mit etwas Aceton angerieben ist, klärt durch Zusatz von Thierkohle und verdampft das farblose Filtrat auf dem Wasserbade. Der zurückbleibende, schwach gelbe Syrup wird mit der zehnfachen Menge trockenem Aether ausgelaugt, wobei das Rhamnosid in Lösung geht, während unveränderte Rhamnose zurückbleibt. Die Scheidung wird jedoch erst vollständig, wenn man die ätherische Lösung verdampft und den Rückstand nochmals mit der fünffachen Menge trockenem Aether auszieht. Wird diese Lösung jetzt mit der gleichen Menge Petroläther versetzt und vom sofort ausfallenden Syrup abgegossen, so scheidet die Mutterlauge beim längeren Stehen das Acetonrhamnosid in klaren, ziemlich grossen farblosen Prismen, welche häufig sternförmig verwachsen sind, ab. Die Mutterlauge giebt nach entsprechender Concentration eine zweite Krystallisation. Die Ausbeute an krystallisirtem Product betrug 50—55 pCt. vom Zucker. Zur Reinigung werden die Krystalle in möglichst wenig warmem Aether gelöst und

<sup>1)</sup> Die wasserfreie Rhamnose war bisher nur als amorphe Masse bekannt (vergl. Liebermann und Hörmann, Ann. d. Chem. 196, 323). Dieselbe lässt sich aber aus trockenem Aceton krystallisiren. Man entwässert den krystallisirten Zucker durch mehrtägiges Erhitzen in einer Schale auf dem Wasserbade. Erst schmilzt er, und beim häufigen Rühren erstarrt er allmählich. Er wird dann gepulvert, wieder getrocknet und schliesslich in der vierzigfachen Menge heissen Acetons gelöst. Aus der auf ein Drittel concentrirten Lösung scheidet er sich grösstentheils in der Kälte in Nadeln ab, welche nochmals bei 100° getrocknet und wiederum aus Aceton krystallisirt werden müssen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}O_5$ .

Procente: C 43.9, H 7.3.

Gef. » » 43.7, » 7.4.

Die getrockneten Krystalle schmelzen bei 122—126°.

die Flüssigkeit bis zur Trübung mit Petroläther versetzt. Beim längeren Stehen fällt dann die Verbindung in schön ausgebildeten klaren Prismen aus, welche für die Analyse über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}O_6$ .

Procente: C 53.0, H 7.8.  
Gef. » » 52.9, 52.6, » 7.9, 8.0.

Die Moleculargewichtbestimmung, ausgeführt durch Gefrierpunkts-erniedrigung in Eisessig in 1 und in 2procentiger Lösung, ergab die Werthe 200 und 209, während 204 für die Formel  $C_9H_{16}O_6$  berechnet ist. Die Substanz schmilzt bei  $90-91^\circ$  (uncorr.), sublimirt in geringem Maasse schon unter  $100^\circ$  und lässt sich bei einem Druck von 1 mm fast ohne Zersetzung destilliren. Sie ist in Wasser, Alkohol und selbst in Aether leicht, in Petroläther dagegen sehr schwer löslich. Geschmack: bitter.

Eine wässrige Lösung, welche 9.161 pCt. enthielt und das spec. Gewicht 1.017 besass, drehte im Zweidecimeterrohr  $3.24^\circ$  nach rechts, woraus sich  $[\alpha]_D^{20} = +17.4^\circ$  berechnet. Eine zweite Bestimmung mit einem anderen Präparate ergab in 8.34procentiger Lösung  $[\alpha]_D^{20} = +17.5^\circ$ .

Das reine Rhamnosid reducirt die Fehling'sche Lösung garnicht. Von verdünnten Säuren wird es ausserordentlich leicht in Aceton und Rhamnose gespalten. So genügt einstündiges Erwärmen mit der zehnfachen Menge Salzsäure von 0.1 pCt. Gehalt, um eine völlige Hydrolyse zu bewirken.

#### Arabinosediäceton.

Die Verbindung, welche sich von der vorhergehenden durch die Zusammensetzung unterscheidet, bildet sich auch viel langsamer, weil der Zucker in Aceton viel schwerer löslich ist. Es empfiehlt sich deshalb, einen Theil sehr fein gepulverte Arabinose mit 20 Theilen reinem trockenem Aceton, in welches bei sehr guter Kühlung 0.5 pCt. gasförmige Salzsäure eingeleitet sind, mit Hilfe einer Maschine etwa 20 Stunden kräftig bei Zimmertemperatur zu schütteln, bis der grösste Theil des Zuckers gelöst ist. Die filtrirte Flüssigkeit, die Fehling-Lösung nicht reduciren darf, wird mit überschüssigem Silbercarbonat behandelt, mit Thierkohle geklärt, das Filtrat verdampft und der zurückbleibende Syrup mit der zehnfachen Menge Aether aufgenommen. Beim Verdunsten des Aethers bleibt dann ein farbloser Syrup, der nach ein- bis zweitägigem Stehen fast vollständig erstarrt. Man löst denselben in etwa 3 Theilen Alkohol, fügt bei  $30^\circ$  bis zur beginnenden Trübung Wasser hinzu und kühlt stark ab. Das Product fällt hierbei in farblosen starken Nadeln aus, welche für die Analyse über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{18}O_5$ .

Procente: C 57.4, H 7.8.

Gef. » » 57.2, » 8.0.

Die Substanz schmilzt bei  $41.5-43^{\circ}$  und destillirt, in kleiner Menge erhitzt, unzersetzt. Sie ist in Alkohol, Aether, Benzol und sogar in Petroläther leicht, dagegen in Wasser ziemlich schwer und auffallender Weise in der Wärme noch weniger löslich als in der Kälte; in Folge dessen trübt sich die kalt gesättigte Lösung beim Erhitzen. Auffallend ist die grosse Flüchtigkeit der Verbindung, sie destillirt mit Wasserdämpfen in erheblicher Menge, besitzt aber in reinem Zustand nur einen ganz schwachen Geruch. Salzsäure von 0.1 pCt. spaltet sie beim Kochen sehr rasch in Arabinose und Aceton. Wegen der geringen Löslichkeit in Wasser wurde für die optische Untersuchung eine nur 3procentige Lösung benutzt.

Die wässrige Lösung, die 2.414 pCt. enthielt und das spec. Gew. 1.003 besass, drehte im Zweidecimeter-Rohr  $0.26^{\circ}$  nach rechts. Die spezifische Drehung beträgt somit  $[\alpha]_D^{20} = +5.4^{\circ}$ .

#### Fructosediäceton.

Reine, krystallisirte Fructose wird möglichst fein gerieben und mit der fünfzehnfachen Menge reinem Aceton, welches 0.2 pCt. Chlorwasserstoff enthält, bei Zimmertemperatur 3-6 Stunden kräftig geschüttelt, bis der grösste Theil des Zuckers gelöst ist. Die filtrirte Flüssigkeit bleibt noch kurze Zeit stehen, bis die Menge des unveränderten Zuckers weniger als 10 pCt. des aufgelösten beträgt, und wird dann zur Entfernung der Salzsäure mit Silbercarbonat oder Bleicarbonat und Thierkohle geschüttelt. Nachdem das Filtrat auf dem Wasserbade verdampft ist, wird der Rückstand mit der zehnfachen Menge trockenem Aether sorgfältig ausgelaugt, die filtrirte Lösung auf die Hälfte abgedampft und allmählich mit steigenden Quantitäten von Petroläther versetzt; zuerst fällt ein Syrup aus, von dem man die Lösung abgiesst; auf weiteren Zusatz von Petroläther beginnt dann bald die Krystallisation. Die Ausbeute betrug 50 pCt. des Zuckers. Nochmals in derselben Weise umkrystallisirt, schmilzt das Product zwischen  $112-114^{\circ}$ . Ganz rein erhält man dasselbe durch wiederholte Krystallisation aus Aether und Petroläther oder durch einmaliges Umkrystallisiren aus der fünffachen Menge warmem Wasser, wobei allerdings erhebliche Verluste unvermeidlich sind. Der Schmelzpunkt steigt dann auf  $119-120^{\circ}$  (uncorr.) und bleibt nun constant. Für die Analyse war das Präparat über Schwefelsäure getrocknet:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{20}O_5$ .

Procente: C 55.4, H 7.7.

Gef. » » 55.4, » 7.8.

Das Moleculargewicht wurde durch Gefrierpunkterniedrigung in 1 procentiger Benzollösung zu 272 statt des theoretischen Werthes 254 gefunden. Die Substanz krystallisirt aus Aether in feinen langen glänzenden Nadeln und aus Wasser in etwas derberen Säulen, die oft sternförmig verwachsen sind. Aus der wässrigen Lösung wird sie durch starke Natronlauge alsbald gefällt. Der Geschmack ist bitter. Auffallend ist auch hier die grosse Flüchtigkeit; denn die Verbindung sublimirt auf dem Wasserbade ziemlich rasch in haarfeinen Nadeln.

Eine wässrige Lösung, die 7.297 pCt. enthielt und das spec. Gew. 1.014 besass, drehte im Zweidecimeter-Rohr  $23.87^\circ$  nach links, woraus sich  $[\alpha]_D^{20} = -161.3^\circ$  berechnet. Eine zweite Bestimmung ergab  $[\alpha]_D^{20} = -161.4^\circ$ .

Das Fructosediaceton reducirt die Fehling'sche Lösung gar nicht, ebenso wenig scheint es von Phenylhydrazin verändert zu werden; denn als ein Gemisch von 1 Theil Fructosediaceton, 1 Theil Phenylhydrazin und 4 Theilen Aether während 2 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt waren, konnte durch Petroläther ein Theil der unveränderten Fructoseverbindung wieder isolirt werden. Durch die zehnfache Menge Salzsäure von 0.1 pCt. wird sie ebenso leicht und ebenso vollständig wie die Derivate der Arabinose und Sorbose in Aceton und Fructose gespalten.

An Stelle dieser Verbindung wurde bei einem Versuch zufälligerweise eine isomere Substanz gewonnen, welche ich vorläufig  $\beta$ -Fructose-di-Aceton nenne. Leider war es später nicht mehr möglich, die für ihre Bildung erforderlichen Bedingungen zu treffen. Ebenso wie die  $\alpha$ -Verbindung bildet sie lange prismatische Krystalle, reducirt Fehling'sche Lösung nicht, und hat auch eine ähnliche Löslichkeit. Dagegen schmilzt sie schon bei  $97^\circ$  und dreht viel schwächer.  $[\alpha]_D^{20} = -33.7$ .

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{20}O_6$ .

Procente: C 55.4, H 7.7.

Gef. » » 55.03, » 7.65.

Durch warme Salzsäure von 0.1 pCt. Gehalt wird sie bei  $100^\circ$  ebenfalls rasch in Fructose verwandelt.

#### Glucosediaceton.

Da der Traubenzucker in Aceton so gut wie unlöslich ist und deshalb auch bei Gegenwart von Salzsäure ausserordentlich schwierig angegriffen wird, so empfiehlt es sich, an seiner Stelle das Acetal anzuwenden, welches für diesen Zweck nicht besonders gereinigt zu werden braucht. Dem entspricht folgende Vorschrift:

30 g fein gepulverte Glucose werden mit 400 g trockenem Methylalkohol, welcher 1 pCt. Salzsäure enthält, bei Zimmertemperatur

6–8 Stunden bis zur Lösung kräftig geschüttelt. Die Flüssigkeit bleibt dann 40 Stunden stehen, bis höchstens  $\frac{1}{4}$  des Zuckers durch die Reductionsprobe noch angezeigt wird. Jetzt entfernt man die Salzsäure mit Silbercarbonat, verdampft im Vacuum bei 30–35° zum Syrup, löst in etwa 100 ccm Aceton und verdampft abermals in der gleichen Art, um den Methylalkohol möglichst zu entfernen. Der nun bleibende Syrup, welcher ein Gemisch von Glucoseacetal, unveränderter Glucose und noch anderen Stoffen ist, wird mit 350 ccm reinem Aceton, welches  $\frac{1}{2}$  pCt. Salzsäure enthält, 10 Stunden lang kräftig geschüttelt. Hierbei bleibt eine erhebliche Menge von Syrup ungelöst, aber fast die Hälfte der ursprünglichen Glucose geht in das Aceton über, und wenn nach  $1\frac{1}{2}$  tägigem Stehen der Flüssigkeit im Brutkasten bei 33° das Reductionsvermögen so gering geworden ist, als wenn die Flüssigkeit nur noch  $\frac{1}{2}$  g freie Glucose enthielte, entfernt man wieder die Salzsäure mit Silbercarbonat und klärt die gelbe Lösung durch Schütteln mit reiner Thierkohle. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade verdampft, der bleibende Syrup mit Aether sorgfältig ausgelaugt, filtrirt, verdampft und der Rückstand genau in derselben Weise wieder mit Aether behandelt. Dadurch wird eine kleine Menge von Methylglucosid, welches in Aether so gut wie unlöslich ist, entfernt. Die zweite ätherische Lösung concentrirt man auf etwa 50 ccm, versetzt mit dem doppelten Volumen Petroläther, giesst nach etwa 10 Minuten von dem erst gefällten Oel ab und überlässt die Mutterlauge bei niederer Temperatur 12 Stunden der Krystallisation. Man erhält so etwa 6 g einer farblosen krystallinischen Masse. Um daraus das reine Glucosediaceton zu gewinnen, kocht man entweder das Rohproduct mit der zweihundertfachen Menge Petroläther aus oder man löst in 4–5 Theilen warmen Aethers und lässt in einer Kältemischung krystallisiren. In letzterem Falle scheidet sich das Glucosediaceton in langen, feinen, farblosen Nadeln aus. Die Ausbeute an reinem Material beträgt etwa 15 pCt. des angewandten Zuckers. Für die Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{20}O_6$ .

Procente: C 55.4, H 7.7.

Gef. » » 55.1, » 7.8.

Das Glucosediaceton schmilzt aus Aether umkrystallisirt, bei 107–108°; für ein sublimirtes Präparat wurde der Schmelzpunkt bei 108° gefunden. Es ist in Alkohol, Aceton, Chloroform und warmem Aether leicht löslich; von siedendem Petroläther verlangt es ungefähr 200 Theile, von siedendem Wasser ungefähr 7 Theile. Aus der wässrigen Lösung wird es durch starke Natronlauge gefällt. In allen diesen Eigenschaften verräth es die größte Aehnlichkeit mit dem Fructosediaceton. Das gilt auch bezüglich des Geschmacks,

welcher bitter ist, der überraschend leichten Sublimirbarkeit, welche zur Reinigung der Verbindung benützt werden kann, und der leichten Spaltbarkeit durch Säuren; denn auch hier genügte 1stündiges Erwärmen mit der zehnfachen Menge Salzsäure von 0.1 pCt. auf 100°, um völlige Spaltung in Glucose und Aceton zu bewirken.

Optische Bestimmung: Eine wässrige Lösung von 4.932 pCt. Gehalt, welche das spec. Gew. 1.008 besass, drehte im Zweidecimeter-Rohr 1.84 nach links, woraus sich die spezifische Drehung  $[\alpha]_D^{20} = -18.5^\circ$  berechnet.

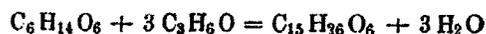
Von Hefeninfus und Emulsin wird das Glucosediaceton ebenso wenig wie die Acetonderivate der Fructose, Arabinose und Rhamnose gespalten.

Bei der Ausführung obiger Versuche bin ich von Hrn. Dr. P. Rehländer und zum Schluss auch von Hrn. Dr. G. Pinkus unterstützt worden. Ich sage beiden Herren für die eifrige und geschickte Hilfe besten Dank.

#### 234. Emil Fischer: Verbindungen der mehrwerthigen Alkohole mit den Ketonen.

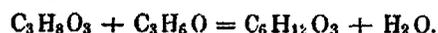
(Vorgetragen in der Sitzung vom 29. April vom Verfasser.)

Verbindungen der mehrwerthigen Alkohole mit den Aldehyden sind in grosser Zahl bekannt<sup>1)</sup>. Einige derselben entstehen beim blossen Erhitzen der Componenten, die übrigen wurden mit Hilfe von starken Säuren bereitet. Beide Methoden lassen sich, wie es scheint, bei den Ketonen nicht anwenden; dagegen gestattet die Benutzung der sehr verdünnten Salzsäure, deren starke, wasserentziehende Wirkung in der vorigen Mittheilung dargelegt ist, auch hier die Combination mit den mehrwerthigen Alkoholen. So nimmt der Mannit drei Moleküle Aceton auf und verwandelt sich nach der Gleichung:



in eine Verbindung, welche ich Triaceton-Mannit nennen will.

Unter denselben Bedingungen vereinigen sich Glycerin und Aceton nach der Gleichung:



Das Aceton ist in diesen Substanzen sehr locker gebunden, denn dieselben werden von verdünnten Säuren leichter als die entsprechenden Verbindungen der Aldehyde in die Componenten ge-

<sup>1)</sup> Die einschlägige Literatur ist in diesen Berichten 27, 1530 angegeben.

spalten. Bemerkenswerth ist auch die grosse Flüchtigkeit dieser neuen Acetonderivate. Die Reaction scheint für die meisten mehrwerthigen Alkohole gültig zu sein. Die Acetonderivate des Dulcits und Erythrits krystallisiren wie die Mannitverbindungen und werden von Hrn. Speier genauer untersucht. Nur beim Aethylenglycol konnte bisher ein derartiges Product nicht isolirt werden.

Aehnlich dem Aceton scheinen auch die kohlenstoffreicheren Ketone zu wirken, nur wird hier die Reaction durch die geringe Löslichkeit der mehrwerthigen Alkohole erschwert. Um feingepulverten Mannit z. B. in der 25fachen Menge Methyläthylketon, das 1 pCt. Salzsäure enthielt, aufzulösen, war hundertstündiges Schütteln nöthig. Rascher geht die Combination desselben mit dem Acetessigäther, wobei eine in Alkali unlösliche, ölige Verbindung entsteht, welche beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure Mannit regenerirt.

#### Triaceton-Mannit.

Schüttelt man 1 Theil feingepulverten Mannit mit 10 Theilen käuflichem, aber getrocknetem Aceton, welches 1 pCt. Chlorwasserstoff enthält, bei gewöhnlicher Temperatur, so geht derselbe im Laufe von einigen Stunden in Lösung und nach weiteren 12 Stunden ist die Triacetonverbindung in reichlicher Menge entstanden. Man kann dieselbe durch Ausfällen mit Wasser direct isoliren, aber die Ausbeute wird besser, wenn man erst die Salzsäure mit gepulvertem Bleicarbonat neutralisirt und das Filtrat auf dem Wasserbade verdampft. Dabei bleibt der Triacetonmannit als schwach gelb gefärbtes Oel zurück, welches beim Erkalten bald erstarrt. Zur Reinigung wird das Product in Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz wieder abgeschieden. Es krystallisirt in feinen farblosen Prismen, die manchmal zu eigenthümlich gezackten Gebilden vereinigt sind und, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung  $C_{15}H_{26}O_6$  haben:

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{26}O_6$ .

Procente: C 59.6, H 8.6.

Gef. » » 59.6, » 8.7.

Die Verbindung schmeckt sehr bitter und schmilzt bei  $68-70^{\circ}$ ; in kleinerer Menge destillirt sie unzersetzt und verflüchtigt sich auch in reichlichem Maasse mit Wasserdämpfen. Sie löst sich selbst in heissem Wasser recht schwer, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Essigester.

Eine Lösung in absolutem Alkohol von 9.582 pCt. Gehalt, welche das specifische Gewicht 0.811 besass, drehte bei  $20^{\circ}$  im 2 dm-Rohr  $1.95^{\circ}$  nach rechts, woraus sich die specifische Drehung  $[\alpha]_D^{20} = +12.5^{\circ}$  berechnet. Eine zweite Bestimmung ergab  $12.4^{\circ}$ .

Erwärmt man den Triacetonmannit mit der 20fachen Menge Salzsäure von 0.5 pCt. auf dem Wasserbad, so löst er sich beim öfteren

Umschütteln in 5 Minuten völlig auf und wird glatt in die Componenten gespalten; die von der Salzsäure befreite Flüssigkeit hinterlässt den entstandenen Mannit beim Verdampfen sofort als farblose Krystallmasse.

Acetonglycerin,  $C_3H_5O_3 : C(CH_3)_2$ .

1 Theil bei  $160^\circ$  entwässertes Glycerin wird mit 5 Theilen gewöhnlichem trockenem Aceton, welches 1 pCt. Salzsäure enthält, vermischt und das Gemenge 20 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann entfernt man die Salzsäure durch Schütteln mit feingepulvertem Bleicarbonat, verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade und destillirt den Rückstand am besten im luftverdünnten Raum. Bei dem Druck von 31 mm. kocht es ungefähr bei  $104-106^\circ$  und bei 10-11 mm bei  $82-83^\circ$ . Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte des angewandten Glycerins; das unveränderte Glycerin bleibt bei der Destillation als Rückstand, der erst bei erheblich höherer Temperatur übergeht. Das destillirte Acetonglycerin gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_6H_{13}O_3$ .

Procente: C 54.55, H 9.1.

Gef. » » 54.2, 54.3, » 9.2, 9.3.

In diesem Zustande ist die Substanz aber noch nicht ganz rein, wie der Geruch beweist, der von einer geringen Menge eines Acetoncondensationsproductes herrührt. Will man dasselbe entfernen, so löst man das Präparat in 3 Theilen Wasser, kocht es, bis der Geruch verschwunden ist, scheidet das Acetonglycerin durch Zusatz von festem Kaliumcarbonat ab und nimmt mit Aether auf. Die Lösung wird sorgfältig mit Kaliumcarbonat getrocknet, dann der Aether verdunstet und der Rückstand wieder im Vacuum destillirt. Das so gewonnene Präparat zeigte denselben Siedepunkt und die gleiche Zusammensetzung wie das obige Product.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{13}O_3$ .

Procente: C 54.55, H 9.1.

Gef. » » 54.2, » 9.2.

Dagegen war es geruchlos. Die Verbindung mischt sich mit Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol in jedem Verhältniss, nur in Petroläther ist sie etwas schwerer löslich. Ferner wird sie aus der concentrirten wässrigen Lösung durch starkes Alkali gefällt. Sie besitzt keinen sehr ausgesprochenen, aber unangenehmen Geschmack. Sie hat bei  $20^\circ$  das specifische Gewicht 1.064, bezogen auf Wasser von  $4^\circ$ .

Von warmen verdünnten Mineralsäuren wird sie ebenfalls sehr leicht in die Componenten gespalten. Aehnlich verläuft die Wirkung des Benzoylchlorids bei Gegenwart von Alkali. Denn wenn eine Lösung von 1 Theil Acetonglycerin in 5 Theilen Wasser mit überschüssiger Natronlauge versetzt und dann mit allmählich zugegebenem

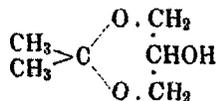
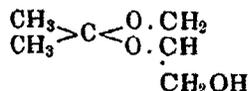
Benzoylchlorid (3 Theile) kräftig geschüttelt wird, ohne dass die alkalische Reaction der Lösung verschwindet, so entsteht ein Oel, welches sich in Aether leicht löst und nach dem Verdunsten desselben bald krystallinisch erstarrt. Das feste Product ist aber nichts anderes als Tribenzoylglycerin.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{20}O_6$ .

Procente: C 71.3, H 4.95.

Gef. » » 71.0, » 5.1.

Die vorliegenden Acetonderivate sind den Verbindungen der Aldehyde mit den mehrwerthigen Alkoholen so ähnlich, dass man ihnen auch eine ähnliche Structur zuschreiben darf. Ich nehme deshalb an, dass sie alle die Atomgruppe  $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$  führen. Dann bleibt aber für das Glycerinacetone noch die Wahl zwischen den beiden folgenden Formeln:



Welche davon zu bevorzugen ist, wird man vielleicht durch die vergleichende Untersuchung des Aethylenglycols und des Trimethylenglycols entscheiden können.

Auch bei diesen Versuchen bin ich von den HHrn. Dr. P. Rehlaender und Dr. G. Pinkus unterstützt worden, wofür ich denselben bestens danke.

### 235. A. Ladenburg: Ueber die Spaltung der Pyroweinsäure in ihre optischen Componenten.

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Spiegel.)

Aus Gründen, über die ich später zu berichten hoffe, war es mir erwünscht, die Pyroweinsäure (Methylbutandisäure) zu spalten.

Die zu diesem Zwecke benutzte Säure schmolz bei 117—118°, also etwas höher als gewöhnlich angegeben wird.

Sie wurde in saures Strychninsalz verwandelt, indem die Base in gleicher Molekülzahl Brenzweinsäure gelöst wurde, und das Salz auskrystallisirt. Zunächst wurde ein bei 186° schmelzendes Salz erhalten, dessen Schmelzpunkt sich beim Umkrystallisiren bis auf 205° erhöhte, dann aber wieder herunterging. Schliesslich, nach 5maligem Umkrystallisiren, wurden gut ausgebildete, durchsichtige, bei 186° schmelzende Krystalle gewonnen. Die aus dem Salz regenerirte Säure schmolz bei 115° und zeigte in 18.66 procentiger Lösung im Decimeter-

rohr einen Drehungswinkel von  $1.95^{\circ}$  bei  $21^{\circ}$ . Das spec. Gew. der Lösung war bei dieser Temperatur 1.045.

Der Versuch wurde dann im grossen Maassstabe wiederholt, wobei ein Salz von ganz denselben Eigenschaften erhalten wurde. Die daraus abgeschiedene Säure schmolz wieder bei  $115^{\circ}$ . Sie zeigte in 24.42 pCt. Lösung einen Drehungswinkel von  $2.4^{\circ}$  bei  $22^{\circ}$ , während das spec. Gew. jetzt 1.052 gefunden wurde.

Diese Säure wurde von Neuem in Strychninsalz verwandelt, dieses umkrystallisirt und daraus die Säure wieder abgeschieden, die jetzt in 19.57 procentiger Lösung den Drehungswinkel von  $2^{\circ}$  zeigte, während das spec. Gew. 1.045 gefunden ward.

Die 3 Beobachtungen lassen sich durch die Gleichung

$$\alpha_D = a + b p$$

darstellen, wo  $\alpha_D$  der beobachtete Drehungswinkel und p den Gehalt der Lösung an Wasser bedeutet.

Man findet übereinstimmend a zu  $7.99$  d. h. das Drehungsvermögen der Säure beträgt  $7.99^{\circ}$ . Dies gilt natürlich nur in den Grenzen der Beobachtung, d. h. zwischen 18- und 24procentiger Lösung.

Aus den Mutterlaugen des Strychninsalzes wurde linksdrehende Säure isolirt, deren Drehungsvermögen wesentlich geringer war, als das der *d*-Säure.

### 236. A. Ladenburg: Ueber das $\nu$ -Methyltetrahydrochinolin (Kairolin) und das Tetrahydrochinolinmethylat.

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Spiegel.)

Bekanntlich haben Königs und Hoffmann das Kairolin zuerst aus dem Tetrahydrochinolin durch Methylierung dargestellt<sup>1)</sup>. Dasselbe entsteht aber, wie später gefunden wurde<sup>2)</sup>, leichter, wenn man das Jodmethyladditionsproduct des Chinolins mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Als von dem Kairolin verschieden, wird eine von Ostermayer aus Chinolinchlormethylat gewonnene Base betrachtet<sup>3)</sup>. Derselbe hat nämlich durch Erhitzen von salzsaurem Tetrahydrochinolin mit Methylalkohol einen Körper erhalten, den er als additionelle Verbindung von jener Base mit Chlormethyl betrachtet und dementsprechend Tetrahydrochinolinchlormethylat nennt. Daraus erhält er durch Alkalien ein in Aether lösliches Oel, von dem er angiebt, dass es mit Wasserdämpfen flüchtig ist und das er offenbar von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 732.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 2388.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 18, 595.

Kairolin verschieden betrachtet, obgleich er dies nicht ausdrücklich erwähnt.

In dieser Auffassung sind auch die Thatsachen in Beilstein's Handbuch beschrieben, und ich habe, nach Kenntnissnahme der betreffenden Literatur, die beiden Körper dargestellt, in der sicheren Erwartung, hier eine interessante Isomerie zu finden. Allein sehr bald hat sich gezeigt, dass die beiden Verbindungen vollständig identisch sind. Es geht dies zur Genüge aus der nachstehenden Tabelle hervor:

	Kairolin nach Königs dargestellt	Tetrahydrochinolinmethylat nach Ostermayer erhalten
Siedepunkt	241—243	241—243
Platindoppelsalz	fällt als hellrother Niederschlag aus. Beim Umkrystallisiren aus Wasser und verdünnter HCl zer- setzt er sich. Schmp. 181—183	Ebenso  Schmp. 177—178° (nach Ostermayer)
Mit $\text{NaNO}_2$	entsteht eine charakteristisch gefärbte Nitrosoverbindung	Ebenso
Pikrat	Schmp. 125°	Schmp. 122° (nach Ostermayer)
Chlorhydrat	ist schwer krystallisirt zu erhalten. Bildet gute Krystalle, die aber nicht aus Alkohol oder Chloroform, worin sie sehr leicht löslich sind, wieder erhalten werden. Schmp. etwa 100°	Ebenso

Der Befund über das Chlorhydrat entspricht nicht den Angaben von Ostermayer, der ausdrücklich angiebt, das Chlorhydrat beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Chloroform in grossen, schönen Krystallen erhalten zu haben, die bei 244° schmolzen. Ich habe dies nicht bestätigen können.

Obgleich Ostermayer eine gut stimmende Analyse für das sogenannte Chlormethylat angiebt, so habe ich doch eine Verwechslung mit dem Tetrahydrochinolin-dimethylchlorid nicht für ausgeschlossen gehalten und habe dieses dargestellt. Dasselbe bildet gute Krystalle, die bei 233° schmelzen. Die Analyse ergab einen der Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NCl}$  entsprechenden Chlorgehalt:

Analyse: Ber. Procente: Cl 18.1.  
Gef. » » 17.7.

Hier sei noch erwähnt, dass das Kairolin, gleichgültig, ob nach der einen oder anderen Methode dargestellt, von dem schon Königs angiebt, dass es dem Dimethylanilin nahe stehe, mit  $\text{COCl}_2$

und Aluminiumchlorid in der Kälte einen sehr intensiven prachtvoll blauen Farbstoff liefert, den ich in der Literatur nicht angegeben finde, der aber für die Technik, wie es scheint, werthlos ist.

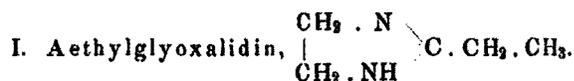
Ein Theil des zu den Versuchen benutzten Kairolins wurde mir von den Höchster Farbwerken zur Verfügung gestellt, denen ich ebenso wie meinem Assistenten Klingenstein, der mich bei diesen Versuchen unterstützte, besten Dank sage.

### 237. E. Klingenstein: Ueber Aethyl- und Propylglyoxalidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegang. am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Auf Veranlassung von Hrn. Geh.-Rath Prof. Dr. Ladenburg unternahm ich es, einige Homologe des Lysidins darzustellen.



Je 10 g Aethylendiaminchlorhydrat wurden mit je 18 g Natriumpropionat destillirt. Das Destillat, das stark nach Ammoniak und Ketonen riecht, wird mit Salzsäure neutralisirt. Die Ketone und Kohlenwasserstoffe werden mit Aether ausgeschüttelt, die wässrige Lösung wird abgedampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt, die Lösung wieder eingedampft. Das salzsaure Salz der Base bleibt als Syrup zurück. Derselbe wird zur Entfernung von Aethylendiaminchlorhydrat mit absolutem Alkohol aufgenommen; der Alkohol wird aus dem Filtrate durch Abdampfen entfernt.

Die Base erhält man aus dem syropösen Chlorhydrat durch Versetzen mit ganz concentrirter Kalilauge und Ueberschichten mit Chloroform, in welchem sie leicht löslich ist. Die Lösung trocknet man mit geschmolzenem Kaliumcarbonat. Verjagt man das Chloroform und destillirt im luftverdünnten Raume, so siedet die Base unter 95 mm bei 144—148°. Weiterhin destillirt bei 220—230° Dipropionyläthylendiamir.

Die Base erstarrt in der Kälte zu einer strahligen, weissen Krystallmasse und ist ungemein hygroskopisch, so dass sie nicht ganz trocken erhalten werden konnte. Die Analysen stimmen in Folge dessen nur annähernd.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2$ .

Procente: C 61.22, H 10.2, N 28.57.

Gef. » » 60.4, » 10.4, » 27.99.

Das Chlorhydrat ( $C_5H_{10}N_2 \cdot HCl$ ) wird durch Neutralisation der Base mit verdünnter Salzsäure erhalten. Es erstarrt über Schwefelsäure im Exsiccator in sehr zerfliesslichen, farblosen Tafeln.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{10}N_2 \cdot HCl$ .

Procente: Cl 26.4.

Gef. » » 26.51.

Das bromwasserstoffsäure Salz wird durch Neutralisiren der Base mit verdünntem Bromwasserstoff, Eindampfen und Trocknen über Schwefelsäure unter öfterem Umrühren als weisses, stark hygroskopisches Pulver erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{10}N_2 \cdot HBr$ .

Procente: Br 44.69.

Gef. » » 44.37.

Golddoppelsalz. Entsteht durch Fällen des Chlorhydrats der Base in wässriger Lösung mit Goldchlorid als gelber, flockiger Niederschlag. Umkrystallisirt schmilzt es bei  $171-172^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_5H_{10}N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ .

Procente: C 13.70, H 2.5, Au 44.87.

Gef. » » 13.67, » 2.92, » 44.74.

Das Platindoppelsalz wird erhalten beim Eindampfen einer mit Platinchlorid versetzten Lösung des salzsauren Salzes der Base. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, woraus es in grossen, gelbrothen Prismen vom Schmp.  $198^\circ$  krystallisirt. Es schmilzt unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $(C_5H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: C 19.82, H 3.63, Pt 32.09.

Gef. » » 20.27, » 4.11, » 31.98.

Das Quecksilberdoppelsalz. Versetzt man die concentrirte Lösung des Chlorhydrates mit concentrirter Sublimatlösung, so entsteht zunächst kein Niederschlag. Reibt man das Gefäss mit dem Glasstab, so scheidet sich das Doppelsalz sofort als schweres, sandiges Pulver ab, das, aus Wasser umkrystallisirt, bei  $169-171^\circ$  schmilzt. Es enthält 5 Moleküle Quecksilberchlorid.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{10}N_2 \cdot HCl \cdot 5HgCl_2$ .

Procente: C 4.02, H 0.73, Hg 67.13.

Gef. » » 3.78, 4.01, 3.78, » 1.16, 1.30, 1.11, » 66.88.

Das Pikrat entsteht beim Versetzen der Base mit einem sehr grossen Ueberschuss von concentrirter Pikrinsäurelösung als ein gelber Niederschlag. Umkrystallisirt schmilzt es bei  $134-136^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_5H_{10}N_2 \cdot C_6H_3(OH)(NO_2)_3$ .

Procente: N 21.4.

Gef. » » 21.51.

Das harnsaure Salz wird erhalten durch Vereinigung von 1 Mol. Base mit 1 Mol. Harnsäure. Das Salz ist ungefähr löslich

in 10 Theilen Wasser. Es krystallisirt nur sehr schwer und ist dann so stark mit wieder ausgeschiedener Harnsäure gemischt, dass keine stimmende Analyse erhalten wird.

Die Benzoylverbindung erhält man durch Schütteln der wässrigen Lösung der Base mit Natronlauge und Benzoylchlorid. Sie wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und schmilzt bei 240 bis 242°, nachdem sie bei 236° sich gebräunt hat.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{14}N_2O$ .

Procente: C 71.2, H 6.93.

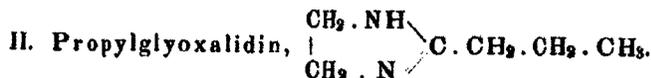
Gef. » » 70.94, » 6.79.

Dipropionyläthylendiamin, als Zwischenproduct bei der Reaction erhalten, schmilzt bei 160—162°.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}N_2O_2$ .

Procente: C 55.81, H 9.30, N 16.23.

Gef. » » 55.6, » 9.63, » 16.7.



Die Darstellung dieses Körpers ist analog der des Aethylglyoxalidins. Man destillirt 1 Mol. Aethylendiaminchlorhydrat mit 2 Mol. Natriumbutyrat. Letzteres wendet man vortheilhaft im Ueberschusse an. Die Base siedet unter 23 mm bei 134—140°. Unter demselben Druck bei etwa 230° geht Dibutyläthylendiamin über, welches auch hier in beträchtlicher Menge als Nebenproduct erhalten wird.

Die Base ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt. Sie ist ausserordentlich hygroskopisch und nicht ganz trocken zu erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}N_2$ .

Procente: C 64.2, H 10.71, N 25.

Gef. » » 63.83, » 11.1, » 24.56.

Das Chlorhydrat ist äusserst zerfliesslich, von weisser Farbe.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}N_2 \cdot \text{HCl}$ .

Procente: Cl 23.9.

Gef. » » 23.54.

Das bromwasserstoffsäure Salz ist ebenfalls sehr hygroskopisch.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}N_2 \cdot \text{HBr}$ .

Procente: Br 41.45.

Gef. » » 41.61.

Das Golddoppelsalz ist in Wasser in der Kälte nicht leicht löslich. Es schmilzt bei 126—127°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}N_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ .

Procente: C 15.94, H 2.8, Au 43.54.

Gef. » » 16.3, » 3.2, » 43.53.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser leicht löslich. Rothe Prismen vom Schmp. 162—164°.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_{12}N_9 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ .  
 Procente: C 22.73, H 4.1, Pt 30.68.  
 Gef. » » 23.11, » 4.3, » 30.67.

Das Quecksilberdoppelsalz schmilzt bei 163—165° und krystallisirt mit 5 Mol. Quecksilberchlorid.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}N_9 \cdot HCl \cdot 5 HgCl_2$ .  
 Procente: C 4.78, H 0.86, Hg 66.5.  
 Gef. » » 4.51, » 0.86, » 66.39.

Das Pikrat krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 124—126°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{15}N_5O_7$ .  
 Procente: N 20.52.  
 Gef. » » 20.4.

Harnsaures Salz. Löslich in 6—7 Theilen Wasser bei Zimmertemperatur. Es krystallisirt beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung in mikroskopischen Nadeln und Drusen. Zwischen 200—300° verwandelt es sich allmählich in eine schwarze Masse. Bei 300° ist es noch nicht geschmolzen. Die Krystalle sind stets mit Harnsäure durchsetzt, daher stimmt die Analyse nur annähernd.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}N_2 \cdot C_5H_4N_4O_3$ .  
 Procente: C 47.1, H 5.71.  
 Gef. » » 46.53, » 6.2.

Dibutyryläthylendiamin wurde als Nebenproduct erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{20}N_2O_2$ .  
 Procente: C 60, H 10, N 14.  
 Gef. » » 59.52, » 10.04, » 14.4.

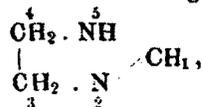
238. Georg Baumann: Ueber ein Dimethyl- und ein Methyl-äthyglyoxalidin sowie über die Spaltung des Propylendiamins in seine beiden optischen Isomeren.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Auf Anregung des Hrn. Geh. Reg.-Rath Prof. Ladenburg unternahm ich es, einige Homologe des Glyoxalidins darzustellen sowie das Propylendiamin in seine beiden optischen Isomeren zu spalten.

Zur Nomenclatur möchte ich bemerken, dass, wenn ich in dem Kern des Glyoxalidins die Atome mit folgenden Zahlen bezeichne:



ein Dimethylglyoxalidin als ein 1.4-Dimethylglyoxalidin und mein Methyläthylglyoxalidin als ein 4-Methyl-1-äthylglyoxalidin angesprochen werden muss.

Nach der Ladenburg'schen Methode wurde das 1.4-Dimethylglyoxalidin gerade so wie das 1-Methylglyoxalidin<sup>1)</sup> dargestellt, und zwar indem ich hier Propylendiaminchlorhydrat mit 2 Mol. essigsaurem Natrium vorsichtig destillirte. Die Base wurde gereinigt und getrocknet und schliesslich bei vermindertem Druck destillirt. Hierbei erhielt ich 2 fassbare Körper: 1. eine bei ca. 125° und 22 mm Druck überdestillirende flüssige Base, ein 1.4-Dimethylglyoxalidin, und 2. einen bei ca. 190° und 18 mm Druck übergehenden festen Körper, die Diacetylverbindung.

I. Das 1.4-Dimethylglyoxalidin,  $C_5H_{10}N_2$ , eine beinahe wasserhelle, etwas schwach gelblich gefärbte, in Wasser und den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Flüssigkeit, ist sehr hygroskopisch.

Analyse: Ber. Procente: C 61.22, H 10.21, N 28.57.

Gef. » » 60.82, » 10.52, » 28.87.

Von Salzen konnte ich das salzsaure, bromwasserstoffsäure und weinsaure Salz nicht krystallisirt erhalten. Dieselben blieben vielmehr auch nach monatelangem Stehen im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure syrupös und waren, besonders erstere beiden, sehr hygroskopisch. Das harnsaure Salz krystallisirte zwar aus, konnte aber nicht ganz frei von Harnsäure erhalten werden.

Die Benzoylverbindung entstand, wenn Benzoylchlorid im Ueberschuss tropfenweise zum Dimethylglyoxalidin hinzugefügt wurde. Alkalisch gemacht und tüchtig durchgeschüttelt wurde die zuerst klebrig ausgefallene Masse bald knochenhart. Mit Natronlauge behandelt und hierauf mit Wasser öfters ausgewaschen, wurde die Masse hierauf in heissem Alkohol gelöst, aus dem sie sich beim Verdunsten desselben als starre, harte, weisse Masse ausschied, die beim Zerkleinern in ein weisses Pulver vom Schmelzpunkt 197° zerfiel. Sie ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Alkohol.

Das schon von Hofmann dargestellte Platindoppelsalz und das Goldsalz fiel aus in Gestalt von hellgelben Blättchen. Das Platinsalz hatte den Schmelzpunkt 197—198° und entsprach der Zusammensetzung  $(C_5H_{11}N_2Cl)_2PtCl_4$ .

Analyse: Ber. Procente: C 19.08, H 3.63, Pt 32.12.

Gef. » » 19.91, » 3.8, » 32.23.

Das Goldsalz zeigte den Schmelzpunkt 175° und entsprach der Zusammensetzung  $C_5H_{11}N_2Cl \cdot AuCl_3$ .

<sup>1)</sup> Ladenburg, diese Berichte 27, 2952.

Analyse: Ber. Procente: C 13.6, H 2.5, Au 44.08.

Gef. » » 13.3, » 2.9, » 44.67.

Das Quecksilbersalz fiel aus neutraler Lösung und wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei es in schönen, weissen prismatischen Blättchen auskrystallisirte.

Der Schmelzpunkt betrug 176°. Es entsprach der Zusammensetzung  $C_5H_{10}N_2HCl \cdot 6HgCl_2$ .

Analyse: Ber. Procente: C 3.98, H 0.73, Hg 79.60.

Gef. » » 4.05, » 0.81, » 79.81.

Das Pikrat erhielt ich ebenfalls gut krystallisirt in schönen gelben rhomboëdrischen Säulchen. Schmelzpunkt 140°. Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $C_6H_{10}N_2 \cdot C_6H_2N_2O_6 \cdot OH$ .

Analyse: Ber. Procente: N 21.407.

Gef. » » 21.63.

II. Der bei 190° und 18 mm Druck übergegangene Körper, der sofort zu einem festen krystallinischen Brei erstarrte, wurde abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei ich kleine weisse Nadelchen erhielt, die einen Schmelzpunkt von 139° aufwiesen. Dieser Körper war die Diacetylverbindung und entsprach der Formel  $C_3H_5(NH \cdot C_2H_3O)_2$ . Strache<sup>1)</sup> hat sie beim Zusatz eines Ueberschusses von Essigsäureanhydrid zu wässrigem Propylendiamin erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 53.16, H 8.86, N 17.72.

Gef. » » 53.05, » 8.99, » 17.95.

Ein 4-Methyl-1-äthylglyoxalidin wurde bei der Destillation von Propylendiaminchlorhydrat und propionsaurem Natrium erhalten. Gereinigt und getrocknet wurde das Destillat bei vermindertem Druck abdestillirt, wobei ich wieder 2 Körper erhielt: 1. eine flüssige Base vom Siedepunkt 130° bei 62 mm Druck und 2. einen festen Körper, der bei 190° und 56 mm Druck übergang.

Letzterer Körper war die Dipropionylverbindung, die abgepresst und umkrystallisirt kleine weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 165° bildete.

Die flüssige Base, ein 4-Methyl-1-äthylglyoxalidin, wurde, wie die andere Base, mit Chloroform aufgenommen, die Lösung durch Kaliumcarbonat getrocknet, das Chloroform abdestillirt, die letzten Theile abgesaugt und das bei 130° und 62 mm Druck Ueberdestillirte zu den Versuchen verwendet. Die Base löste sich klar in Wasser. Die Zusammensetzung derselben entsprach der Formel  $C_8H_{12}N_2$ .

Analyse: Ber. Procente: C 64.2, H 10.7.

Gef. » » 63.9, » 11.1.

Auch diese Base bildet syrupsöse salzsaure, bromwasserstoffsäure und weinsaure Salze von hygroskopischem Charakter. Ebenso konnte ich auch hier das harnsaure Salz nicht rein erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2358.

Die Benzoylverbindung erhielt ich — wie bei der vorigen Base — als knochenharte Masse, die zerkleinert ein weisses Pulver vom Schmelzpunkt 205° ergab.

Das Goldsalz krystallisirt in langen büschelförmigen Nadeln, die sich leicht zersetzen. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, schmilzt in heissem Wasser. Aus heissem Wasser umkrystallisirt zeigen die Nadelchen den Schmelzpunkt 125°. Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $C_8H_{13}N_2Cl \cdot AuCl_3$ .

Analyse: Ber. Procente: C 15.8, H 2.9, Au 43.54.  
Gef. » » 15.77, » 3.2, » 43.33.

Das Platinsalz ergab beim Umkrystallisiren schöne, säulenförmige Krystalle, die sich bei 185° etwas zersetzten und bei 188° schmolzen.

Analyse: Ber. für  $(C_8H_{13}N_2Cl)_2PtCl_4$ .  
Procente: C 22.9, H 4.1, Pt 30.69.  
Gef. » » 22.8, » 4.29, » 30.67.

Das Pikrat fiel in hübschen, gelben nadelförmigen Krystallen aus. Schmelzpunkt 132°.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{13}N_2 \cdot C_6H_2N_3O_6OH$ .  
Procente: N 20.5.  
Gef. » » 20.1.

Das Quecksilbersalz, aus neutraler Lösung ausfallend, bildete in kaltem Wasser schwer lösliche, weisse tafelförmige Kryställchen vom Schmelzpunkt 172°. Seine Formel ist  $C_8H_{13}N_2Cl \cdot 5HgCl_2$  gemäss der Analyse.

Analyse: Ber. Procente: C 4.79, H 0.86, Hg 66.51.  
Gef. » » 4.67, » 0.95, » 66.64.

Bei der Destillation von Propylendiaminchlorhydrat mit Ameisensaurem Natrium erhielt ich unter anderen ein 4-Methylglyoxalidin; leider konnte ich es nicht rein erhalten. Der grösste Theil des Destillats war Propylendiamin.

Das Platin-, Quecksilber-, salzsaure und bromwasserstoffsäure Salz sowie das Pikrat waren ausserordentlich leicht löslich in Wasser; ich konnte sie absolut nicht erhalten. Dagegen fiel das Goldsalz sofort in schönen gelben Kryställchen aus, die in Wasser fast unlöslich waren. Deren Schmelzpunkt betrug 166–168°.

Die Zusammensetzung war  $C_4H_9N_2Cl \cdot AuCl_3$  gemäss der Analyse.

Analyse: Ber. Procente: C 11.32, H 2.12, N 6.60, Au 46.47.  
Gef. » » 11.2, » 2.24, » 6.9, » 46.45.

Spaltung des Propylendiamins in seine beiden optisch isomeren.

2 Mol. kalter Lösung von Weinsäure wurden zu 1 Mol. des nach der bekannten Ladenburg'schen Methode dargestellten Propylendiamins gefügt; das erhaltene Gemisch wurde in einer Schale

auf dem Wasserbade etwas eingedampft. Es krystallisirten sehr bald wasserhelle Krystalle aus. Nach dem Absaugen der Mutterlauge und Abpressen der Krystalle zwischen Filtrirpapier wurden dieselben, deren Schmelzpunkt  $136^{\circ}$  betrug, nochmals resp. so oft umkrystallisirt (10 Mal), bis sie einen constanten Schmelzpunkt und zwar  $141^{\circ}$  aufwiesen. Dieses reine weinsaure Propylendiamin wurde hierauf alkalisch gemacht, die Base mit Wasserdämpfen übergetrieben, das Destillat salzsauer gemacht und diese Lösung bis zur Trockne eingedampft. Dann wurde das salzsaure Diamin mit Kali zerlegt, wobei sich quantitativ die Base ausschied. Dieselbe wurde nun getrocknet und dann das bei  $118^{\circ}$  überdestillirende zum Versuch verwendet.

Die Base war linksdrehend und zeigte bei  $24.3^{\circ}$  einen Drehungswinkel von  $-19.11^{\circ}$ . Da das spec. Gew. der Base bei  $24.3^{\circ}$  bezogen auf Wasser von  $+4^{\circ}$   $0.91186^{\circ}$  betrug, berechnete sich das spec. Drehungsvermögen zu  $-20.957^{\circ}$ .

Die Base war in Wasser, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff leicht, in Aether unlöslich.

Von Salzen des Diamins stellte ich dar das Pikrat, welches in schönen gelben Kryställchen vom Schmelzpunkt  $237^{\circ}$  ausfiel. Bei ca.  $222^{\circ}$  fing eine theilweise Zersetzung an. Das Pikrat ist in kaltem Wasser unlöslich, lässt sich aber leicht aus heissem umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für  $C_3H_{10}N_2 \cdot C_6H_2N_2O_6 \cdot OH$ .

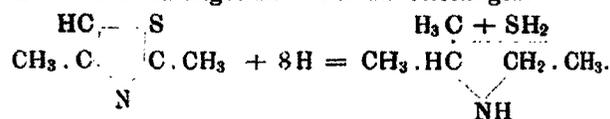
Procente: N 23.10.  
Gef. " " 23.31.

### 239. Adolf Schuftan: Ueber einige Derivate des Antipyrins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt von Hrn. A. Bistrzycki.)

Im Anschluss an meine Veröffentlichung »Ueber Reductions- und Condensationsversuche bei Thiazolen«<sup>1)</sup> will ich heute über einige Condensationsproducte der Pyrazolreihe berichten. — Zuvor möchte ich aber einen Irrthum beseitigen, der durch ein Versehen im angezogenen Referat abgedruckt worden ist. — Die Gleichung auf S. 1010 dieser Berichte ist in folgender Weise zu berichtigen:

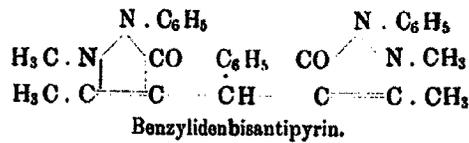


Das bei der Reduction des Dimethylthiazols entstehende Spaltungsproduct ist demnach als Aethylisopropylamin anzusprechen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1009.

## Condensationen in der Pyrazolreihe.

Die Knorr'sche Arbeit über »Synthetische Versuche mit dem Acetessigester«<sup>1)</sup> zeigt, dass bei der Condensation von Antipyrin mit Benzaldehyd zwei Moleküle des Pyrazolonderivates mit einem Molekül Aldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser zusammentreten, welches letztere durch Vereinigung der Wasserstoffe der Methylgruppen zweier Moleküle der Base mit dem Aldehydsauerstoff gebildet wird.

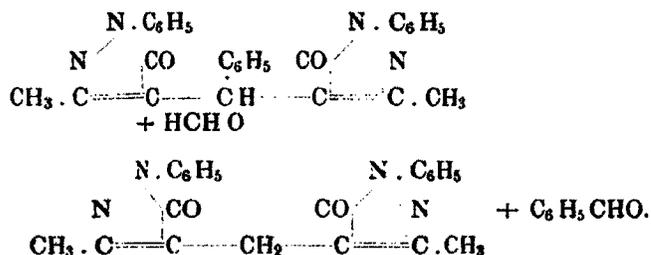


Niemals aber ist es gelungen, die Methylgruppe eines Moleküls Antipyrin mit dem Aldehydsauerstoff in Reaction treten zu lassen, wie dies bei den Pyridinen und, wie früher gezeigt, den Thiazolen vor sich geht. Gestützt auf die bei meiner Arbeit über Anisilidenpyridylalkin<sup>2)</sup>, dessen Darstellungsversuche längere Zeit fruchtlos ausfielen, gemachte Erfahrung, dass nicht wasserentziehende Mittel, sondern manchmal gerade das Hinzufügen von Wasser zu den Agentien die Abspaltung von Wasser befördert, hoffte ich, dass es mir auch bei dem Pyrazolonderivate gelingen werde, die Condensation eines Moleküls zu bewerkstelligen; und zwar wählte ich bei der Ausführung des diesbezüglichen Versuches einen Aldehyd der Fettreihe, da nach dieser Richtung hin mir keine experimentellen Erfahrungen bekannt waren, und es nicht ausgeschlossen erschien, dass das beabsichtigte Condensationsproduct gerade hier eine Zusammensetzung, wie ich sie erstrebte, haben würde. Zu diesem Zwecke schloss ich 5 g Antipyrin mit 4 g 40procentiger Formaldehydlösung im Rohr ein und erhitze 6 Stunden lang auf 150°. Das Reactionsproduct zeigte zwei übereinander geschichtete Flüssigkeiten, von denen die untere ein gelbes, zähflüssiges Oel darstellte, während die obere wohl als Wasser anzusehen war. Das mittels des Scheidetrichters abgehobene Oel konnte selbst nach dem Trocknen über geschmolzenem kohlen-saurem Kali und Destilliren im Vacuum in keiner Weise zur Krystallisation gebracht werden; ebenso wenig zeigte dasselbe, welches nach der Destillation eine klebrige, harzige Masse vorstellte, einen constanten Siedepunkt. In der Annahme, dass das Reactionsproduct in Folge Anwendung einer zu hohen Temperatur verschmiert worden sei, erhitze ich ein gleiches Gemenge von Antipyrin mit Formaldehyd auf nur 120°. Nach dem Erkalten war der Inhalt des Rohres zu einem weissen, atlasglänzenden Krystallbrei erstarrt, der in kaltem

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 238, 214.

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

Wasser fast unlöslich war. Demgemäss konnte der etwa nicht in Reaction getretene Aldehyd sehr leicht durch reichliches Auswaschen mit Wasser entfernt werden. Das durch Abpressen zwischen Filtrirpapier getrocknete Präparat erwies sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol als absolut reine Base. Indessen ergab die Bestimmung der Erniedrigung des Erstarrungspunktes nach Raoult annähernd die doppelte Moleculargrösse des gesuchten Productes, was obendrein durch die Elementaranalyse seine Bestätigung fand. Es waren demnach auch hier analog dem Knorr'schen Benzylidenbisantipyrin zwei Moleküle Antipyrin mit einem Molekül Formaldehyd unter Austritt von einem Molekül Wasser zusammengetreten. Auch hier war die Bindung an der Methingruppe eingetreten, da die Base, mit salpetriger Säure behandelt, keine Nitrosoverbindung gab. — Es war mir nun von Interesse, zu erfahren, ob nicht, nachdem die Methingruppen der beiden Antipyrinmoleküle durch die Bindung mittels des Aldehydrestes festgelegt, vielleicht nun unter Mithilfe condensirender Mittel die Methylgruppe in Reaction gebracht werden könne. Zu diesem Zwecke stellte ich die Knorr'sche Base dar und schloss dieselbe mit der etwa  $1\frac{3}{4}$ fachen theoretischen Menge 40 procentiger Formaldehydlösung und Chlorzink im Rohre ein, um das Gemenge 6 Stunden lang auf  $120^\circ$  zu erhitzen. Als ich nun den Röhreninhalt, mit Salzsäure angesäuert, behufs Entfernung des überschüssigen Aldehyds wiederholt mit Aether ausgeschüttelt hatte, um dann die Base mit Kali abzuscheiden, machte ich folgende sonderbare Bemerkung: Die aus Benzol umkrystallisirte Base zeigte genau denselben Schmelzpunkt wie der aus Antipyrin und Formaldehyd dargestellte Körper und erwies sich nach jeder Richtung als identisch mit demselben. Es war der Formaldehyd- an Stelle des Benzaldehydrestes getreten:



In der That fand sich in dem beim Ausschütteln der sauren Lösung angewendeten Aether der Benzaldehyd vor.

Auch durch andere condensirende Mittel war die Methylgruppe in keiner Weise zur Reaction zu bringen.

Knorr ging bei der Darstellung seines Benzaldehydcondensationsproductes in der Weise vor, dass er die Base in Benzaldehyd löste

und aus dieser Lösung das Reactionsproduct mit concentrirter Salzsäure fällt, schlug also ein Verfahren ein, das nur dann anwendbar ist, wenn gerade, was bei diesen Basen doch nur ausnahmsweise eintritt, das salzsaure Salz schwer löslich ist.

Meine Darstellungsweise hat den Vorzug, dass sie bei diesen Condensationen allgemein verwendet werden kann und die Reactionen bei verschiedenen Aldehyden nur verschiedenen Temperaturen unterliegen. Im vorliegenden Falle z. B. wäre also die Isolirung des Condensationsproductes durch Salzsäure ganz unmöglich gewesen, da das salzsaure Salz sehr leicht löslich ist.

Die nach angegebener Methode erhaltene Base, welche ich als »Methylenbisantipyrin« bezeichnen möchte, stellt rein weisse, atlasglänzende Blättchen dar, die bei 177° ohne Zersetzung schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser schwer, in Benzol leicht, in Alkohol sehr leicht löslich.

Analyse: Ber. Procents: C 71.13, H 6.19, N 14.43.

Gef. » » 70.94, » 6.47, » 14.42.

Die Ausbeute war fast quantitativ<sup>1)</sup>.

Das salzsaure Salz krystallisirt beim Eindampfen der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure in fächerförmig gruppirten farblosen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das schwefelsaure Salz stellt lange farblose zu Büscheln gruppirte Nadeln dar und krystallisirt aus der Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure beim Eindampfen auf dem Wasserbade leicht bei längerem Stehen in der Kälte aus. Es ist in Wasser wie Alkohol leicht, in Aether ziemlich leicht löslich.

Das Platindoppelsalz der Base fällt aus der salzsauren Lösung derselben auf Zusatz von Platinchlorid sofort als flockiger Niederschlag aus, der selbst in concentrirter Salzsäure sehr schwer löslich ist und nur aus einer Mischung von Alkohol und conc. Salzsäure umkrystallisirt werden kann. Aus diesem Lösungsmittel erhält man dann das Salz in langen, gelbrothen Nadeln, die sich bei 200° schwärzen, ohne zu schmelzen.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung:  $C_{23}H_{21}N_4O_2, 2HCl PtCl_4$ .

Analyse: Ber. Proc.: C 34.62, H 5.26, N 24.37.

Gef. » » 34.66, » 3.50, » 24.37.

Das Golddoppelsalz fällt aus der salzsauren Lösung der Base durch Goldchlorid sofort als ziegelrother, flockiger Niederschlag aus, der selbst in Alkohol und conc. Salzsäure sehr schwer löslich ist. Aus einem Gemenge beider Lösungsmittel scheidet sich das Salz in goldig glänzenden, unter dem Mikroskop deutlich gestreiften, roth-

<sup>1)</sup> Nachträglich habe ich gesehen, dass diese Base schon von Pellizzari dargestellt, aber nur kurz beschrieben ist (vergl. diese Berichte 23, Ref. 734.)

braunen Täfelchen aus, die bei  $179^{\circ}$  unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen.

Die Goldbestimmung ergab die Zusammensetzung:  $C_{23}H_{24}N_4O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ .

Analyse: Ber. Procente: Au 27.00.  
Gef. » » 26.88.

Das Pikrat fällt aus der alkoholischen Lösung der Base durch eine concentrirte Lösung von Pikrinsäure zunächst ölig, scheidet sich aber schon nach kurzer Zeit als flockig-krystallinischer Niederschlag aus, der in Wasser selbst beim Kochen sehr schwer löslich ist. Am besten krystallisirt man denselben aus Alkohol und erhält dann schöne, gelbe Nadeln, die glatt bei  $185^{\circ}$  ohne Zersetzung schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung ergab die Zusammensetzung:  $C_{23}H_{24}N_4O_2 \cdot C_6H_7(NO_2)_3(OH)$ .

Analyse: Ber. Proc.: N 15.88.  
Gef. » » 15.62.

Das Bromadditionsproduct der Base entsteht, wenn man zur verdünnten salzsauren Lösung derselben eine berechnete Menge Bromwasser setzt und scheidet sich als gelber, flockiger Niederschlag ab, der in Alkohol und Chloroform leicht löslich ist. Behufs Reinigung des Körpers löst man denselben in Alkohol und setzt Wasser bis zur bleibenden Trübung hinzu. Nach längerem Stehen scheidet sich die Bromverbindung in Form schwach gelblich gefärbter Nadeln ab, die bei  $140^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Die Brombestimmung zeigte, dass 4 Atome Brom addirt worden waren, was den zwei Doppelbindungen der beiden Antipyrinmoleküle entspricht.

Analyse: Ber. Procente: Br 45.19.  
Gef. » » 45.07.

#### Aethylidenbisantipyrin.

Erhitzt man Antipyrin mit der  $1\frac{3}{4}$ -fachen Menge Acetaldehyd und dem halben Gewicht der ersteren an Wasser acht Stunden lang im geschlossenen Rohr auf  $120^{\circ}$ , so zeigt das Reactionsproduct nach dem Erkalten zwei übereinander geschichtete farblose Flüssigkeiten, von denen die obere wohl als Wasser anzusehen ist. Fügt man nun dem Röhreninhalt etwa das doppelte bis dreifache Volumen Wasser hinzu und lässt es einige Zeit stehen, so verwandelt sich das gesammte untere, in Wasser unlösliche Oel in einen Brei von rein weissen, warzenförmigen Krystallen. Den überschüssigen Aldehyd entfernt man, wie bei der Base aus Formaldehyd, durch reichliches Auswaschen mit Wasser. Das durch Abpressen zwischen Fliesspapier getrocknete Reactionsproduct wird nun behufs Reinigung in Alkohol gelöst und so lange Wasser hinzugefügt, bis dauernde Trübung eintritt. Alsdann scheidet sich nach einigem Stehen die Base wieder in rein weissen, warzenförmigen Krystallen ab, die nach dem Trocknen im

Exsiccator beim Erhitzen auf  $110^{\circ}$  unter Wasserabgabe schmelzen, um dann bei höherer Temperatur wieder in Form von Warzen zu erstarren, ein Zeichen, dass der Körper Krystallwasser enthält. Die nunmehr wasserfreie Substanz schmilzt glatt und ohne Zersetzung bei  $153^{\circ}$ .

Die Base ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, dagegen in heissem Wasser sehr schwer, in kaltem fast unlöslich.

Die Base enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. Proc.:  $H_2O$  4.29.

Gef. » » 4.28.

Analyse: Ber. Procente: C 68.57, H 6.67, N 13.34.

Gef. » » 63.38, » 7.14, » 13.17.

Demnach kommt der Base folgende Constitutionsformel zu:



Das salzsaure Salz der Base entsteht durch Eindampfen ihrer Lösung in Salzsäure. Es krystallisirt in feinen weissen, fächerförmig gruppirten Nadeln, die bei  $132^{\circ}$  schmelzen. Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung:  $C_{24}H_{26}N_4O_2 \cdot HCl + H_2O$ .

Analyse: Ber. Procente: C 63.08, H 6.35.

Gef. » » 62.81, » 6.57.

Schwefelsaures Salz: In verdünnter Schwefelsäure löst sich die Base erst in der Hitze und scheidet sich beim Erkalten in feinen weissen Nadeln aus, die zu einem verfilzten Gewebe zusammengelagert sind. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, wie in Alkohol leicht löslich.

Das Platindoppelsalz scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur verdünnten salzsauren Lösung der Base sofort in gelben Flocken ab, die sich nur aus einer Mischung von conc. Salzsäure und Alkohol umkrystallisiren lassen und dann als rothgelbe, seiden glänzende, sternförmig gruppirte Nadeln erscheinen. Dieselben sind in Wasser oder verdünnter Salzsäure sehr schwer, in Alkohol und conc. Salzsäure ziemlich schwer löslich. Sie schwärzen sich bei etwa  $200^{\circ}$  ohne zu schmelzen.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung:



Analyse: Ber. Proc.: C 47.47, H 4.45, Pt 16.09.

Gef. » » 47.29, » 4.79, » 16.01.

Das Pikrat der Base entsteht, wenn man zur alkoholischen Lösung derselben eine kalt gesättigte, wässrige Lösung von Pikrinsäure setzt und scheidet sich zunächst als Oel ab, das aber schon nach kurzer Zeit zu gelben Nadelchen erstarrte. Dieselben sind in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich. Letztgenanntes Lösungsmittel eignet sich indessen am besten zum Umkrystallisiren.

Die Stickstoffbestimmung ergab die Zusammensetzung  $C_{24}H_{26}N_4O_3$   
 $+ C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ .

Analyse: Ber. Procente: N 14.43.

Gef. " " 14.73.

#### Oxybenzyliden- oder Salicylidenbisantipyrin

entsteht, wenn man 10 g Antipyrin mit etwa dem  $1\frac{3}{4}$ fachen der theoretischen Menge Salicylaldehyd unter Zusatz von 5 g Wasser im Rohr einschliesst und 8 Stunden lang auf  $120^\circ$  erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich, wie bei der Formaldehydcondensation, der grösste Theil der Base als Krystallmasse ab. Da dieselbe in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich ist, so wird der überschüssige Aldehyd sehr leicht durch reichliches Auswaschen mit Alkohol entfernt. Behufs Reinigung des Reactionsproductes wird dasselbe nun in heissem absolutem Methylalkohol gelöst, aus dem sich dann der Körper beim Erkalten schon nach kurzer Zeit in Form von farblosen, durchsichtigen Prismen abscheidet, die in Aether und Benzol fast unlöslich, in heissem Alkohol sehr schwer, in heissem absolutem Methylalkohol etwas leichter löslich sind. Verdünnte Salzsäure wirkt auf die Base kaum ein; selbst von heisser concentrirter Salzsäure wird dieselbe nur sehr schwer gelöst; ein Zeichen, dass der Körper durch Eintritt der Phenolgruppe seine Basicität fast vollständig eingebüsst hat. Die Base enthält Constitutionswasser, das sie beim Erhitzen auf  $110^\circ$  noch nicht abgibt. Bei höherer Temperatur oder bei längerem Stehen an der Luft färbt sie sich röthlich. Wiederholte Schmelzpunktbestimmungen gaben kein scharfes Resultat. Der Körper beginnt bei  $180^\circ$  zu schmelzen und ist selbst bei langsamem Erhitzen im Roth'schen Apparat erst bei  $190^\circ$  vollständig und ohne Zersetzung geschmolzen; eine Erscheinung, die wohl von der allmählichen Abgabe des Constitutionswassers innerhalb dieses Temperaturintervalls bedingt ist.

Die Elementaranalyse der bei  $110^\circ$  getrockneten Base ergab die Zusammensetzung:  $C_{29}H_{28}N_4O_3 + H_2O$ . Es kommt ihr demnach folgende Constitutionsformel zu:



Analyse: Ber. Procente: C 69.88, H 6.02, N 11.24.

Gef. " " 69.71, " 6.21, " 11.18.

Das salzsaure Salz der Base entsteht, wenn man die Lösung derselben in concentrirter heisser Salzsäure im Vacuumexsiccator erkalten lässt. Alsdann scheidet sich dasselbe in farblosen, prismatischen Nadeln ab, die in Alkohol ziemlich leicht, in verdünnter Salzsäure sehr schwer, in Wasser gar nicht löslich sind.

Das Pikrat der Base entsteht, wenn man die Lösung derselben in heissem absolutem Methylalkohol mit einer concentrirten Lösung

von Pikrinsäure in Methylalkohol versetzt und einige Tropfen Wasser hinzugefügt. Es scheidet sich dasselbe dann nach kurzer Zeit als mikrokristallinischer Niederschlag ab, der nach Auswaschen mit kaltem absolutem Methylalkohol, aus letzterem umkristallisiert, kleine gelbe Nadelchen bildet, die bei 216° unter vollständiger Zersetzung schmelzen. Dieselben sind in Alkohol sehr schwer, in Wasser fast gar nicht löslich.

Die Stickstoffbestimmung ergab die Zusammensetzung  $C_{29}H_{28}N_4O_8 + C_6H_5(NO_2)_2(OH)$ .

Analyse: Ber. Procente: N 13.82

Gef. » » 13.72.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung der Base in concentrirter Salzsäure sofort in gelben Flocken aus. Löst man dieselben in einem heissen Gemenge von Alkohol und concentrirter Salzsäure, so scheiden sich beim Erkalten gelbrothe Nadeln ab.

#### 240. M. Scholtz: Ueber einige Condensationsproducte des Piperonylacroleins und über künstliche Piperine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Im Anschluss an die jüngst<sup>1)</sup> veröffentlichte Synthese der Piperinsäure habe ich es unternommen, einige weitere Derivate des Piperonylacroleins,  $C_6H_5 \begin{matrix} O_2CH_3 \\ < \\ CH : CH \cdot COH \end{matrix}$ , darzustellen. Wie die Condensation des Piperonylacroleins mit Essigsäure zur Piperinsäure geführt hatte, so mussten beim Ersatz der Essigsäure durch ihre Homologen die Homologen der Piperinsäure entstehen. Nach den Untersuchungen Fittig's über die Perkin'sche Synthese hätte es hierbei in allen Fällen genügen müssen, das Natriumsalz der betreffenden Säure mit Hilfe von Essigsäureanhydrid mit Piperonylacrolein zu condensiren, doch zeigte es sich, dass es im Interesse der Ausbeute zuweilen vortheilhafter war, das Anhydrid der Säure, welche die Condensation eingehen sollte, zu verwenden.

$\alpha$ -Methylpiperinsäure,  $CH_2O_2 : C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C \begin{matrix} CH_3 \\ < \\ COOH \end{matrix}$

Ein Theil Piperonylacrolein wird mit einem Theil propionsaurem Natron und 4 Theilen Propionsäureanhydrid 6 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Die neu gebildete Säure wird dem nach dem Er-

<sup>1)</sup> Ladenburg und Scholtz, diese Berichte 27, 2958.

kalten erstarrten Reactionsproduct durch kohlen-saures Kali entzogen und aus der durch Thierkohle gereinigten Lösung durch Schwefel-säure als amorpher Niederschlag gefällt. Die Säure lässt sich aus Alkohol nicht gut umkrystallisiren, da sie in heissem Alkohol nur wenig löslicher ist als in kaltem. Lässt man die alkoholische Lösung verdunsten, so hinterbleibt die Säure in kleinen, aus sehr feinen gelben Nadeln bestehenden Warzen. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so fällt die Säure als ein aus mikroskopisch kleinen Wäzchen bestehendes hellgelbes Pulver aus.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung einer Methylpiperin-säure.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}O_4$ .

Procente: C 67.24, H 5.33.

Gef. » » 67.00, » 5.33.

Die Säure schmilzt bei 208—209° und sublimirt, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, gleich der Piperinsäure. Nach den ausführlichen Untersuchungen über den Verlauf ähnlicher Condensationen kann nur das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der Propionsäure in Reaction getreten sein; die neue Säure stellt also die  $\alpha$ -Methylpiperinsäure dar. Dieselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether und Aceton, ferner sehr leicht in heissem Eisessig, aus dem sie beim Erkalten in feinen Nadeln ausfällt; hingegen löst sie sich wenig in Benzol und garnicht in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Diese Säure sowohl, wie ihre später zu beschreibenden Homologen besitzen gleich der Piperinsäure die Eigenschaft, mit concentrirter Schwefelsäure eine blutrothe Färbung zu geben. Das Natriumsalz ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol gar nicht löslich. Das Calciumsalz, aus der Lösung des Natriumsalzes durch Chlorcalcium gefällt, bildet einen gut krystallisirenden Niederschlag, der auch in heissem Wasser nahezu unlöslich ist. Ebenso das Baryumsalz. Auch das Magnesium-, das Cobalt-, Nickel- und Kupfersalz fallen krystallinisch; das Silbersalz fällt gelblich-weiss und amorph. Mit Ausnahme der Salze der Alkalien sind sämmtliche Salze der Methylpiperinsäure in Wasser sehr wenig oder garnicht löslich.

$\alpha$ -Aethylpiperinsäure,  $CH_2O_2 : C_6H_3 . CH : CH . CH : C \begin{matrix} C_2H_5 \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$ .

Aethylpiperinsäure wurde nach derselben Methode aus Piperonyl-acrolein, dem Natriumsalz der normalen Buttersäure und Normal-Buttersäureanhydrid dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt die Säure in gelben Nadeln, welche bei 179° schmelzen; bei höherem Erhitzen gibt sie ein aus gelben Nadeln bestehendes Sublimat.

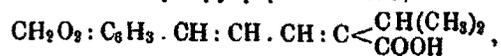
Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}O_4$ .

Procente: C 68.29, H 5.69.

Gef. » » 68.07, » 5.92.

Gegenüber den organischen Lösungsmitteln verhält sich die Aethylpiperinsäure ebenso wie die Methylpiperinsäure und gleicht dieser auch in Bezug auf ihre Salze.

$\alpha$ -Isopropylpiperinsäure,



wurde aus Piperonylacrolein, isovaleriansaurem Natron und Essigsäureanhydrid durch 6stündige Einwirkung in der Siedehitze dargestellt. Die Ausbeute ist wenig befriedigend, konnte aber auch durch Aenderung der Temperatur und der Dauer der Einwirkung nicht erhöht werden. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen beginnt die Säure bei 240° sich zu schwärzen und verkohlt dann ohne zu schmelzen. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind die der Methyl- und Aethylpiperinsäure, denen sie auch in Bezug auf ihre Salze gleicht.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$ .

Procente: C 69.23, H 6.15.

Gef. » » 69.41, » 6.33.

$\alpha$ -Phenylpiperinsäure,  $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{array}$ .

Die Phenylpiperinsäure wird aus 4 Th. Piperonylacrolein, 5 Th. phenylessigsäurem Natron und 12 Th. Essigsäureanhydrid nach derselben Methode gewonnen. Die Ausbeute ist bedeutend günstiger als bei der Isopropylpiperinsäure. Aus der Lösung des Kaliumsalzes fällt Schwefelsäure einen mikrokristallinischen Niederschlag. Zum Umkrystallisiren der Säure eignet sich am besten Eisessig, aus dem man sie in wohl ausgebildeten Nadeln erhält. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 208—209°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ .

Procente: C 73.46, H 4.76.

Gef. » » 73.46, » 4.90.

Die Phenylpiperinsäure unterscheidet sich von den bisher beschriebenen Säuren durch die Löslichkeit ihres Kalium- und Natriumsalzes in Alkohol. Die übrigen Salze sind denen der Methylpiperinsäure ganz gleich, mit Ausnahme des Magnesiumsalzes, welches aus der Lösung des Natriumsalzes durch schwefelsaures Magnesium erst nach einiger Zeit ausgefällt wird und einen sehr fein vertheilten, amorphen Niederschlag darstellt.

Piperonylenmalonsäure,  $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{COOH})_2$  <sup>1)</sup>.

Bei der Behandlung von Piperonylacrolein mit malonsaurem Natron oder Malonsäure und Essigsäureanhydrid tritt schon bei geringem

<sup>1)</sup> Zur Vereinfachung der Bezeichnungswise der nachfolgend beschriebenen Verbindungen nenne ich den Rest  $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} =$  Piperonylen.

Erwärmen lebhaft Kohlensäureentwicklung ein. Erwärmt man aber gleiche Gewichtstheile Piperonylacrolein, Malonsäure und Eisessig auf dem Wasserbade, so verläuft die Reaction ohne bemerkenswerthe Entwicklung von Kohlensäure. Es tritt zunächst völlige Verflüssigung der Mischung ein, welche bald darauf zu einer rothbraunen Masse erstarrt. Wird dieselbe nach zweistündigem Erwärmen mit kohlen-saurem Kali aufgenommen, so erhält man aus der filtrirten Lösung des Kaliumsalzes durch Schwefelsäure einen orangefarbenen, beim Trocknen roth werdenden Niederschlag. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet derselbe ein ziegelrothes Conglomerat kleiner Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 205—206° liegt. Die Analyse bestätigte die Formel  $C_{13}H_{10}O_6$ .

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}O_6$ .

Procente: C 59.54, H 3.81.

Gef. » » 59.77, » 4.16.

In sehr viel Wasser löst sich die Säure mit gelber Farbe. In kaltem Alkohol löst sie sich nur wenig, leichter in heissem. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie dieselbe Farbenreaction wie alle anderen bisher beschriebenen Derivate des Piperonylacroleins. Das Calciumsalz der Piperonylenmalonsäure fällt in mikroskopisch kleinen Nadeln, welche sich alsbald sternförmig zusammenballen. Das Silber-salz bildet einen undeutlich krystallinischen gelben Niederschlag, der in sehr viel heissem Wasser etwas löslich ist.

Ueberführung der Piperonylenmalonsäure in Piperinsäure.

Wird die Piperonylenmalonsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so zersetzt sie sich unter Kohlensäureentwicklung. Eine vollständige Abspaltung der einen Carboxylgruppe tritt in kurzer Zeit ein, wenn die Säure mit Essigsäureanhydrid gekocht wird. Es wurden zu diesem Zweck 3 g Piperonylenmalonsäure mit 6 g Essigsäureanhydrid 10 Minuten im Sieden erhalten, das Reactionsproduct in Wasser aufgenommen, mit Kalilauge übersättigt und nach dem Filtriren mit Salzsäure gefällt. Der gelbliche Niederschlag krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 214—215° schmelzen.

Die Analyse zeigte, dass aus der Piperonylenmalonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure Piperinsäure entstanden war.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}O_4$ .

Procente: C 66.05, H 4.57.

Gef. » » 66.22, » 4.83.

Dihydropiperonylenmalonsäure.

Wird die in Wasser suspendirte Piperonylenmalonsäure mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam in der Weise versetzt, dass nach dem Hinzufügen kleiner Mengen des Reductionsmittels die Flüssigkeit stets neutralisirt wird, so entsteht nach Beendigung der

Reaction durch Schwefelsäure eine ölige Abscheidung, welche alsbald zu einer gelben Krystallmasse erstarrt. Auch beim Umkrystallisiren der Masse aus Alkohol scheidet sich zunächst ein Oel ab, welches nach kurzer Zeit fest wird. Wie die Analyse ergibt, ist nur eine der beiden doppelten Bindungen unter Addition von Wasserstoff gelöst worden.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}O_6$ .

Procents: C 59.09, H 4.54.

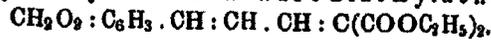
Gef. » » 59.22, » 4.87.

Die Aufhebung beider doppelten Bindungen unter Addition von 4 Atomen Wasserstoff hätte eine Verbindung mit 58.64 pCt. Kohlenstoff und 5.26 pCt. Wasserstoff ergeben. Demnach ist das Product der Reduction eine Dihydropiperonylenmalonsäure, und zwar ist sie, wenn man die von Fittig<sup>1)</sup> für die Reduction der  $\alpha\beta\text{-}\gamma\delta$ -Säuren in neutraler Lösung gefundene Gesetzmässigkeit auch auf die entsprechenden Dicarbonsäuren ausdehnen darf, eine  $\beta\gamma$ -Säure:



Die Säure schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei  $121^\circ$ . In Wasser löst sie sich nur wenig, leichter in Alkohol, Chloroform und Aether, gar nicht in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Die Salze der alkalischen Erden und Schwermetalle fallen sämmtlich amorph und sind in Wasser sehr schwer oder gar nicht löslich.

Piperonylenmalonsäurediäthyläther,



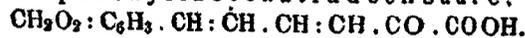
Zur Darstellung des Diäthyläthers der Piperonylenmalonsäure werden 3 Th. Piperonylacrolein, 3 Th. Malonsäureäther und 5 Th. Essigsäureanhydrid acht Stunden im Sieden erhalten und das Reactionproduct, eine tief braun gefärbte Flüssigkeit, zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids in Wasser gegossen, auf dem sich ein dunkles Oel abscheidet. Dieses wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung durch Thierkohle gereinigt und der Aether abdestillirt. Aus dem Rückstande scheiden sich nach kurzer Zeit gelbbraune Krystalle aus, welche nach dem Absaugen auf Thontellern aus Alkohol in goldgelben Blättchen erhalten werden, welche bei  $106\text{--}107^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{18}O_6$ .

Procents: C 64.15, H 5.66.

Gef. » » 64.22, » 5.88.

Piperonylenbrenztraubensäure,



Lässt man Essigsäureanhydrid auf ein Gemisch von Piperonylacrolein und brenztraubensaurem Natron einwirken, so wird die Brenz-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 227, 46.

traubensäure schon bei mässigem Erwärmen unter Kohlensäureabspaltung zersetzt. Die Condensation zwischen Piperonylacrolein und Brenztraubensäure gelingt aber, allerdings mit sehr geringer Ausbeute, nach dem zur Darstellung der Piperonylenmalonsäure eingeschlagenen Verfahren. Man erhält hierbei eine dunkelrothe Säure, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann, und dann kleine, gelbrothe, nach dem Trocknen ziegelrothe, drusenartig zusammenstehende Nadeln bildet. Die Säure besitzt keinen glatten Schmelzpunkt. Bei 150° beginnt sie zu sintern und schmilzt bei 165–167°.

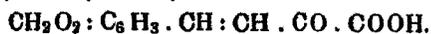
Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}O_5$ .

Procente: C 63.41, H 4.06.

Gef. » » 63.13, » 4.16.

In kaltem Wasser ist die Säure sehr wenig löslich, leichter in heissem Wasser und in Alkohol. Mit conc. Schwefelsäure giebt sie nicht, wie alle anderen bisher beschriebenen Derivate des Piperonylacroleins, eine rothe, sondern eine prachtvolle violette Färbung.

#### Piperonylvinylnketocarbonsäure,



Diese Säure, welche eine um 2 Methenylgruppen kürzere Seitenkette enthält, als die Piperonylenbrenztraubensäure, entsteht auf dieselbe Weise aus Piperonal, Brenztraubensäure und Eisesig. Aus der Lösung des Kaliumsalzes wird die Säure als ein ausserordentlich voluminöser schwammiger Niederschlag gefällt. In heissem Wasser ist sie leicht löslich und fällt beim Erkalten als mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag von gelber Farbe mit einem Stich ins Röthliche aus. Auch in heissem Wasser löst sie sich leicht. Die Piperonylvinylnketocarbonsäure besitzt ebensowenig wie die Piperonylenbrenztraubensäure einen glatten Schmelzpunkt. Sie sintert bei 140° und schmilzt zwischen 148 und 150°. Mit conc. Schwefelsäure färbt sie sich blutroth.

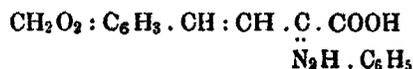
Analyse: Ber. für  $C_{11}H_8O_5$ .

Procente: C 60.00, H 3.60.

Gef. » » 60.87, » 3.82.

Als Ketonsäure bildet die Piperonylvinylnketonsäure ein Phenylhydrazon. Man erhält dasselbe, wenn man die Säure in Wasser löst und mit einem Ueberschuss von salzsaurem Phenylhydrazin in wässriger Lösung versetzt. Die Flüssigkeit trübt sich sofort und nach kurzer Zeit fällt ein rother Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisirt, dunkelrothe Nadeln bildet, die bei 155° schmelzen.

Die Analyse zeigte, dass das Phenylhydrazon:



entstanden war.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{14}N_2O_4$ .

Procente: C 65.80, H 4.51, N 9.03.

Gef. » » 65.66, » 4.70, » 9.26.

Condensation des Piperonylacroleins mit Ketonen.

Piperonylenaceton,  $CH_2O_2 : C_6H_5 . CH : CH . CH : CH . CO . CH_3$ .

Piperonylacrolein löst sich in Aceton mit grosser Leichtigkeit auf. Giebt man zu dieser Lösung einige Tropfen Natronlauge, so scheiden sich nach kurzer Zeit an der Gefässwandung kleine Krystallwarzen ab. Versetzt man nach mehrstündiger Einwirkung das Gemisch mit Wasser, so wird das Condensationsproduct in Form sehr feiner Nadeln ausgefällt, welche einen sehr voluminösen Brei bilden und sich beim Filtriren dem Filter wie ein filzartiger Ueberzug anlegen. Zum Umkrystallisiren der Verbindung eignet sich am besten Eisessig, in dem sie sich beim Erwärmen sehr leicht mit dunkelrother Farbe löst. Beim Erkalten erhält man büschelförmig zusammenstehende Nadeln vom Schmp.  $89^\circ$ . In Alkohol und Aether löst sich das Piperonylenaceton nur wenig, leichter in Benzol und Acetessigester, sehr leicht in Aceton und heissem Eisessig.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}O_3$ .

Procente: C 72.22, H 5.55.

Gef. » » 72.01, » 5.74.

Wird die alkoholische Lösung des Piperonylenacetons in molecularem Verhältniss mit Phenylhydrazin versetzt, so fällt das Phenylhydrazon nach kurzer Zeit als brauner Niederschlag aus und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in gelbbraunen Nadeln erhalten. Es schmilzt bei  $141^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{18}N_2O_2$ .

Procente: C 74.45, H 5.88, N 9.15.

Gef. » » 74.27, » 6.00, » 9.29.

Dipiperonylenaceton,

$CH_2O_2 : C_6H_5 . CH : CH . CH : CH . CO . CH : CH . CH : CH . C_6H_5 : O_2CH_3$ .

Wenn bei der Einwirkung von Natronlauge auf ein Gemisch von Aceton und Piperonylacrolein Aceton in reichlichem Ueberschuss vorhanden ist, so entsteht nur Piperonylaceton. Um dasselbe nochmals mit Piperonylacrolein zu condensiren, löst man 4 Th. Piperonylacrolein und 5 Th. Piperonylenaceton (moleculare Mengen) in 200 Th. Alkohol, versetzt mit soviel Wasser, dass eine deutliche Trübung eintritt, und fügt 4 Theile einer 10 proc. Natronlauge hinzu. Es beginnt schon nach kurzer Zeit eine Krystallausscheidung, doch ist die Reaction erst nach 24 Stunden beendet. Nach dieser Zeit ist die ganze Flüssigkeit von Krystallen durchsetzt. Dieselben werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, worin sie fast unlöslich sind, und aus

Eisessig umkrystallisirt. Eisessig ist das einzige der gebräuchlichen Lösungsmittel, in welchem sich die Verbindung beim Erwärmen leicht löst. Man erhält eine tief dunkelrothe Flüssigkeit, die beim Erkalten rothe, sternförmig zusammenstehende Nadeln ausfallen lässt, welche beim Trocknen orangegebl werden und bei 198 — 199° schmelzen. Während das Piperonylenaceton mit concentrirter Schwefelsäure die bekannte Rothfärbung giebt, giebt das Dipiperonylenaceton ein intensives Violett.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{18}O_5$ .

Proc.: C 73.78, H 4.81.

Gef. » » 73.47, » 5.15.

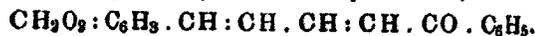
Das Phenylhydrazon des Dipiperonylenacetons erhält man, wenn man die Lösung des Ketons in Eisessig mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt und einige Minuten kocht. Versetzt man sodann die Lösung mit Wasser, so wird das Phenylhydrazon als körnige gelbe Masse ausgefällt und kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben Nadeln erhalten werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 58 — 60°.

Analyse: Ber. für  $C_{29}H_{24}N_2O_3$ .

Procente: C 75.00, H 5.18, N 6.48.

Gef. » » 74.92, » 5.31, » 6.63.

#### Piperonylenacetophenon,



Wird eine alkoholische Lösung von Piperonylacrolein und Acetophenon mit wenigen Tropfen einer 10 proc. Natronlauge versetzt, so verwandelt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit in einen gelbbraunen Krystallbrei. Werden die Krystalle nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man goldgelbe Blättchen vom Schmp. 133°. Zur Analyse diente die über Schwefelsäure getrocknete Substanz.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{14}O_3$ .

Procente: C 77.69, H 5.03.

Gef. » » 77.84, » 5.18.

Das Piperonylenacetophenon ist in Eisessig, in Alkohol, Aceton, Acetessigester und Benzol leicht löslich, sehr wenig löst es sich in Schwefelkohlenstoff und gar nicht in Ligroin.

In alkoholischer Lösung verbindet sich das Piperonylenacetophenon auch bei längerer Einwirkung und unter dem Einfluss von Wärme nicht mit Phenylhydrazin. Kocht man es aber einige Minuten mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung, so wird durch Wasser ein gelbes Phenylhydrazon gefällt, das aus Alkohol in Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{20}N_2O_3$ .

Procente: C 78.26, H 5.43, N 7.60.

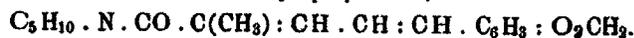
Gef. » » 77.91, » 5.71, » 7.94.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 49—50°, doch beginnt es schon einige Grade früher zu erweichen. Vielleicht liegen zwei stereoisomere Hydrazone vor, deren Trennung sich in Folge der geringen, zur Verfügung stehenden Menge noch nicht hat ermöglichen lassen.

#### Ueber künstliche Piperine.

Rügheimer führte im Jahre 1882 die partielle Synthese des Piperins aus seinen Spaltungsproducten aus, indem er das Chlorid der Piperinsäure und Piperidin in Benzollösung auf einander wirken liess<sup>1)</sup>. Wird hierbei die Piperinsäure durch ihre, vorhin beschriebenen Homologen ersetzt, so ist die Entstehung homologer Piperine zu erwarten. Da diese Säuren nur in geringen Mengen zur Verfügung standen, so war es erforderlich, eine Methode zu wählen, welche mit möglichst geringen Verlusten verknüpft ist. Nach einigen Versuchen gelang es schliesslich, die Basen in ziemlich befriedigender Ausbeute zu erhalten, ohne das Säurechlorid vorher zu isoliren.

#### Methylpiperin,



Werden moleculare Mengen Methylpiperinsäure und Phosphor-pentachlorid in einem Kölbchen gemischt, so erwärmt sich die Masse und erweicht, aber erst auf dem Wasserbade tritt völlige Verflüssigung ein. Löst man das Reactionsproduct in trockenem Benzol und fügt Piperidin im Ueberschuss, ebenfalls in Benzollösung, hinzu, so fällt ein reichlicher Niederschlag von salzsaurem Piperidin, während sich die Mischung erwärmt und bräunt. Dieselbe wird sodann erst mit salzsäurehaltigem Wasser, dann, zur Entfernung noch unveränderter Methylpiperinsäure, mit Sodalösung ausgeschüttelt, die Benzollösung durch Filtriren geklärt, und das Benzol abdestillirt. Es hinterbleibt hierbei ein Syrup, der bei anhaltendem Reiben mit dem Glasstabe erstarrt. Die erstarrte, aber noch schmierige Masse wird auf Thon-tellern abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält alsdann farblose, compacte, rhombische Krystalle von starkem Lichtsbrechungsvermögen vom Schmelzpunkt 125—126°. Dieselben lösen sich leicht in Aether, Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig, nicht aber in Ligroin.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{21}NO_3$ .

Procente: C 72.24, H 7.02, N 4.68.

Gef. » » 72.04, » 7.29, » 4.91.

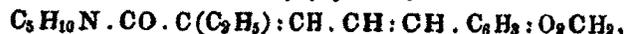
Das Methylpiperin ist eine sehr schwache Base. In verdünnten Säuren ist es unlöslich. Löst man es in alkoholischer Salzsäure und versetzt mit Platinchlorid, so tritt keine Fällung ein, und beim Verdunsten des Alkohols hinterbleibt ein nicht erstarrendes Oel. Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1390.

setzt man dasselbe mit Wasser, so wird die freie Base wieder abgetrennt.

Das Methylpiperin besitzt den scharfen pfefferartigen Geschmack des Piperins.

#### Aethylpiperin,



wird in derselben Weise aus Aethylpiperinsäure erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man farblose compacte Krystalle, welche bei 118—119° schmelzen.

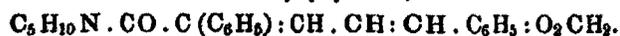
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ .

Procente: C 72.84, H 7.34, N 4.47.

Gef. » » 72.59, » 7.67, » 4.58.

In seinen Eigenschaften ist das Aethylpiperin dem Methylpiperin ganz ähnlich.

#### Phenylpiperin,



Wird Phenylpiperinsäure mit Phosphorpentachlorid behandelt, so verläuft die Reaction glatter, als bei den bisher beschriebenen Säuren, indem schon ohne Anwendung von Wärme völlige Verflüssigung eintritt. Aus Alkohol erhält man nahezu farblose, rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 134°.

Gegen Lösungsmittel verhält sich das Phenylpiperin ebenso wie die vorher beschriebenen Piperine.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ .

Procente: C 76.45, H 6.37, N 3.87.

Gef. » » 76.11, » 6.64, » 4.05.

#### Methylenkaffeesäurepiperid,



Wird die aus Piperonal, essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid gewonnene Methylenkaffeesäure<sup>1)</sup> ebenso behandelt, wie es oben für die Methylpiperinsäure beschrieben wurde, so verläuft die Reaction in analoger Weise. Die dabei entstehende Base ist in Alkohol noch leichter löslich, als die bisher beschriebenen Piperine und kann auch beim erstmaligen Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel noch nicht frei von Schmier erhalten werden. Wird indessen die krystallinische Masse zwischen Fließpapier abgepresst, wodurch man sie in festen, weissen Stücken erhält, nochmals in möglichst wenig Alkohol gelöst und dieser im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, so hinterbleibt ein schneeweisser, strahliger Krystallkuchen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 80°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 756.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{17}NO_3$ .

Procente: C 69.49, H 6.56, N 5.40.

Gef. » » 69.26, » 6.80, » 5.64.

Die Base unterscheidet sich vom Piperin durch einen Mindergehalt von 2 CH-Gruppen. Sie kann daher nicht mehr als ein Piperidin bezeichnet werden, da dieser Name die fünfgliedrige Seitenkette der Säure voraussetzt, vielmehr stellt sie das Piperid der Methylenkaffeensäure dar.

Das Methylenkaffeensäurepiperid ist ebenso wie die Piperine eine sehr schwache Base, welche sich in verdünnten Säuren nicht löst und keine gut charakterisirten Salze bildet. In Bezug auf die physiologische Wirkung gleicht sie den Piperinen vollkommen.

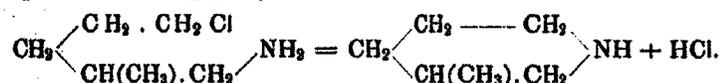
#### 241. J. Darnell Granger: Ueber eine Synthese des $\beta$ -Propylpiperidins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. Mai.)

Im Anschluss an die von S. Gabriel beschriebene künstliche Darstellung des Piperidins hat R. Funk<sup>1)</sup> die folgende Synthese des  $\beta$ -Pipicolins ausgeführt:

$\gamma$ -Chlorpropylphenyläther wurde durch Behandlung mit Natriummalonester in  $\gamma$ -Phenoxypropylmalonester übergeführt; die Natriumverbindung des letzteren ergab mit Methyljodid  $\gamma$ -Phenoxypropylisobornsteinsäureester  $C_6H_5O(CH_2)_3C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$ , welcher verseift wurde, und nach Abspaltung der Elemente der Kohlensäure  $\alpha$ -Methyl- $\delta$ -Phenoxyvaleriansäure  $C_6H_5O(CH_2)_3HC(CH_3)CO_2H$  lieferte; ihr Nitril  $C_6H_5O(CH_2)_3HC(CH_3)CN$  wurde zu  $\beta$ -Methyl- $s$ -phenoxyamylamin  $C_6H_5O(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2NH_2$  reducirt, und dessen Phenoxy gegen Chlor ausgetauscht; schliesslich bildete sich durch Einwirkung von wässrigem Kaliumhydroxyd auf das  $\beta$ -Methyl- $s$ -Chloramylamin nach folgender Gleichung  $\beta$ -Pipicolin:



Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. S. Gabriel habe ich versucht, auf ähnlichem Wege  $\beta$ -Propylpiperidin, ein Isomeres des von Ladenburg<sup>2)</sup> nach einem ganz anderen Verfahren synthetisirten  $\alpha$ -Propylpiperidins, darzustellen, indem ich in den  $\gamma$ -Phenoxypropylmalon-

<sup>1)</sup> Funk, diese Berichte 26, 2568.

<sup>2)</sup> Ladenburg, diese Berichte 19, 439; 2978.

säureester eine Propylgruppe einführte, und das Product den nämlichen Reactionen unterwarf, welche Funk mit der Methylverbindung vorgenommen hat.

Der Beschreibung dieser Versuche schicke ich einige Worte über die Gewinnung des Ausgangsmaterials voraus.

### 1. $\gamma$ -Chlorpropylphenyläther

wurde zunächst nach S. Gabriel <sup>1)</sup> aus Phenolnatrium und Trimethylenchlorbromid dargestellt. Das beinahe farblose Reactionsproduct bildet nach wiederholter Destillation als Hauptfraction den reinen Aether vom Sdp. 238–240°. Die Ausbeute an nicht ganz reinem  $\gamma$ -Chlorpropylphenyläther, welcher zwischen 233–244° sott, betrug 68 pCt. der theoretischen Menge, bezogen auf das angewandte Trimethylenchlorbromid. Der reine Aether bildet ein farbloses Oel vom spec. Gewicht 1.1167 bei 20° und ist, wenn frisch dargestellt, ganz farblos, nimmt aber nach längerem Stehen eine gelbliche Farbe an. Das unreine Product hat dagegen, wenn neu bereitet, eine helle Purpurfarbe, welche nach einigen Tagen in Braun übergeht.

Zur Darstellung des  $\gamma$ -Phenoxydipropylmalonsäureesters aus  $\gamma$ -Chlorpropylphenyläther boten sich zwei Wege; entweder konnte man den propylirten Malonester herstellen und diesen mit  $\gamma$ -Chlorpropylphenyläther umsetzen, oder (was sich schliesslich als viel vortheilhafter erwies) den  $\gamma$ -Phenoxypropylmalonsäureester zunächst nach der Vorschrift von Funk <sup>2)</sup> herstellen, und dann die Propylgruppe einführen.

### 2. $\gamma$ -Phenoxydipropylmalonsäureester aus Propylmalonester.

Den Normal-Propylmalonsäureester bereitete ich nach dem Verfahren von Conrad <sup>3)</sup>, und zwar war die hierbei sich ergebende Fraction zwischen 217–224° für die folgende Verarbeitung hinreichend rein.

Zu einer Lösung von 2 g Natrium in 40 ccm Propylalkohol wurden 15.4 g Propylmalonsäureester hinzugefügt, die Mischung alsdann mit 19 g  $\gamma$ -Chlorpropylphenyläther versetzt und das Ganze neun Stunden lang in einem Kolben am Rückflusskühler im Oelbade gekocht. Nunmehr neutralisirte man mit Salzsäure und verjagte den Alkohol und die leichtflüchtigen Antheile mit Wasserdampf. Das im Destillirkolben verbliebene Oel, in welchem der erwartete  $\gamma$ -Phenoxydipropylmalonsäureester  $C_6H_5O(CH_2)_3C(C_3H_7)(CO_2C_3H_5)_2$  enthalten ist, wurde mit Aether extrahirt, und der über Chlorcalcium getrock-

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte 25, 416.

<sup>2)</sup> Funk, diese Berichte 26, 2569.

<sup>3)</sup> Conrad, Ann. d. Chem. 204, 144.

nete Auszug, nach Verdunsten des Aethers, unter 100 mm Druck fractionirt.

Die Fraction, welche bei diesem Drucke zwischen 275—285° übergeht, besteht hauptsächlich aus dem erwarteten Phenoxydipropylmalonsäureester, doch lässt er sich nur sehr schwer völlig reinigen. Selbst als das Product unter dem nämlichen Druck nochmals fractionirt und die reinste Fraction, vom Sdp. 279°, der Analyse unterworfen wurde, ergaben sich die folgenden, noch immer zu hohen Werthe:

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{28}O_5$ .

Procente: C 67.86, H 8.33.

Gef. » » 68.70, 68.78, » 8.70, 8.68.

Die Ausbeute an dem zwischen 275—285° siedenden Antheil betrug 7 g.

Diese Methode wurde, in Folge der Unreinheit des Productes und der Schwierigkeiten, mit denen die Reinigung des rohen Productes verbunden ist, nicht weiter in Anwendung gebracht.

### 3. $\gamma$ -Phenoxypropylmalonsäureester.

Die Methode,  $\gamma$ -Phenoxypropylmalonsäureester darzustellen, wurde von Gabriel<sup>1)</sup> ausgearbeitet und von Funk<sup>2)</sup> verbessert, liess aber viel zu wünschen übrig. Durch einige Modificationen ist es mir gelungen, eine befriedigende Ausbeute an reinem Ester zu erhalten.

Zur Darstellung wurden 36.5 g Natrium in 650 ccm absolutem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit 247 g Malonsäureester und alsdann mit 263 g  $\gamma$ -Chlorpropylphenyläther versetzt. Es zeigte sich, dass die Ausbeute durch längeres (10 oder 11 Stunden andauerndes) Kochen wesentlich verbessert wird. Die Mischung, welche nach der angegebenen Zeit noch schwach alkalisch reagirt, wird mit einigen Tropfen Salzsäure neutralisirt und nach dem Verjagen des Alkohols mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunsten desselben fractionirt man die braune Oelschicht unter 140 mm Druck, wobei man eine zwischen 260—290° destillirende Hauptfraction gewinnt, welche aus fast reinem  $\gamma$ -Phenoxypropylmalonsäureester besteht. Das gelbe Oel erstarrt, wenn man es in einer Kältemischung von Eis und Salz mit einigen Krystallen des reinen Körpers versetzt und einige Stunden stehen lässt, zu einer Krystallmasse, welche man durch Aufstreichen auf einen Thonteller von anhaftendem Oel befreit. Es wurden 250 g der farblosen Krystalle, also 55 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen.

Die zum Anregen der Krystallisation dienenden Krystalle waren durch Unterkühlen des Oels mit einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether hergestellt worden.

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte 25, 417.

<sup>2)</sup> Funk, diese Berichte 26, 2569.

Eine kleine Portion des Esters wurde zur völligen Reinigung einigemal umgeschmolzen, krystallisirt und durch Abpressen von den zuletzt erstarrenden Antheilen befreit.

Nach Funk sintern die Krystalle bei 29° und schmelzen bei 32°. Ich fand den Schmelzpunkt bei 30° und den Siedepunkt bei 271° unter 140 mm Druck, also etwas höher, als ihn Funk angiebt, der auch berichtet, der Ester siede unzersetzt, was im Gegensatz zu meiner Beobachtung steht: bei jeder Destillation fand partieller Zerfall statt und blieb ein harziger Rückstand im Siedekolben.

Die Analyse des wie oben angegeben gereinigten  $\gamma$ -Phenoxypropylmalonäthylesters ergab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{22}O_5$ .

Procente: C 65.30.            H 7.48.

Gef.        »        » 65.20, 65.20,    » 7.68, 7.57.

#### 4. $\gamma$ -Phenoxydipropylmalonsäureester aus Phenoxypropylmalonester.

Eine Lösung von 10 g Natrium in 250 ccm Propylalkohol wurde mit 120 g  $\gamma$ -Phenoxypropylmalonsäureester vermischt, dann mit 66 g Propyljodid versetzt und das Ganze in einem Kolben am Rückflusskühler 10 Stunden auf dem Wasserbade gekocht.

Zu den ersten Versuchen war Aethylalkohol gebraucht worden, bis sich herausstellte, dass durch Anwendung des Propylalkohols die Ausbeute verbessert wird.

Der von ausgeschiedenem Jodnatrium getrübt Kolbeninhalt wurde mit Salzsäure neutralisirt und von Alkohol durch Destillation befreit. Den braunen, beinahe festen Rückstand wusch man alsdann mit Wasser und schüttelte mit Aether aus.

Das nach Abdunsten des Aethers verbliebene Oel wird unter vermindertem Druck und zwar zweckmässig bei 100 mm destillirt.

Die Hauptmenge des entstandenen  $\gamma$ -Phenoxydipropylmalonsäureesters,  $C_6H_5O(CH_2)_3C(C_3H_7)(CO_2C_3H_7)_2$ , geht bei 100 mm zwischen 275—285° über. Die Ausbeute an dieser Fraction betrug 92 g, also ungefähr 67 pCt. der theoretischen Menge.

Der Ester wurde nochmals unter 100 mm Druck fractionirt und der zähflüssige, beinahe farblose, zwischen 282—283° siedende Antheil analysirt.

Alle Versuche, das Oel zum Erstarren zu bringen, waren vergeblich.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{26}O_5$ .

Procente: C 67.86,            H 8.38.

Gef.        »        » 67.84, 67.77,    » 8.49, 8.44.

### 5. Zur Verseifung des $\gamma$ -Phenoxydipropylmalonsäureesters

kocht man 43 g des Esters mit einer Lösung von 15 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm Wasser und 220 ccm Alkohol  $\frac{1}{4}$  Stunden im Kolben am Rückflusskühler. Der Alkohol wird abdestillirt und der gallertartige Rückstand in Wasser aufgelöst. Man schüttelt dann die mässig verdünnte Lösung mit Aether aus, um die kleinen Mengen einer öligen Verunreinigung zu entfernen. Salzsäure scheidet die freie  $\gamma$ -Phenoxydipropylmalonsäure,  $C_6H_5O(CH_2)_3C(C_2H_7)(CO_2H)_2$ , als lichtgelb gefärbtes Oel aus der Lösung ab. Die freie Säure wurde nochmals in Alkali aufgenommen, die Lösung wieder mit Aether extrahirt, mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten  $\gamma$ -Phenoxydipropylmalonsäure als öliger Rückstand ab, der nach und nach krystallinisch erstarrt.

Der für die Analyse bestimmte Antheil wurde einigemal aus Aether umkrystallisirt. Die farblosen Krystalle ergaben bei der Analyse folgende Werthe:

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{20}O_6$ .

Procente: C 64.28, H 7.14.

Gef. » » 64.15, 64.15, » 7.20, 7.21.

Die  $\gamma$ -Phenoxydipropylmalonsäure stellt eine in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr lösliche, in Wasser beinahe unlösliche, weisse krystallinische Masse dar. Sie sintert bei  $95^\circ$  zusammen und schmilzt unter Zersetzung zwischen  $104-106\frac{1}{2}^\circ$ . Die Zersetzung findet bei  $150^\circ$  sehr schnell statt.

Das Ammoniak Salz konnte beim Verdunsten seiner Lösung im Vacuum nicht krystallisirt erhalten werden. Das Silbersalz bildet ein weisses amorphes Pulver. Das Calciumsalz fällt als ein krystallinisches, in Wasser mässig lösliches weisses Pulver aus, wenn man die Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorcalciumlösung versetzt.

Analyse: Ber. für  $CaC_{15}H_{18}O_6$ .

Procente: Ca 12.58.

Gef. » » 11.90.

### 6. Zerfall der $\gamma$ -Phenoxydipropylmalonsäure in der Hitze.

Man erhitzte ca. 40 g  $\gamma$ -Phenoxydipropylmalonsäure in einem Oelbade auf  $180-200^\circ$  bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung.

Das dunkelbraune zähflüssige Oel, das in dem Kölbchen zurückblieb, wurde mit einer alkoholischen Kalilösung zwanzig Minuten gekocht. Nach Abdestilliren des Alkohols verblieb ein gallertartiger, in Wasser leicht löslicher Rückstand. Die etwas verdünnte, wässrige Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, um etwas ungelöstes Oel zu

entfernen, und dann die  $\alpha$ -Propyl- $\delta$ -phenoxyvaleriansäure,  $C_8H_5O(CH_2)_3CH(C_3H_7)CO_2H$ , durch Salzsäure als ein gelbes, bald erstarrendes Oel abgeschieden. Die Ausbeute betrug ca. 20 g. Die Säure liess sich wegen ihrer grossen Löslichkeit in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser, in welchem sie unlöslich ist, nicht umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{20}O_3$ .

Procente: C 71.19, H 8.48.  
Gef. » » 70.56, 70.57, » 8.46, 8.53.

Die  $\alpha$ -Propyl- $\delta$ -phenoxyvaleriansäure bildet grosse durchsichtige Krystalle, welche bei 53—54° schmelzen.

#### 7. $\alpha$ -Propyl- $\delta$ -phenoxyvaleronitril:

Das  $\alpha$ -Propyl- $\delta$ -phenoxyvaleronitril wurde erhalten, indem man 20 g  $\alpha$ -Propyl- $\delta$ -phenoxyvaleriansäure mit 14 g Bleirhodanat in einem Fractionirkolben zunächst vier Stunden auf 220° und alsdann über freier Flamme bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung erhitzte. Die flüchtigen Antheile destillirte man ab und schüttelte das braune Destillat mit Kalilauge und dann mit Aether aus, welcher das entstandene Nitril aufnimmt. Letzteres siedete bei 317—325°. Die Ausbeute betrug 8.7 g. Das gelb gefärbte Oel wurde fractionirt und die Fraction 318—322° der Analyse unterworfen:

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}ON$ .

Procente: C 77.42, H 8.76.  
Gef. » » 76.81, » 8.85.

8. Zur Reduction des  $\alpha$ -Propyl- $\delta$ -phenoxyvaleronitrils wurden die 8.7 g des rohen Nitrils mit 220 ccm absolutem Alkohol gemischt und heiss mit 18 g Natriumscheiben versetzt. Nachdem alles Metall in Lösung gegangen war, wurde der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen, wobei sich die Flüssigkeit in zwei Schichten trennte.

Die braune obere Schicht nimmt man mit Aether auf, hebt die ätherische Lösung ab und entzieht ihr die Base durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure. Beim Eindampfen der sauren Lösung auf dem Wasserbade verbleibt ein braunes Oel, das nach einigen Tagen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt (9.7 g).

Da sich das Hydrochlorid nur schwer reinigen liess, so wurden statt seiner einige andere Salze analysirt.

Um das Pikrat darzustellen, löste man das salzsaure Amin in wenig Wasser und fügte ein paar Tropfen  $1/10$ -Normalnatriumpikratlösung hinzu unter kräftigem Umschütteln. Der schmutzige Niederschlag ballte sich dabei zusammen und wurde abfiltrirt. Dies Verfahren wurde so oft wiederholt, bis sich das  $\beta$ -Propyl- $\epsilon$ -phenoxy-

*n*-amylaminpikrat in Form gelber Nadelchen (Schmp. 112°) ausschied.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{36}O_3N_4$ .

Procente: C 53.33, H 5.78, N 12.44.

Gef. » » 53.32, » 5.90, » 12.65.

Das Chloroplatinat der Base fällt in hell ockergelben Nadelchen aus.

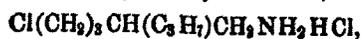
Analyse: Ber. für  $(C_{14}H_{23}ONHCl)_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 22.85.

Gef. » » 22.92.

#### 9) Spaltung des $\beta$ -Propyl-*s*-chloramylamins.

Die Phenoxygruppe des  $\beta$ -Propyl-*s*-phenoxyamylamins lässt sich in üblicher Weise durch Chlor ersetzen; zu dem Ende erhitzt man die Base resp. ihr Chlorhydrat 15 Stunden lang auf 100° mit einer 6fachen Quantität rauchender Salzsäure. Der braune Rohrinhalt wird auf dem Wasserbade eingedampft, bis der Phenolgeruch verschwunden ist. Der rückständige braune Syrup erstarrt nach einigen Wochen im Exsiccator zu einer sehr hygroskopischen Krystallmasse, welche, wie die Analyse des daraus bereiteten Pikrates erkennen lässt, aus  $\beta$ -Propyl-*s*-chloramylaminhydrochlorid,



besteht.

Das reine  $\beta$ -Propyl-*s*-chloramylaminpikrat wurde durch fractionirte Fällung gewonnen und aus heissem 50proc. Alkohol in Form sehr langer dünner Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 151°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{21}O_7N_4Cl$ .

Procente: C 42.81, H 5.60, N 14.27, Cl 9.04.

Gef. » » 43.08, » 5.63, » 14.31, » 9.26.

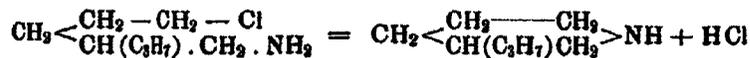
#### 10) Verhalten des freien $\beta$ -Propyl-*s*-chloramylamins.

1.2 g salzsaures  $\beta$ -Propyl-*s*-chloramylamin wurden in wenig Wasser gelöst und mit der zur Isolirung der Base nötigen Quantität Normalnatronlauge versetzt. Die dabei sich abscheidenden Tröpfchen hatten einen coninartigen Geruch. Das Ganze wurde dann in einer zugefropften Flasche im Wasserbade erhitzt, bis nach etwa 30 Minuten das ausgeschiedene Amin wieder in Lösung gegangen war.

Die Lösung wurde nunmehr alkalisirt und Dampf hindurchgeleitet.

Dabei ging  $\beta$ -Propylpiperidin,  $C_9H_{19}N$ , in farblosen Oeltropfen über. Sie wurden mit Salzsäure gelöst und eingedampft. Es blieb ein fast farbloses Oel zurück, welches zu farblosen, sehr leicht löslichen Krystallen erstarrte (1.1 g). Wie die Analysen des daraus bereiteten Pikrates und Chloroplatinats zeigen, liegt das er-

wartete salzsaure  $\beta$ -Propylpiperidin vor, welches aus dem  $\beta$ -Propylchloramylamin nach der Gleichung:



hervorgegangen ist.

Die freie Base besitzt einen schwachen coniinähnlichen Geruch und bildet Nebel mit Salzsäure.

Das Pikrat,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ , bildet gelbe Nadelchen, welche bei  $121\frac{1}{2}^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_7$ .

Procente: C 47.19, H 5.62.

Gef. » » 47.30, » 5.81.

Das Chloroplatinat,  $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , fällt allmählich in orangegelben Nadeln aus, welche keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigen. Langsam erhitzt schmolzen sie bei  $94^\circ$ , schnell erhitzt bei  $134^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4$ .

Procente: Pt 29.28.

Gef. » » 28.90.

Ich gedenke nach Beschaffung grösserer Mengen die Base genauer zu studiren und Versuche anzustellen, ob sich die Base in active Componenten spalten lässt.

#### 242. Robert Schiff: Darstellung der Thioessigsäure, deren Bedeutung für gerichtlich-chemische Untersuchungen.

(Eingegangen am 14. Mai.)

Vor einigen Monaten <sup>1)</sup> schlug ich vor, bei den analytischen Operationen die unangenehme und zeitraubende Anwendung des Schwefelwasserstoffs aufzugeben und denselben durch Thioessigsäure zu ersetzen.

Dieses so bequeme Verfahren hat bisher in wenigen Laboratorien Eingang gefunden und zwar, wie ich aus Privatmittheilungen entnehme, hauptsächlich wegen der Schwierigkeit, grössere Mengen Thioessigsäure nach den bekannten Methoden darzustellen.

Ich erlaube mir, meine diesbezüglichen Erfahrungen mitzutheilen. Die in der chemischen Literatur beschriebenen Darstellungsweisen sind alle unbrauchbar. Selbst die von Kekulé und Linnemann <sup>2)</sup> aus Phosphorpentasulfid und Eisessig giebt enorm voluminöse, schwarze, aufgeblasene Massen, welche sogleich die grössten Gefässe ausfüllen

<sup>1)</sup> Schiff und Tarugi, diese Berichte 27, 3437.

fal. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 123, 278.

und zwingen, die Destillation abzubrechen. Nach folgendem Verfahren kann man mit beliebigen Mengen arbeiten.

1 Gewichtstheil gepulvertes Phosphorpentasulfid wird mit  $\frac{1}{3}$  Gewichtstheil Glasscherben (nicht zu klein) und mit 1 Theil Eisessig gemischt und die Masse in einem Glasgefässe, das mit Thermometer und absteigendem Kühler versehen ist, auf dem Drahtnetze mit der leuchtenden Flamme angewärmt. Die Reaction beginnt alsbald ohne irgendwie beunruhigendes Anschwellen und ist mittels der Flamme sehr leicht zu reguliren.

Wenn die Temperatur der Dämpfe auf etwa  $103^{\circ}$  gestiegen ist, bricht man die Operation ab. Das gelbe Product wird nochmals rectificirt und das zwischen etwa  $92$  und  $97^{\circ}$  Uebergehende als reine Thioessigsäure entweder frei als 6procentige wässrige Lösung oder als Salz in 30procentiger, schwach ammoniakalischer Lösung in Anwendung gebracht. Man erhält so fast stets ein Drittel des Gewichts der angewandten Essigsäure an reiner Thiosäure. In einem etwa 2 L fassenden Gefässe wende ich gewöhnlich zu jeder Operation 300 g Phosphorpentasulfid, 150 g Scherben, 300 g Eisessig an und erziele stets 97 bis 100 g rectificirte Thiosäure. Diese Menge, deren Darstellung keine Stunde in Anspruch nimmt, in 300 ccm Thioacetatlösung umgewandelt, ist für mehr als 150 gewöhnlicher qualitativer Analysen im Unterrichtslaboratorium weitaus genügend.

In den Glasgefässen bleibt eine harte, schwarze Masse als Darstellungsrückstand zurück, welche nur durch Erhitzen mit Natronlauge herausgebracht werden kann. Um aller Reinigungen der Gefässe überhoben zu sein, arbeite ich mit den bekannten, in Toscana üblichen Wein-Fiaschi. Dieselben kosten hier ohne Strohbekleidung etwa 7 Centimes, sind aus gutem, dünnem, grünem Glase geblasen und enthalten  $2\frac{1}{4}$ — $2\frac{1}{2}$  L. Ich schneide denselben  $\frac{2}{3}$  des Halses ab und setze in die abgeschmolzene Oeffnung ein absteigendes T-Rohr ein. Nach Beendigung der Reaction wird der Fiasco weggeworfen.

Alle Operationen werden unter einem gut ziehenden Abzug vorgenommen, in dessen Schornstein eine grosse Flamme brennt, welche die abziehenden übelriechenden Gase verzehrt.

Diese Thioacetatmethode ist, wie mir scheint, bei gerichtlich-chemischen Analysen für den qualitativen und quantitativen Nachweis des Arsens von Bedeutung. Ich habe schon s. Z. angegeben, dass, wenn man eine salzsaure Lösung von arseniger oder von Arsensäure mit Thioacetat etwa eine Minute lang kocht, nach dem Erkalten aus der klar gewordenen Flüssigkeit das Arsen quantitativ gefällt ist. Es ist ja bekannt, wie schwierig es ist, für gerichtliche Zwecke einen langandauernden, sicher absolut arsenfreien Schwefelwasserstoffstrom zu bereiten. Die nach der Darstellung nochmals rectificirte Thioessigsäure ist hingegen stets absolut arsenfrei, selbst wenn man absichtlich

dem angewandten Schwefelphosphor bedeutende Mengen Arsen zugesetzt hatte.

Wie ich schon früher bemerkte, kann ich die Thiacetmethode, welche uns so viel Zeit, übeln Geruch und Unannehmlichkeiten ersparen kann, den Fachgenossen für ihre Unterrichtslaboratorien nicht warm genug empfehlen. Sollte der eine oder der andere der verehrten HHrn. Collegen es wünschen, das Verfahren zu probiren, so stelle ich demselben sehr gerne Proben der freien Säure oder des Thiacetreagens zur Verfügung.

Pisa. Mai 1895.

#### 243. Paul F. Schmidt: Reductionsproducte des Oxalyldiacetophenons.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Die Reduction des Oxalyldiacetophenons,  $C_{18}H_{14}O_4$ , dem auf Grund seiner Bildungsweise die Constitution  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  zukommt, wurde in der Hoffnung unternommen, durch eine der Pinakombildung bei der Reduction der Ketone analoge Vereinigung zweier Carbonylkohlenstoffatome der zwischen den Phenylgruppen befindlichen sechsgliedrigen Kohlenstoffkette unter Ringschliessung zu Hexamethylderivaten zu gelangen.

Das Oxalyldiacetophenon stellte ich zunächst nach der von E. Brömme und L. Claisen<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift dar, doch gelang es mir durch folgendes Verfahren schneller und in besserer Ausbeute, etwa 50 pCt. vom Gewicht des angewendeten Acetophenons an reinem Keton statt 30 pCt., das gewünschte Ausgangsmaterial zu gewinnen:

In 500 g absolutem Aether wurden 40 g (2 At.) Natrium in feinen Scheiben oder als Draht eingetragen und dann 40 ccm absoluter Alkohol zutropft. Man lässt einige Stunden stehen, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, kühlt dann gut durch Einstellen in Eis-Kochsalzmischung, giebt zunächst 100 g (1 Mol.) Acetophenon zu und lässt hierauf ein Gemisch von 100 g (1 Mol.) Acetophenon mit 120 g (1 Mol.) Oxaläther langsam zutropfen. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung der Natriumverbindung des Ketons. Dann bleibt die Masse einige Tage unter zeitweiligem Umrühren unbedeckt stehen, bis der grösste Theil des Aethers verdunstet ist, worauf der aus einer gelben sandigen Masse bestehende Rückstand möglichst fein zerrieben und in Eiswasser suspendirt wird. Durch Zusatz von Salzsäure fällt man nun das Oxalyldiacetophenon aus und erwärmt einige

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1134.

Zeit auf dem Dampfbade, wobei sich der ausserordentlich fein vertheilte Niederschlag gut zusammenballt. Dann wird abgesaugt und mit heissem Wasser und etwas Alkohol und Aether nachgewaschen. Nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Chloroform oder Eisessig zeigt das Keton den richtigen Schmp. 179—180°.

Da das Oxalyldiacetophenon von allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausser siedendem Eisessig nur in verschwindend geringer Menge aufgenommen wird, versuchte ich zunächst, das Keton durch Eintragen von Zinkstaub resp. Natriumamalgam in seine heisse Eisessiglösung zu reduciren. Durch Wasserzusatz liess sich dann ein graubrauner, völlig amorpher Körper abscheiden, der zwischen 120 und 140° schmolz und auf  $C_{18}H_{14}O_2$  stimmende Analysenwerthe lieferte.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{14}O_2$ .

Procente: C 82.44, H 5.34.

Gef. » » 82.36, » 5.51.

Da sich das Rohproduct weder durch Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln, noch durch fractionirte Fällung in den krystallinischen Zustand überführen liess und auch durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Hydroxylamin keine charakterisirbaren Derivate erhalten werden konnten, musste seine nähere Untersuchung aufgegeben werden. Wahrscheinlich liegt in ihm ein Gemenge von hochmolecularen Condensationsproducten vor.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es mir endlich, folgende Reducionsmethode aufzufinden: Feingepulvertes Oxalyldiacetophenon wurde mit Aether oder Benzol und etwa 20procentiger Salzsäure übergossen und Zinkstaub unter fortwährendem Umschütteln in kleinen Portionen eingetragen, bis nach Verlauf von etwa einer Stunde vollständige Lösung des Ketons eintrat. Da beim Abdunsten auf dem Dampfbad ein brauner Syrup zurückblieb, der erst nach monatelangem Stehen kleine Kryställchen abschied, liess ich das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur an der Luft abdunsten und erhielt als Rückstand einen gelben, klebrigen Krystallkuchen, der sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, dagegen fast unlöslich in Petroläther war. Zunächst versuchte ich eine Reinigung durch fractionirte Fällung seiner Chloroformlösung mit Petroläther, musste aber dieses, sehr schnell schöne weisse Nadelchen vom constanten Schmelzpunkt 82° liefernde, Verfahren aufgeben, da die Krystalle chlorhaltig waren und das aufgenommene Chloroform durch Erwärmen nicht wieder entfernt werden konnte. Daher wurde der nach Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Krystallkuchen zunächst aus wenig heissem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, dann in Aether gelöst und durch allmählichen Zusatz von Petrol-

äther gefällt. Mehrfache Wiederholung des Verfahrens führte zu weissen, blättrigen, bei  $79^{\circ}$  schmelzenden Krystallen, denen die Formel  $C_{18}H_{16}O_4$  zukam.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}O_4$ .

Procente: C 72.97, H 5.40.  
Gef. » » 72.72, 72.77, » 5.61, 5.57.

Die Ausbeute an diesem, zwei Atome Wasserstoff mehr als das Oxalyldiacetophenon enthaltende Reductionsproduct war ziemlich gering, da es sehr leicht veränderlich ist. Beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig geht es in einen bei  $142^{\circ}$  schmelzenden Körper über und die sechshundertfache Menge kochenden Wassers nimmt es bis auf eine geringe Menge rothbraunes Harz auf, worauf sich beim Erkalten weisse bei  $172-173^{\circ}$  schmelzende Krystalle abscheiden. Beiden Körpern kommt, wie weiter unten gezeigt werden wird die Formel  $C_{18}H_{14}O_3$  zu. Die alkoholische Lösung von  $C_{18}H_{16}O_4$ , Schmp.  $79^{\circ}$  giebt mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelrothe Färbung und mit Kupferacetat eine Fällung von feinen blassgrünen Nadelchen einer Kupferverbindung, die bei  $187^{\circ}$  schmelzen und in der ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzt ist.

Analyse: Ber. für  $(C_{18}H_{15}O_4)_2Cu$ .

Procente: C 66.11, H 4.60, Cu 9.68.  
Gef. » » 65.69, 65.62, » 4.52, 4.40, » 9.67, 9.79.

Die Kupferverbindung des Oxalyldiacetophenons dagegen,  $C_{18}H_{12}O_4Cu$ , in der also zwei Wasserstoffatome durch Metall vertreten sind, wurde durch Schütteln der kaltgesättigten Lösung des Ketons in Chloroform mit wässrigem Kupferacetat dargestellt und bildet ein gelbgrünes amorphes Pulver, das bei  $220^{\circ}$  noch nicht schmolz.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{12}O_4Cu$ .

Procente: Cu 17.81.  
Gef. » » 16.42, 16.46.

Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Reductionsproductes  $C_{18}H_{16}O_4$ , Schmp.  $79^{\circ}$  mit salzsaurem Hydroxylamin und kohlensaurem Natron entstand ein Gemenge von feinen weissen Nadeln, Schmp.  $157-158^{\circ}$  und kugligen Aggregaten, Schmp.  $168-169^{\circ}$ . Nur die ersteren konnten ausgelesen und umkrystallisirt werden, sie sind ein anhydrißches Dioxim der Formel  $C_{18}H_{16}N_2O_3$ .

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}N_2O_3$ .

Procente: C 70.13, H 5.13, N 9.14.  
Gef. » » 70.27, » 4.96, » 9.39.

Trotzdem das Reductionsproduct ein Diketon ist, konnte eine Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron nicht erhalten werden.

Um festzustellen, ob ein Orthodiketon vorliegt, liess ich Orthophenylendiamin unter verschiedenen Bedingungen einwirken, konnte jedoch nur eine sehr geringe Menge gelber Nadelchen erhalten, deren

Eigenschaften und Löslichkeit die Annahme wahrscheinlich machte, dass hier ein Chinoxalinderivat vorlag. Auch aus dem Verhalten des Reductionsproductes gegen Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid liessen sich bestimmte Schlüsse über das Vorhandensein von Hydroxylgruppen nicht ziehen.

Wie schon erwähnt, geht das Reductionsproduct  $C_{18}H_{16}O_4$ , Schmp.  $79^\circ$ , beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig in einen bei  $142^\circ$  schmelzenden Körper über. Leichter kann derselbe dargestellt werden, wenn man die rohen Reductionslösungen mit wässriger Kupferacetatlösung anhaltend schüttelt und die abgeschiedene Kupferverbindung  $(C_{18}H_{15}O_4)_2Cu$  durch starke Salzsäure zersetzt. Es bildet sich ein feines weisses Pulver, das durch Auswaschen mit Aether, in dem es sehr schwer löslich ist, und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Benzol leicht gereinigt wird.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{14}O_3$ .

Procente: C 77.70, H 5.03,

Gef. » » 77.48, 77.50, » 5.47, 5.49.

Mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda giebt die Verbindung ein Monoxim  $C_{18}H_{15}NO_3$  in Gestalt von feinen weissen Nadelchen, die bei  $185^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{15}NO_3$ .

Procente: N 4.78.

Gef. » » 5.03.

Bei der Oxydation des Körpers  $C_{18}H_{14}O_3$  mit heisser Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.2 konnte nur die Bildung von Benzoesäure nachgewiesen werden.

Das Moleculargewicht wurde nach der Beckmann'schen Siedemethode in Benzollösung bestimmt und die Werthe 336.9, 336.5 und 329.3 statt 278, was sich für die Formel  $C_{18}H_{14}O_3$  berechnet, gefunden.

Mit Eisenchlorid giebt der Körper keine Färbung, ebensowenig konnte eine Kupferverbindung oder ein Acetat dargestellt werden.

Die isomere Verbindung  $C_{18}H_{14}O_3$ , welche sich beim Kochen des Reductionsproductes  $C_{18}H_{16}O_4$ , Schmp.  $79^\circ$  mit Wasser bildet, kann man auch in gleicher Weise aus dem durch Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibenden Krystallkuchen gewinnen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigen die kleinen Prismen den Schmp.  $172-173^\circ$ . Sie geben keine Eisenchloridfärbung und keine Kupferverbindung.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{14}O_3$ .

Procente: C 77.70, H 5.03.

Gef. » » 77.50, 77.62, » 5.06, 5.21.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin wurde ein Monoxim erhalten, das ein feinkrystallinisches Pulver vom Schmp.  $179-180^\circ$  bildete.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{15}NO_3$ .

Procente: C 73.72, H 5.12, N 4.78.

Gef. » » 73.65, » 5.42, » 5.01.

Eine Reihe von Versuchen, den Körper  $C_{18}H_{16}O_4$ , Schmp.  $79^\circ$ , weiter zu reduciren, führte zu keinem Resultat, dagegen liess sich aus  $C_{18}H_{14}O_3$ , Schmp.  $142^\circ$ , ein Reductionsproduct gewinnen, indem seine siedende Eisessiglösung mit einem Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.7 versetzt und kurz aufgeköcht wurde. Beim Eingiessen in eine stark verdünnte Natriumbisulfatlösung scheiden sich dann braungefärbte krystallinische Massen ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzin vom Sdp.  $110-130^\circ$ , dem etwas Eisessig und Thierkohle zugesetzt war, Prismen vom Schmp.  $119-120^\circ$  lieferten. Die Ausbeute war sehr gering. Dass die Reaction nach der Gleichung  $C_{18}H_{14}O_3 + 2H = C_{18}H_{14}O_2 + H_2O$  verlaufen war, bestätigte die Analyse:

Ber. für  $C_{18}H_{14}O_2$ .

Procente: C 82.44, H 5.34.

Gef. » » 82.49, » 5.40.

Die alkoholische Lösung des Körpers giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und mit Kupferacetat keine Fällung. Bei der Oxidation einer kleinen Menge mit kochender Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 liess sich nur die Bildung von Benzoesäure nachweisen.

Mit salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Natriumbicarbonat in alkoholischer Lösung erwärmt, liefert die Verbindung ein Oxim der Formel  $C_{18}H_{15}NO_2$ , grosse Nadeln, die bei  $192^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{15}NO_2$ .

Procente: N 5.05.

Gef. » » 5.30.

Das Moleculargewicht ergab sich aus der Gefrierpunktsverminderung der Benzollösung zu 253 statt 262.

Um festzustellen, ob in den bisher aufgefundenen Reductionsproducten gesättigte oder ungesättigte Verbindungen vorliegen, wurden ihre Lösungen in kaltem Schwefelkohlenstoff mit Brom versetzt:  $C_{18}H_{16}O_4$ , Schmp.  $79^\circ$ , gab keine momentane Entfärbung, doch trat dieselbe ziemlich schnell unter Bromwasserstoffentwicklung ein.

Die beiden Isomeren  $C_{18}H_{14}O_3$  nehmen das Halogen nur langsam auf, während  $C_{18}H_{14}O_2$ , Schmp.  $120^\circ$  noch träger entfärbt.

Alle diese Körper enthalten somit keine Doppelbindungen.

Da die Ausbeute an Reductionsproduct  $C_{18}H_{14}O_2$ , Schmp.  $119-120^\circ$ , auf dem eingeschlagenen Wege sehr gering war, reducirte ich das Oxalyldiacetophenon in derselben Weise durch Kochen seiner Eisessiglösung mit Jodwasserstoffsäure. Die abgeschiedene krystallinische Masse wurde zunächst aus Schwefelkohlenstoff, dann aus Methylalkohol und

endlich aus hochsiedendem Benzin umkrystallisirt. Es bildeten sich farblose Prismen vom Schmp. 114—115°. Dass hier ein anderer Körper entstanden war, zeigte die Analyse, die auf  $C_{18}H_{16}O_3$  stimmende Werthe gab.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}O_3$ .

Procente: C 77.14, H 5.71.

Gef. » » 77.01, 77.01, » 5.69, 5.75.

Eisenchlorid gab in alkoholischer Lösung eine dunkelrothe Färbung. Die Verbindung reagirt mit Hydroxylamin unter Bildung eines bei 132° schmelzenden anhydriischen Dioxims.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}N_2O_3$ .

Procente: C 73.97, H 5.48, N 9.59.

Gef. » » 73.75, » 5.77, » 9.72.

Das Moleculargewicht berechnet sich aus der Gefrierpunktsniedrigung der Benzollösung zu 247.9 und 250.2 statt 280.

Die Lösung des Körpers in kaltem Schwefelkohlenstoff entfärbt tropfenweise zugesetztes Brom so lange, bis 2 Atome Halogen verbraucht sind. Nach dem Abblasen im trocknen Luftstrome bleibt ein bräunlicher Krystallkuchen zurück, aus dem durch Umkrystallisiren aus Alkohol gelbliche Prismen erhalten werden konnten, die bei 127° unter Zersetzung schmolzen und auf  $C_{18}H_{16}O_3Br_2$  stimmende Analysenergebnisse geben.

Ber. für  $C_{18}H_{16}O_3Br_2$ .

Procente: C 49.09, H 3.63, Br 36.36.

Gef. » » 49.12, » 3.69, » 36.88.

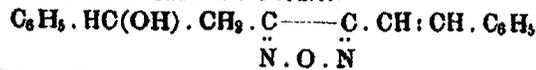
Die Oxydation des Körpers  $C_{18}H_{16}O_3$ , Sdp. 114—115° mit Chromsäure lieferte keine fassbaren Reactionsproducte; bei der Anwendung von heisser Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 liess sich nur die Bildung von Benzoësäure nachweisen.

Trotz mehrfacher Versuche gelang es mir nicht, diesen Körper weiter zu reduciren, da stets harzige oder ölige Reactionsproducte entstanden, bei denen alle Reinigungsversuche erfolglos waren.

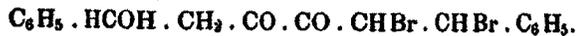
Zur Beurtheilung der Constitution des Reductionsproductes  $C_{18}H_{16}O_3$  Schmp. 114—115° sind folgende Versuchsergebnisse wichtig: Die Verbindung enthält zwei Carbonylgruppen, wahrscheinlich in Orthostellung zu einander, da ein anhydriisches Dioxim erhalten wurde, also scheint der ursprünglich vorhandene Oxalylrest erhalten geblieben zu sein. Ferner enthält er eine Doppelbindung, da er zwei Atome Brom addirt, und endlich weist die Bildung von Benzoësäure bei der Oxydation darauf hin, dass die Phenylgruppen bei der Reaction nicht verändert worden sind. Diese Thatsachen lassen sich durch folgende Constitutionsformel zum Ausdruck bringen:



Das Dioxim hätte dann die Formel:

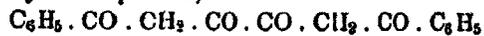


und das Dibromid wäre:

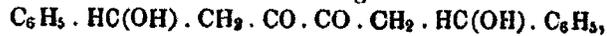


Der Reactionsverlauf würde dann in folgender Weise zu formuliren sein:

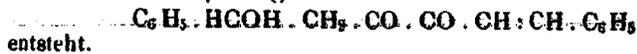
Das Oxalyldiacetophenon,



nimmt vier Wasserstoffatome auf und giebt



woraus durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser



entsteht.

Die anderen dargestellten Reductionsproducte zeigen folgenden genetischen Zusammenhang:

Das Oxalyldiacetophenon bildet durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff den Körper  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$  Schmp.  $79^\circ$ , aus dem durch Abspaltung von je 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  die beiden Isomeren  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$  Schmp.  $142^\circ$  und  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$  Schmp.  $172-173^\circ$  entstehen, wovon das erstgenannte durch Aufnahme von 2 H und Austritt von  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$  Schmp.  $119-120^\circ$  übergeht. Alle diese Verbindungen sind vollständig gesättigte Körper, da sie Brom nicht direct addiren. Die Phenylgruppen scheinen in allen unverändert zu sein, da bei der Oxydation nur Benzoesäure entsteht.

In dem Körper  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$  Schmp.  $119-120^\circ$  sind also mit einer Kette von 6 Kohlenstoffatomen 2 Phenylreste, 4 Wasserstoffatome und 2 Sauerstoffatome verbunden. Nimmt man an, dass letztere beide als Ketonsauerstoff vorhanden sind, so ergiebt dies insgesamt 10 Valenzen, während zur völligen Sättigung einer offenen 6gliedrigen Kohlenstoffkette deren 14 nöthig sind. Es müssen daher noch 4 Kohlenstoffvalenzen unter einander vereinigt sein, und zwar, da keine Doppelbindungen vorhanden sind, unter Ringschliessung. In welcher Weise dieselbe stattgefunden hat, lässt sich auf Grund des vorliegenden Materials nicht bestimmt feststellen. Ich hoffe jedoch, dass die Untersuchung der Reductionsproducte des einfacheren, aber sonst analogen Oxalyldiacetons,



die ich in Angriff genommen habe, Aufklärung darüber geben wird. Möglicher Weise lässt sich auch durch Ersatz der so sehr reactionsfähigen, zwischen den Carbonylgruppen gelegenen Wasserstoffatome des Oxalyldiacetophenons durch Methyl ein glatterer Reactionsverlauf erzielen.

Leipzig, I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

**244. Milorad Jovitschitsch: Ueber die Oxydation des Isonitrosoacetessigesters durch Salpetersäure.**

(Eingegangen am 16. April.)

Die Oxydation des Acetessigesters mittels rauchender Salpetersäure ist schon im Jahre 1882 von Pröpper<sup>1)</sup> studirt und vor zwei Jahren von Cramer wiederholt worden<sup>2)</sup>. Es entsteht dabei ein Oel, welches von Ersterem als Oximidoessigester —  $\text{CH}(\text{NOH})\text{COOC}_2\text{H}_5$  — aufgefasst, dagegen von Cramer zweifellos als ein solcher von doppeltem Moleculargewichte minus zwei Wasserstoffatomen nachgewiesen worden ist.

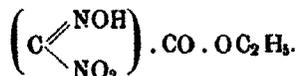


N . O . O . N

Cramer hat auch direct aus wahrem Oximidoessigester durch Oxydation dieselbe Verbindung erhalten und dadurch die Constitution festgestellt. Das zweite Oxydationsproduct des Acetessigesters ist die Oxalsäure gewesen.

Nun war es wünschenswerth, die Oxydation des Isonitrosoessigesters zu untersuchen, da sich schon oft herausgestellt hat, dass reiner Acetessigester gegen viele Reagentien ein ganz anderes Verhalten als der oximidirte zeigt. So zum Beispiel, mit Hydroxylamin giebt der erste in alkalischer Lösung das innere Anhydrid der  $\beta$ -Oximidobuttersäure (Methylisoxazon)<sup>3)</sup> während bei dem zweiten in derselben oder neutralen Lösung hauptsächlich der Diisonitrosobuttersäureester entsteht<sup>4)</sup>. Es sind auch Beispiele bekannt wo die, die Oximidogruppe enthaltenden Körper bei der Oxydation mit Salpetersäure andere Resultate zeigten wie die nichtoximidirten. So giebt Aceton mit reiner Salpetersäure keine Reaction, dagegen entsteht mit Isonitrosoaceton nach Behrend und Schmitz Acetylmethylnitrosäure<sup>5)</sup>.

Da die rauchende Salpetersäure, wie die oben genannten Forscher gezeigt haben, auch bei guter Kühlung sehr energisch einwirkt, benutzte ich solche vom spec. Gew. 1.2, Es entsteht dabei, wie zu erwarten war, ein ganz anderes Product, nämlich eine neue Art Nitrosäure



Behrend und Schmitz haben einen analogen Vorgang bei der Oxydation des Acetons mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 222, 46.

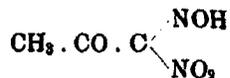
<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 713.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 496.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 2142.

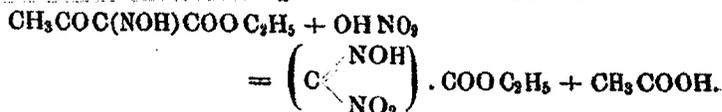
<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 277, 310.

wie auch bei derjenigen des oximidierten Acetons mit reiner Salpetersäure beobachtet. Sie erhielten in beiden Fällen Acetylmethylnitrolsäure



Diese Reaction ist ganz analog der hier zu besprechenden. Obwohl sie auf den ersten Blick sonderbar erscheint, indem die von Salpetersäure leicht angreifbare, im Isonitrosoacetessigester sich befindende Gruppe (OH) intact geblieben ist, steht die Constitutionformel doch fest.

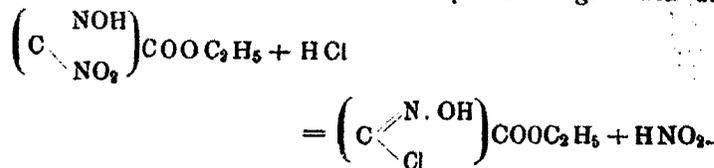
Neben der neuen Verbindung entsteht noch Essigsäure, aber keine Oxalsäure. Demnach ist der Oxydationsvorgang, welcher glatt und quantitativ verläuft, folgendermaassen zu formuliren.



Je nach der während der Reaction herrschenden Temperatur entstehen gewisse aber immer kleine Mengen des Pröpper-Cramer'schen Körpers, der durch die Abspaltung der Nitrogruppe der neuen Verbindung und durch die stattgefundene Condensation der Reste entstanden ist.

Behrend hat einen ähnlichen Fall beobachtet, indem er aus Acetylmethylnitrolsäure die Nitrogruppe durch Erwärmen abspaltete und so zu einem Condensationsproducte der Reste gelangte, dessen Constitution er aber noch aufzuklären hat.

Die neue Verbindung, die ich Essigester-Nitrolsäure oder Oximidonitroessigester nennen möchte, lässt sich durch sehr verdünntes kohlen-saures Natron, wie auch durch Behandeln mit Wasser in den Pröpper-Cramer'schen Körper überführen. In Bezug darauf, wie auch mit Rücksicht auf die analogen oben angeführten Reactionen von Behrend<sup>1)</sup>, kommt der Essigester-Nitrolsäure sicherlich die aufgestellte Formel zu, die sich auch des weiteren bestätigt. Mit concentrirter Salzsäure, gleich wie bei der Acetylmethylnitrolsäure findet nämlich glatt ein Austausch der Nitrogruppe gegen Chlor statt; es entsteht also Chloroximidoessigester, welchen Pröpper aus Chloracetessigester mittels rauchender Salpetersäure gewonnen hat.



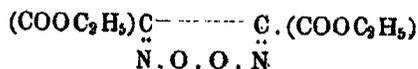
<sup>1)</sup> Ann d. Chem. 277, 310.

Ob man die Essigester-Nitrolsäure auch aus Acetessigester direct mittels reiner Salpetersäure oder mit nur ein wenig salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure erhalten kann, wie es Behrend für das Aceton nachgewiesen hat, werden die vorgenommenen Untersuchungen zu erweisen haben.

#### Experimenteller Theil.

##### Darstellung von Essigester-Nitrolsäure.

Zu Isonitrosoacetessigester, welcher nach der Vorschrift von Wleungel<sup>1)</sup> und Ceresole<sup>2)</sup> als Oel gewonnen war, wurde die berechnete Menge concentrirter Salpetersäure von spec. Gew. 1.2 auf einmal zugesetzt und die Masse einige Zeit sich selbst überlassen. Isonitrosoacetessigester geht dabei unter Wärme-Entwicklung allmählich in Lösung. Man sorgt durch Kühlung mit Wasser dafür, dass die Reaction möglichst bei gewöhnlicher Temperatur abläuft, da sonst der gebildete Oximidonitroessigester unter Abspaltung der Nitrogruppe in den Pröpper-Cramer'schen Körper übergeht. Wenn die Entwicklung von Salpetrigsäure aufgehört hat (nach 30—45 Minuten) setzt man das zwei bis dreifache Volum Wasser zu. Es scheidet sich dabei sehr oft ein Oel aus, dessen Menge durch das Verzögern des Zusatzes von Wasser sowie des folgenden Ausätherns vermehrt wird. Hält man diese Bedingung nicht ein, so wird die Ausbeute an dem Oximidonitroessigester stark beeinträchtigt, denn er geht — ebenso wie bei höherer Temperatur — zum grössten Theil in den Körper



über. Nach Abdunsten des Aethers an der Luft krystallisirt die Essigester-Nitrolsäure in grossen schönen Prismen aus, an denen jedoch immer kleine Mengen des öligen Pröpper-Cramer'schen Körpers haften, welche letztere durch Aufstreichen auf eine Thonplatte fast vollständig zu entfernen sind. Aus Aether umkrystallisirt schmilzt die Nitrolsäure scharf bei 69° um sich bei wenig höherer Temperatur zu zersetzen.

Bemerkenswerth ist es, dass die einmal erhaltenen Krystalle viel beständiger an der Luft als im Exsiccator sind. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Salpetrigsäure, die bei der leicht eintretenden Zersetzung der Verbindung entsteht, im geschlossenen Raume eine weitere Wirkung auf die übrigen Krystalle ausübt, während sie an der Luft entweicht ohne dieselben erheblich anzugreifen. Deshalb ist die Aufbewahrung des Oximidonitroessigesters sowohl, als auch seiner

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1326.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 1050.

ätherischen Lösung in geschlossenen Gefässen zu vermeiden. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse: Ber. für  $C(NO_2)NOH.COO.C_2H_5$ .

Procente: C 29.63, H 3.63, N 17.29.

Gef. » » 30.24, » 4.23, » 17.64.

Da die Verbindung sehr leicht und stürmisch die Nitrogruppe abspaltet, musste die Verbrennung im geschlossenen Rohre unter sorgfältiger Mischung mit feinem Kupferoxyd ausgeführt werden. Dies erklärt ein wenig den zu hoch gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt.

Die Essigester-Nitrolsäure, wie andere Kohlenwasserstoffnitrolsäuren, färbt sich mit Alkalien röthlich-gelb, indem sie eine Zersetzung erleidet. Auch mit Wasser, ja sogar durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt sie sich. Sie löst sich äusserst leicht in Aether und Alkohol. In Petroläther ist sie unlöslich, wird aber durch ihn aus ätherischer Lösung nicht gefällt. Bemerkenswerth ist ihre stark ätzende Wirkung auf die Haut. Beim Arbeiten greift sie die Augen heftig an.

Die Mutterlauge der Essigester-Nitrolsäure wurde neutralisirt, eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Grosse wasserhaltige Prismen, die sich nach dem Erkalten des Alkohols ausscheiden, bestehen aus essigsaurem Natrium mit 3 Molekülen Wasser.

Analyse: Ber. für  $CH_3.COONa + 3H_2O$ .

Procente: Na 28.05,  $3H_2O$  39.70.

Gef. » » 28.38, » 39.59.

Oxalsäure konnte nicht ein Mal spurenweise aufgefunden werden.

Darstellung des Körpers  $(COOC_2H_5)C \begin{array}{c} \text{-----} \\ \text{N} \end{array} C \begin{array}{c} \text{-----} \\ \text{N} \end{array} (COOC_2H_5)$   
 $\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{N}$

Wie schon erwähnt, entstehen bei der Behandlung von Isonitrosoacetessigester mit Salpetersäure (spew. Gew. 1.2) immer neben dem Hauptproducte gewisse Mengen des Pröpper-Cramer'schen Körpers.

Die Trennung dieses letzteren von den Krystallen der Nitrolsäure, die manchmal in dem Oel fein vertheilt sind, geschieht, nachdem die mechanische Haupttrennung stattgefunden hat, mittels kohlen-saurem Natron, wobei die Nitrolsäure zersetzt wird; das Oel, welches sich zu Boden seukt, wird ausgeäthert und der Aether nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abgedunstet. Auf andere Weise lässt es sich nicht reinigen, da es sich beim Erwärmen zersetzt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_2O_6$ .

Procente: C 41.75, H 4.34, N 12.18.

Gef. » » 42.59, 42.28, » 4.90, 4.41, » 12.68.

Das Oel zeigt alle Eigenschaften des Pröpper-Cramer'schen Körpers, mit Ausnahme der sauren Reaction, da ich durch Waschen

mit Natriumcarbonat jede Spur von sauer reagirenden Beimengungen entfernt hatte. Die Neutralität dieses Körpers entspricht auch seiner Unlöslichkeit in kalten Alkalien, in welche er nur beim Kochen, oder durch längeres Stehenlassen, unter vollständiger Zersetzung übergeht.

Dass man es hier nicht mit Oximidoessigester zu thun hat, welcher zwei Wasserstoffatome mehr als diese Verbindung enthält, geht daraus hervor, dass es mit dem wahren Oximidoessigester von Cramer nicht übereinstimmt. Höchstens könnte es sich um Spuren von diesem handeln.

Dieses Oel entsteht auch direct aus Essigester-Nitrolsäure durch Erwärmen derselben auf 70—75°, oder durch längeres Aufbewahren im geschlossenen Gefässe. Ein Präparat von Nitrolsäure, welches vier Wochen in einem geschlossenen Fläschchen gestanden hat, ist vollkommen in den Pröpper-Cramer'schen Körper umgewandelt.

#### Chloroximidoessigester.

Behrend hat, wie schon erwähnt, aus Acetylmethylnitrolsäure durch concentrirte Salzsäure ein Chlorderivat des Oximidoacetons erhalten. Um die Constitution der Essigester-Nitrolsäure sicherer festzustellen, versuchte ich dieselbe in eine analoge, durch den Austausch der Nitrogruppe gegen Chlor darzustellende Verbindung überzuführen.

Ich verfuhr folgendermaassen: Die freie Essigester-Nitrolsäure versetzte ich mit concentrirter Salzsäure und liess die Mischung in einem Kolben 24 Stunden lang stehen. Unter fortwährender Salpetersäureentwicklung vollzieht sich nach dieser Zeit die Reaction vollständig, indem sich der gebildete Chloroximidoessigester in prachtvollen schneeweissen Krystallen ausscheidet, die abgesaugt und im Exsiccator über Schwefelsäure von anhaftender Salzsäure befreit und getrocknet zur Analyse verwendet wurden.

Analyse: Ber. für  $C(NO_2)Cl \cdot COOC_2H_5$ .

Procente: C 31.70, H 3.96, N 9.29.

Gef. » » 32.27, » 3.98, » 10.03.

Der Mutterlauge wurde der Rest des Chloroximidoessigesters durch Ausäthern entzogen. Die Ausbeute ist quantitativ.

Dieser Körper, der bei 80° scharf schmilzt, erwies sich als identisch mit dem, von Pröpper<sup>1)</sup> aus Chloracetessigester und rauchender Salpetersäure erhaltenen Producte.

Leipzig. I. chemisches Universitätslaboratorium.

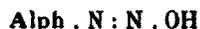
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 222, 50.

## 245. Eug. Bamberger: Die Constitution der Isodiazohydrate.

[XXI. Mittheilung über Diazokörper.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Obwohl ich seit einiger Zeit <sup>1)</sup> für normale, beziehungsweise Isodiazohydrate die Formeln



als die nach meiner Ansicht unbedingt zweckmässigsten benutze, musste ich zugeben, dass keine einzige Thatsache das anfänglich bevorzugte Symbol der Isodiazohydrate Alph. NH. NO direct ausschliesst. Aus diesem Grund war die Natur dieser Körper bisher nicht als sicher festgestellt zu betrachten.

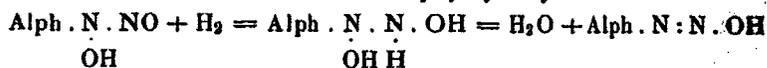
In letzter Zeit habe ich jedoch eine neue Bildungsweise der Isodiazohydrate beobachtet von so eindeutiger Art, dass ausser der obigen Hydratformel nun in der That keine andre mehr in Frage kommen kann. Sie entstehen durch Wechselwirkung zwischen Nitrosokörpern und Hydroxylamin:



Dadurch sind sie einwurfsfrei als Oxime der Nitrosoverbindungen <sup>2)</sup> charakterisirt. Wichtig erscheint mir, dass normale Diazohydrate bei dieser Reaction auch nicht spurenweis entstehen — eine Thatsache, die auf Grund meiner Ansichten über die Natur der Diazo- und Isodiazoverbindungen vorauszusehen war.

Bisherige (noch weiter fortzusetzende) Versuche, dieselbe Reaction auch zur Feststellung der Natur der Diazoester zu verwerthen, scheiterten leider daran, dass Nitrobenzol auf  $\alpha$ -Methylhydroxylamin  $\text{NH}_2 \cdot \text{OCH}_3$  nicht merkbar einwirkte.

Eine weitere, ebenfalls kürzlich beobachtete Bildungsweise der Isodiazohydrate (über welche später eingehender berichtet werden soll) ist theoretisch von geringerer Bedeutung; dieselben entstehen auch bei der Reduction nitrosirter Alphyhydroxylamine:



wobei in Folge zu weit gehender Reduction gleichzeitig aromatische Hydrazine erzeugt werden.

*Ueberführung von Nitrosobenzol in Isodiazobenzol,*



Salzsaures Hydroxylamin wirkt auf Nitrosobenzol und einige andere daraufhin untersuchte Nitrosokörper nicht momentan ein;

<sup>1)</sup> vergl. diese Berichte 28, 444 und 826.

<sup>2)</sup> Die Oximierung anderer Nitrosokörper soll später versucht werden.

Zusatz eines Alkalis aber, welches das Hydroxylamin in Freiheit setzt, führt die in der Ueberschrift bezeichnete Reaction augenblicklich herbei.

Da Isodiazobenzol ein als solches kaum isolirbarer Körper ist, so wurde der Reaktionsmischung, um seiner habhaft zu werden, von vornherein eine Menge Naphtol hinzugefügt, zu dem Zweck, das zersetzliche Diazohydrat sofort in die beständige Form eines Azofarbstoffs überzuführen. Man verfuhr z. B. folgendermaassen:

0.5 g Nitrosobenzol wurden mit 0.7 g  $\alpha$ -Naphtol in 30—35 g Alkohol gelöst, auf etwa  $+ 8^{\circ}$  abgekühlt und mit einer gekühlten Lösung von Hydroxylamin vermischt, welche aus 0.4 g Chlorhydrat, gelöst in 10 g Wasser, und 0.25 g trockenem Natriumcarbonat, ebenfalls in 10 g Wasser gelöst, hergestellt worden war. Die grüne Farbe der Nitrosobenzollösung schlägt im Verlauf weniger Augenblicke durch Braun in Roth um und auf Zusatz von Eiswasser scheidet sich der Azofarbstoff in voluminösen, mit schwarzen Klümpchen durchsetzten, rothbraunen Flocken ab. Nachdem der stechende Nitrosobenzolgeruch nahezu verschwunden war (nach etwa 15 Minuten), wurde der Farbstoff abgesaugt und zwei Mal aus Benzol umkrystallisirt; er erschien dann in dunkel violettbraunen, cantharidenglänzenden Blättchen vom constanten Schmelzp.  $205-206^{\circ}$  — in jeder Beziehung identisch mit einem vergleichshalber aus Diazobenzolchlorid und  $\alpha$ -Naphtol dargestellten Präparat von Phenylazo- $\alpha$ -naphtol,  $C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.OH$ . Die Ausbeute an Rohproduct betrug ca. 70 pCt. der Theorie.

Die Oximirung des Nitrosobenzols vollzieht sich mit solcher Präcision, dass sie recht wohl für Vorlesungszwecke verwendet werden kann: man versetzt eine alkoholische Nitrosobenzollösung mit  $\alpha$ -Naphtol und wässrigem Hydroxylaminchlorhydrat und fügt alsdann tropfenweis verdünnte Sodalösung zu; der Farbumschlag tritt sofort und die Ausscheidung reichlicher Mengen des rothen Azofarbstoffs auf Zusatz von Wasser ein. Das Experiment beansprucht nicht länger als eine Minute.

Das Resultat dieses Versuchs ist indess nicht eindeutig, denn das Oximirungsproduct des Nitrosobenzols könnte ja auch normales Diazobenzol sein, welches mit Naphtol ohne Zweifel denselben Azofarbstoff liefert wie sein Isomeres. Die Synthese wurde daher unter den folgenden Bedingungen wiederholt, welche eine sichere Gewähr leisten, dass Isodiazobenzol das primäre Einwirkungsproduct ist und welche zugleich zeigen, dass die Entstehung normalen Diazobenzols bei dieser Reaction überhaupt nicht beobachtet werden kann:

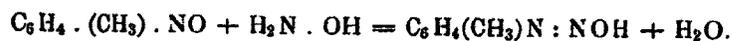
2.4 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in 10 g Wasser, wurden mit einer Lösung von 6 g Kali in 20 g Wasser unter Zusatz von 30 g Eis vermischt und tropfenweis mit einer eiskalten Lösung von 3 g Nitrosobenzol in 75 g Alkohol versetzt; die Temperatur wurde auf

+ 2—3° gehalten. In der Flüssigkeit trat hell rothbraune Trübung und schwache Schaumbildung ein. Nachdem der Nitrosobenzolgeruch der bei 0° sich selbst überlassenen Lösung innerhalb einer Viertelstunde fast ganz verschwunden war, wurde die Flüssigkeit häufig (5mal) ausgeäthert, durch einen Luftstrom von aufgenommenem Aether befreit und mit 1 g in etwas Lauge gelöstem  $\beta$ -Naphtol versetzt. Es trat nicht die geringste Farbstoffbildung ein — ein Beweis für das Nichtvorhandensein normalen Diazosalzes<sup>1)</sup>. Darauf wurde die Lösung unter Zusatz von Eisstückchen mit Essigsäure angesäuert, eine viertel Stunde stehen gelassen und dann wieder alkalisirt. Auf diese Weise war die Isomerisation des Iso- in das normale Diazobenzol vollzogen, wie man an den rothen Farbstofflocken erkennen konnte, welche in der alkalischen Flüssigkeit suspendirt waren. Nach zweimaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol bildeten sie hellrothe, intensiv glänzende Nadeln vom constanten Schmp. 132—133°, völlig identisch mit dem auf üblichen Wege zur Controle hergestellten Phenylazo- $\beta$ -naphtol.

Ein gleiches Resultat ergaben andere Versuche, bei welchen die Temperatur — 9 bis — 14° nicht überstieg; nur ist die Farbstoffausbeute in diesem Fall geringer, da das Nitrosobenzol sich theilweis ausscheidet und dadurch der Reaction entzogen wird.

Obwohl die innegehaltenen Versuchsbedingungen die Annahme ausschliessen, dass das Isodiazobenzol durch die umlagernde Wirkung des Alkalis aus primär entstandenem Normaldiazobenzol erzeugt worden sei, habe ich dennoch eine Lösung von reinem Diazobenzolnitrat unter gleichen Temperatur-, Zeit- und Concentrationsverhältnissen der Wirkung des Alkalis ausgesetzt und mich überzeugt, dass dieselbe dabei nicht in irgendwie erkennbarer Weise isomerisirt wurde<sup>2)</sup>.

*Ueberführung von p-Nitrosotoluol in p-Isodiazotoluol,*



1 g p-Nitrosotoluol und 1.3 g  $\beta$ -Naphtol wurden in 25 g Alkohol gelöst, mit 0.7 g Hydroxylaminchlorhydrat in 10 g Wasser vermischt, auf + 5° abgekühlt und tropfenweis mit einer eiskalten Lösung von

<sup>1)</sup> Der Flüssigkeit wurden auch sofort nach dem Zusatz des Nitrosobenzols Proben entnommen und mittels  $\alpha$ -Naphtol,  $\beta$ -Naphtol und R-Salz geprüft; es war niemals normales, stets aber Isodiazobenzol nachweisbar.

<sup>2)</sup> Der Sicherheit halber wurde ferner alkoholisches Nitrosobenzol zu einer mit  $\beta$ -Naphtol versetzten alkalischen Hydroxylaminlösung hinzugegeben; es entstand kein Phenylazo- $\beta$ -naphtol. Dasselbe schied sich aber ab, nachdem die (zuvor wiederholt ausgeätherte) Flüssigkeit angesäuert und dann wieder alkalisirt worden war. (Nitrosobenzol giebt mit alkalischem  $\alpha$ -Naphtol an sich eine Rothfärbung.)

0.45 g Natriumcarbonat in 15 g Wasser versetzt. Die Reactionserscheinungen entsprechen den oben beschriebenen; der Farbstoff scheidet sich in diesem Fall in glänzenden, zarten Nadelchen ab, welche nach einmaliger Krystallisation sämtliche Eigenschaften des vergleichshalber dargestellten *p*-Tolylazo- $\beta$ -naphthols  $C_6H_4(OH_2) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6(OH)$  zeigen: purpurrothe, prachtvoll grün schimmernde Nadeln vom Schmelzp.  $135^\circ$  <sup>1)</sup>).

Für die

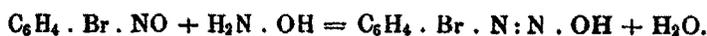
Darstellung des *p*-Tolylhydroxylamins,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH(OH)$ , wurde folgende Vorschrift benützt:

78 g *p*-Nitrotoluol, gelöst in 210 ccm kochendem Alkohol, werden mit 7.5 g trockenem Chlorcalcium und 120 g Wasser vermischt, zum Sieden erhitzt und ohne äussere Wärmezufuhr mit 100 g Zinkstaub (in Portionen von 3—4 g) innerhalb einer halben Stunde versetzt; zur Beendigung der sich von selbst unter lebhafter Gassentwicklung fortplanzenden Reaction wird — nachdem aller Zinkstaub eingetragen ist — noch 10 Minuten gekocht. Die weitere Aufarbeitung ist die gleiche wie beim Phenylhydroxylamin. Ausbeute: 35 g. Die Analyse und Eigenschaften des Tolylhydroxylamins sind schon früher <sup>2)</sup> angegeben. Um dasselbe in

*p*-Nitrosotoluol <sup>2)</sup>  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO$

überzuführen, wird es (nach den beim Nitrosobenzol benutzten Methoden) in der Kälte mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder (weniger gut) mit Eisenchlorid behandelt. Die Reinigung erfolgt wie beim Nitrosobenzol durch Dampfdestillation.

*Ueberführung von p-Bromnitrosobenzol in Iso-p-bromdiazobenzol,*



Als Ausgangspunkt wird *p*-Bromnitrosobenzol benutzt, welches mit Zinkstaub unter geeigneten Bedingungen zu

*p*-Bromphenylhydroxylamin,  $Br \cdot C_6H_4 \cdot NH(OH)$ ,

reducirt werden kann <sup>3)</sup>. Letzteres bildet silberweisse, perlmutterglänzende, naphthalinähnliche Blätter vom Schmelzpunkt  $91-92^\circ$ , leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und heissem Wasser, sehr viel schwerer in kaltem, fast unlöslich in Petroläther. Es zeigt das starke Reductionsvermögen der aromatischen Hydroxylaminderivate.

<sup>1)</sup> Bei langsamem Erhitzen:  $133^\circ$ .    <sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 245.

<sup>3)</sup> Näheres wird später mitgetheilt werden. Bei der Reduction entsteht zugleich in beträchtlicher Menge ein in orangegelben, atlasglänzenden, in Alkohol schwerlöslichen Blättern krystallisirender Körper vom Schmp.  $201^\circ$  bis  $202^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_6H_4Br \cdot NHOH$ .

Procente: N 7.45.

Gef. » » 7.74.

Salpetrige Säure erzeugt das aus erkaltendem Petroläther in seidenglänzenden Nadelchen vom Schmp.  $87^\circ$  krystallisierende Bromphenyl-

$Br \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot OH$   
hydroxylaminnitrosamin  
NO

Versetzt man die wässrig-alkoholische Bromphenylhydroxylamin-Lösung unter Eiskühlung mit Eisenchlorid, so lange noch eine Fällung entsteht, so erhält man

*p*-Bromnitrosobenzol<sup>1)</sup>  $Br \cdot C_6H_4 \cdot NO$ ,

welches durch Dampfdestillation leicht zu reinigen ist. Es krystallisiert in glänzenden, meist zu Büscheln gruppirten, farblosen Nadeln vom Schmp.<sup>2)</sup>  $92-92.5^\circ$ , welche in gelöstem und geschmolzenem Zustand grasgrün sind und den stechenden Geruch und die Dampflichkeit der früher beschriebenen Nitrosokörper besitzen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4Br \cdot NO$ .

Procente: N 7.53.

Gef. » » 8.14.

Es löst sich mässig in Aether, leicht in Benzol, sehr leicht in Chloroform, schwer in Petroläther, leicht in siedendem Ligroin (Sdp.  $100-110^\circ$ ) und heissem Alkohol, scheidet sich aber beim Erkalten letzterer Solventien nur schwierig wieder aus. Geringe Mengen von Wasser bringen es aus alkoholischer Lösung sofort zur Abscheidung.

0.5 g dieses Körpers wurden zusammen mit 0.4 g  $\beta$ -Naphthol in 40 g Alkohol gelöst, mit 0.2 g Hydroxylaminchlorhydrat in 5 g Wasser vermischt und langsam mit einer Lösung von 0.15 g Natriumcarbonat in 5 g Wasser versetzt. Der unter den oben beschriebenen Reactionserscheinungen ausfallende Farbstoff bildete nach zweimaliger Krystallisation aus heissem Amylalkohol prachtvoll scharlachrothe, glänzende, verfilzte Nadeln vom constanten Schmelzp.  $172-173^\circ$ , deren Eigenschaften völlig übereinstimmten mit denjenigen eines aus *p*-Bromdiazobenzol und  $\beta$ -Naphthol hergestellten Vergleichspräparats von *p*-Bromphenylazo- $\beta$ -naphthol. Zincke und Bindewald<sup>3)</sup> haben den Schmelzpunkt dieses Körpers etwas zu niedrig ( $167-168^\circ$ ) angegeben.

Hrn. Karl Blaskopf danke ich herzlich für seine eifrige und erfolgreiche Unterstützung.

Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

<sup>1)</sup> Siehe Note 3 auf S. 1221.

<sup>2)</sup> Sie sintern bereits bei  $91-92^\circ$ .

<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 3032.

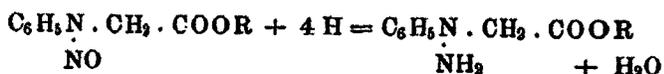
240. C. D. Harries: »Ueber  $\alpha$ -Phenylhydrazinoessigester und dessen Verwandlung in Triazin-derivate«.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

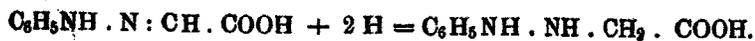
(Eingegangen am 16. Mai.)

Reissert<sup>1)</sup> und W. Kayser haben durch Einwirkung von Chloressigester auf Phenylhydrazin eine Substanz erhalten, die sie für den  $\alpha$ . Phenylhydrazinoessigester ansprachen. Zur Darstellung grösserer Mengen von diesem Körper liess sich die Methode nicht verwenden, es musste deshalb eine andere eingeschlagen werden. Als der nächste Weg erschien die Reduction des Nitrosophenylglycins. Hierüber finden sich in der Literatur schon Angaben und zwar berichtet O. Jolles<sup>2)</sup> in einer vorläufigen Mittheilung des Hrn. E. Lipmann, dass die durch Reduction des Nitrosophenylglycins entstehende Verbindung identisch sei mit der von E. Fischer<sup>3)</sup> und Elbers<sup>4)</sup> durch Reduction des Phenylhydrazons der Glyoxylsäure gewonnenen symmetrischen Phenylhydrazinoessigsäure. Später hat Reissert selbst<sup>5)</sup> über die Reduction der Nitrosamine von Anilidofettsäuren Mittheilungen angekündigt, ohne dieselben erfolgen zu lassen.

Das Nitrosophenylglycin lässt sich zwar reduciren, die Phenylhydrazinoessigsäure kann aber aus den Reductionsproducten nur mühsam isolirt werden, sehr bequem gelingt dies dagegen bei ihrem Aethylester, indem man vom Nitrosophenylglycinester ausgeht. Dabei hat sich herausgestellt, dass die aus diesem Phenylhydrazinoester durch Verseifung gewonnene asym. Phenylhydrazinoessigsäure ganz verschieden von der durch Reduction des Phenylhydrazons der Glyoxylsäure entstehenden Säure ist, wie sich nach unserer heutigen Auffassung der Constitution einerseits der Nitrosamine, andererseits der Phenylhydrazone nicht anders erwarten liess.



und



Weiterhin ist aber auch die von Reissert und W. Kayser aus Chloressigester und Phenylhydrazin erhaltene Substanz nicht identisch mit der meinigen. Hr. Reissert hat deshalb seine damalige Untersuchung wieder aufgenommen und wird in der folgenden Abhandlung über die Ergebnisse derselben berichten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1519.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 2371.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 577.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 227, 352.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 25, 2701.

## Experimenteller Theil.

Nitrosophenylglycinäthylester,  $C_6H_5N(NO).CH_2.COOC_2H_5$ .  
250 g Glycinester, nach der Methode von Meyer <sup>1)</sup> dargestellt und ein Mal aus 500 ccm warmem Alkohol umkrystallisirt, werden in 500 ccm Alkohol gelöst, 500 ccm 20 proc. Salzsäure zugegeben und darauf unter Kühlung mit 97 g Natriumnitrit versetzt. Der Nitrosokörper scheidet sich auf Zusatz von Wasser als dickflüssiges, gelbrothes Oel ab, welches nicht löslich in Wasser und Alkalien ist und durch Aether getrennt werden kann. Es zeigt die Liebermann'sche Reaction stark an.

Ausbeute etwa 280 g.

Analyse des im Vacuum getrockneten Oeles. Ber. für  $C_{10}H_{13}N_2O_3$ .

Procente: N 13.33.

Gef. » » 13.46.

*α*-Phenylhydrazinoessigester,  $C_6H_5N(NH_2).CH_2.COOC_2H_5$ .  
280 g Nitrosoverbindung werden in 1500 ccm Alkohol gelöst und mit 1200 g Zinkstaub und 1300 ccm 50 proc. Essigsäure genau nach der Fischer'schen Vorschrift <sup>2)</sup> reducirt. Die vom Zinkstaub abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Aether versetzt und alsdann mit verdünntem Natriumcarbonat neutralisirt, wodurch sich die ätherische Lösung des Hydrazins oben abscheidet. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein hellgelbes Oel, 175 g, welches mit 210 g 15 proc. Salzsäure unter guter Kühlung möglichst schnell verrührt wird, worauf die ganze Masse erstarrt. Der Krystallbrei wird von der sauren Lauge abgepresst, gut getrocknet, Ausbeute 170 g, und aus 500 ccm heissem Wasser umkrystallisirt.

Wie man bereits öfter beobachtet hat, wird bei der Reduction der Nitrosamine mit Zinkstaub und Essigsäure ein Theil der secundären Base unter Abspaltung der Nitrosogruppe regenerirt. Dies ist auch hier der Fall, denn aus der ersten vom Chlorhydrat des Hydrazinoester abgepressten Lauge kann durch Neutralisiren mit Natriumcarbonat eine Portion des regenerirten Phenylglycinester in festem Zustande wiedergewonnen werden, 15 g.

Der salzsaure *α*-Phenylhydrazinoessigester krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in langen, weissen Spiessen vom Schmp. 195—196° unter Zersetzung, ist schwer in Alkohol, Wasser, nicht in Aether, etwas leichter in wässrigem Alkohol löslich.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

Ber. für  $C_6H_5N(NH_2.HCl)CH_2.COOC_2H_5$ .

Procente: N 12.12, C 52.06, H 6.50.

Gef. » » 12.30, » 52.14, » 6.52.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 1157.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 190, 162.

Die Base wird aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes durch vorsichtige Neutralisation mit verdünntem wässrigem Natriumcarbonat als wenig gefärbtes Oel in Freiheit gesetzt. Das Oel destillirt bei 7 mm Druck bei 157—161°. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin leicht, in Wasser nicht löslich. Die Analysen des Oeles zeigen stets einen über 1/2 pCt. zu hohen Stickstoffgehalt und demgemäss niedrigeren Kohlenstoffgehalt an, was darauf schliessen lässt, dass eine gewisse Quantität des Esters verseift worden ist und dem Oel in Form einer in Alkali schwer löslichen betainartigen Substanz beigemengt ist. Die Verbindung ist zweifellos von dem von Reissert und Kayser dargestellten Hydrazinoester vom Schmp. 127° verschieden, denn sie ist eine starke Base, ausgezeichnet dadurch, dass sie mit den Mineralsäuren schön charakterisirte, schwer lösliche Salze bildet. Sie reducirt verdünnte Fehling'sche Lösung beim mässigen Erwärmen, Platinchlorid und Silbernitrat sofort in der Kälte.

Das salpetersaure Salz  $C_6H_5N(NH_2) \cdot HNO_3 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$  wird erhalten durch Uebergiessen der Base mit verdünnter Salpetersäure und krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in schönen weissen Nadeln vom Schmp. 143—144°, welche denjenigen des salzsauren Salzes in allen Eigenschaften ähneln. Die Zahlen der Analyse stimmen nicht ganz genau mit den von der Theorie verlangten überein, welcher Umstand vielleicht in der Schwierigkeit, die Substanz zu analysiren, seine Erklärung findet.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ber. für  $C_{10}H_{15}N_3O_5$ .

Procente: N 16.14, C 46.65, H 5.83.

Gef. » » 16.90, 16.80, » 47.52, 47.50, » 6.84, 7.04.

Das schwefelsaure Salz ist ebenfalls schwer in Alkohol und Wasser löslich und krystallisirt in schönen blättrig-kugeligen Aggregaten.

*as*-Phenylhydrazinoessigsäure,  $C_6H_5N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$ .

7 g des Esters werden mit einer Lösung von 0.8 g Natrium in 100 ccm 80procentigem Alkohol heiss übergossen und dann einige Zeit unter Schütteln auf dem Wasserbade digerirt. Nach kurzer Zeit krystallisirt das Natriumsalz und wird mit absolutem Aether vollständig ausgefällt. Ausbeute 6.6 g der Theorie entsprechend. Dasselbe ist nicht hygroskopisch, sehr beständig, in Alkohol sehr schwer, in Wasser leicht löslich, seine wässrige Lösung reagirt alkalisch.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

Ber. für  $C_6H_5N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COONa$ .

Procente: Na 12.23.

Gef. » » 12.31.

Neutralisirt man die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter Essigsäure genau, so wird sogleich ein hellgelber Krystall-

brei der freien Hydrazinosäure abgeschieden. 5.0 g Ausbeute. Die Säure ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Aether, Benzol, Xylol, Chloroform kaum löslich, durch heisses Wasser wird sie anscheinend zersetzt. Am besten eignet sich zum Umkrystallisiren heisser absoluter Alkohol, von dem die Substanz sehr schwer aufgenommen wird. Aus demselben krystallisirt sie in glänzenden weissen 6seitigen Täfelchen, die sich beim längeren Aufbewahren braun färben. Die Säure schmilzt bei 167° ohne vorherige Bräunung unter starkem Aufschäumen, mithin liegt der Schmelzpunkt um 37° höher als wie Reissert und Kayser angegeben haben, bei 125° Bräunung, Schmp. 130–131°, und um 9 Grade höher als der der Elbers'schen symmetrischen Säure, Schmp. 158°.

Die Analyse eines nur einmal umkrystallisirten Präparates lieferte sofort stimmende Werthe:

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz. Ber. für  $C_8H_{10}N_2O_2$ .

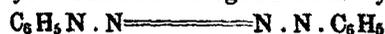
Procente: C 57.83, H 6.02, N 16.87.

Gef. » » 57.51, » 6.07, » 16.99.

Die Hydrazinosäure unterscheidet sich von ihrem Aethylester dadurch, dass sie mit Mineralsäuren sehr lösliche, wenig charakteristische Salze liefert, am ehesten ist noch das Chlorhydrat in langen Nadeln durch langsames Verdunsten der salzsauren Lösung zu erhalten, in verdünnter Salpetersäure löst sie sich leicht unter Rothfärbung, Fehling'sche Lösung reducirt sie schon bei ganz gelindem Erwärmen, indem sie sich vollständig zersetzt.

Oxydation des *as*-Phenylhydrazinoessigester.

Diphenyltetrazondiessigsäurediäthylester,



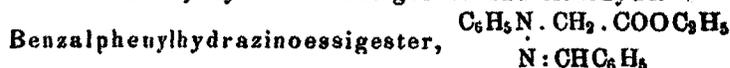
Der Hydrazinoester wird in der 10fachen Menge Chloroform gelöst und hierin unter sorgfältiger Kühlung gelbes Quecksilberoxyd eingetragen, bis es nicht mehr verändert wird. Das Filtrat wird verdunstet und der dunkelrothe Rückstand kalt mit absolutem Alkohol angerührt, wobei sich ein Brei von feinen Krystallnadelchen abscheidet. In heissem Alkohol löslich, Schmelzpunkt 117°. Wird durch rauchende Salzsäure sofort unter Gasentwicklung zerstört. Reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz. Ber. für  $C_{20}H_{24}N_4O_4$ .

Procente: N 14.52.

Gef. » » 14.61.

*as*-Phenylhydrazinoessigester und Aldehyde.



Entsteht quantitativ beim Zusammengeben molecularer Mengen des Hydrazins und Benzaldehyd. In Alkohol, Aether leicht löslich

und krystallisirt daraus in weissen sechskantigen Tafeln. Schmelzpunkt 73—74°, fängt aber schon bei 70° zu sintern an.

Analyse der im Vacuumexsiccator getrockn. Subst. Ber. für  $C_{17}H_{18}N_2O_2$ .

Procente: N 9.92.

Gef. » » 10.13.

*as*-Phenylhydrazinoessigester und Phenylsenföf.

Der Körper  $C_6H_5N \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$   
 $HN \cdot CS \cdot NHC_6H_5$  bildet sich fast quantitativ

beim Zusammenbringen molecularer Mengen des Esters mit Phenylsenföf.

Er ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich und krystallisirt aus Amylalkohol in kurzen derben Prismen vom Schmp. 155—156°. Beim Kochen mit gelbem Quecksilberoxyd in amyalkoholischer Lösung tritt Entschweflung ein. Es gelang mir nicht, aus dieser Verbindung durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure oder durch Ueberschmelzen die Elemente des Alkohols abzuspalten und auf diese Weise ein Triazin zu erhalten.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz. Ber. für  $C_{17}H_{18}N_2O_2S$ .

Procente: N 12.76.

Gef. » » 12.68.

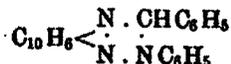
Die Acidylderivate wie Acetyl- und Benzoylkörper sind von den bisher beschriebenen Verbindungen durch ihre grössere Löslichkeit in Alkohol, Aether, Benzol unterschieden und nicht näher untersucht worden.

Ueberführung des *as*-Phenylhydrazinoessigesters in Phenyltriazinderivate.

Isomere Phentriazine und deren Derivate von der Structur



sind in grösserer Zahl von A. Hempel<sup>1)</sup>, Aug. Bischler<sup>2)</sup>, Max Busch<sup>3)</sup> beschrieben worden. Hierher gehören auch die von E. Bamberger<sup>4)</sup> aus Formazylverbindungen und von H. Goldschmidt<sup>5)</sup> und von Meldola<sup>6)</sup> durch Condensation von Benzaldehyd mit Ortho-amidoazokörpern gewonnenen Substanzen. Letztere haben die Formel:



<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 41, 161.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 2806.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 445. (Hier findet sich auch der nähere Literaturnachweis).

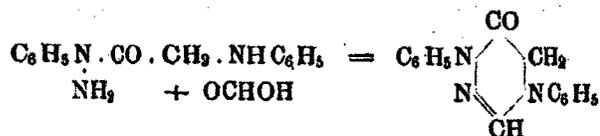
<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 3206 u. 3540.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 23, 507.

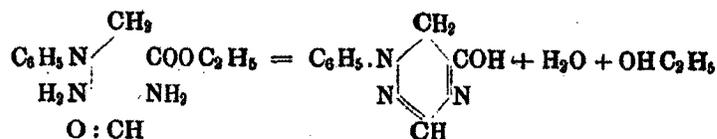
<sup>6)</sup> Diese Berichte 23, Ref. 501.

Dagegen ist bisher nur über ein Derivat des Phenyltriazins unter dem Namen Diphenyltetrahydroacitriazin von Widman<sup>1)</sup> berichtet worden.

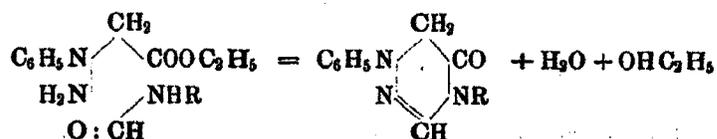
Er stellte dasselbe durch Kochen des  $\alpha$ -Phenylglycinyphenylhydrazids mit krystallisirter Ameisensäure dar:



In dieselbe Kategorie gehören diejenigen Triazine, welche aus dem  $\alpha$ -Phenylhydrazinoessigester durch Condensation mit Formaminen unter Druck entstehen. So condensirt sich der Ester mit Formamid meines Erachtens nach folgender Reaction zum Phenyl-dihydrooxytriazin:



Ist diese Interpretation richtig, dann haben die mit den substituirten Formaminen dargestellten Verbindungen folgende Constitution:

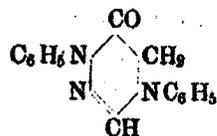


Erstere Substanz besitzt Säurecharakter, während die letzteren Alkalien gegenüber indifferent sind; deshalb lege ich dem Phenyl-dihydrooxytriazin die Phenolformel bei.

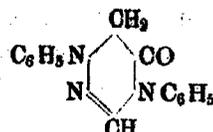
Die Leichtigkeit der Bildungsweise mag ihren Grund in der Doppelnatur der Formamine haben, welche einerseits mit dem Carbonylsauerstoff als Aldehyde, andererseits mit der Amidogruppe als Amine zu reagiren vermögen. Dadurch nun, dass gleichzeitig die Aldehyd- auf die Hydrazingruppe unter Wasseraustritt, und die Amin- auf die Essigestergruppe unter Amidbildung einwirkt, vollzieht sich der Ringschluss. So erklärt es sich, dass es nicht gelang, den Ester mit Acetamid oder Benzamid zu der isomeren Reihe von Triazinen zu combiniren.

Das von mir nach dieser Methode gewonnene Diphenyltetrahydroketotriazin ist isomer mit dem Widman'schen Triazin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2616.

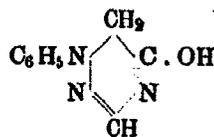


Widman, Schmp. 173—174°.



Schmp. 204—205°.

Phenyldihydrooxytriazin,



Erhitzt man moleculare Mengen des Hydrazinoesters und Formamid im Einschlassrohr 4 Stunden auf 130°, so ist nach dem Erkalten die Masse schön krystallinisch erstarrt. Ausbeute 20 pCt. vom angewendeten Ester. Die Substanz ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Amylalkohol analysenrein. Zersetzungspunkt 203—204° unter vorheriger Braunfärbung. Sie krystallisirt in grossen, gelblich-grün glänzenden Blättern, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind und Fehling'sche Lösung nicht verändern. Die Verbindung wird von Alkalien in der Kälte sofort aufgenommen und von verdünnten Säuren wieder ausgeschieden. Ein Nitrosokörper, welcher die Liebermann'sche Reaction anzeigt, wurde nicht beobachtet. Durch concentrirte Salpetersäure wird die Substanz braunroth gelöst und giebt dann beim Uebersättigen mit Alkali eine tief rothe Färbung.

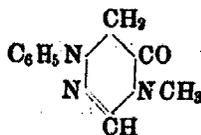
Analyse der bei 110° getrockneten Substanz: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ .

Procente: C 61.71, H 5.14, N 24.00.

Gef. » » 61.89, » 5.44, » 23.97.

Das Phenyldihydrooxytriazin ist wenig beständig, es zersetzt sich beim Schmelzen oder beim längeren Kochen mit Kalilauge; hieraus erklärt es sich, dass die Versuche, dasselbe zum Phenyltriazin zu reduciren, scheiterten.

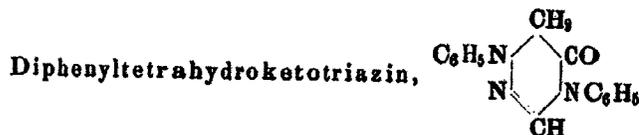
Phenylmethyltetrahydroketotriazin,



Dasselbe bildet sich sowohl bei der Methylierung des vorhergehenden Körpers, als auch durch Erhitzen von Methylformamid mit Phenylhydrazinoessigester. Zu dem Ende digerirt man das Phenyloxytriazin mit Jodmethyl und alkoholischer Kalilauge zwei Stunden bei Wasserbadtemperatur; hierbei zersetzt sich ein erheblicher Theil des Ausgangsmaterials unter Bildung von Methylamin. Allmählich scheiden sich Krystalle aus, welche aus Amylalkohol umkrystallisirt bei 179—180° ohne Zersetzung schmelzen. Glatter ist die andere

Methode. Man erhitzt moleculare Mengen des Hydrazinoesters und Methylformamid 4 Stunden im Einschlussrohr auf 135°. Das Triazin krystallisirt in schönen, weissen, glänzenden Blättern, welche sich durch Unlöslichkeit in Alkali und grössere Beständigkeit vom Phenyl-dihydrooxytriazin unterscheiden.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz: Ber. für  $C_{10}H_{11}N_3O$ .  
 Procente: C 63.54, H 5.82, N 22.22.  
 Gef. » » 64.14, » 6.21, » 21.92.



Die Einwirkung von Formanilid vollzieht sich nicht so glatt, wie diejenige von Formylmethylamin. Beim Erhitzen molecularer Mengen des Esters mit Formanilid und einem halben Volum Alkohol im Einschlussrohr auf 150—160° bildet sich ein Körper vom Schmp. 172 bis 173°. Derselbe ist aber kein einheitliches Product, sondern ein Gemisch von Phenyl-dihydrooxytriazin, welches in Folge einer secundären Zersetzung auftritt, und Diphenyltetrahydroketotriazin. Die beiden Verbindungen sind indessen leicht durch Kalilauge zu trennen, in der die letztere unlöslich ist. Dieselbe krystallisirt aus Amylalkohol in langen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 204—205° und ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Das Diphenyltetrahydroketotriazin zeigt mit dem isomeren, von Widman beschriebenen Triazin vom Schmelzpunkt 173—174° sehr ähnliche Eigenschaften.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz: Ber. für  $C_{15}H_{13}N_3O$ .  
 Procente: C 71.71, H 5.18, N 16.73.  
 Gef. » » 71.40, » 5.47, » 16.69.

#### 247. Arnold Reissert: Zur Reaction zwischen Phenylhydrazin und Chloressigäther.

[Aus dem I. Berliner chemischen Universitäts-Laboratorium.]

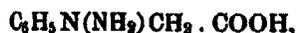
(Eingegangen am 16. Mai.)

Nachdem die HH. von Miller und Rhode<sup>1)</sup> nachgewiesen hatten, dass die von mir<sup>2)</sup> zuerst dargestellte  $\alpha$ -Phenylhydrazidopropionsäure bezw. deren Nitril und Amid als symmetrische Biderivate des Hydrazins aufzufassen seien, und das Gleiche sich auch für die Abkömmlinge der  $\alpha$ -Phenylhydrazidoisobuttersäure<sup>3)</sup> ergeben hatte,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2064.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 1451.

<sup>3)</sup> Eckstein, diese Berichte 25, 3319.

erschien es wünschenswerth, auch die von Kayser und mir<sup>1)</sup> studirte, aus Phenylhydrazin und Chloressigester erhaltene und von uns als asymmetrisch aufgefasste Phenylhydrazidoessigsäure nochmals darzustellen und genauer zu untersuchen. Diese Revision unserer Arbeit wurde zur Nothwendigkeit, nachdem die in der vorstehenden Abhandlung beschriebene, von der von uns erhaltenen gänzlich verschiedene Phenylhydrazidoessigsäure dargestellt worden war, und zwar auf einem Wege, der sie mit Sicherheit als die Säure von unsymmetrischer Structur:



kennzeichnet.

Wird die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloressigester in der früher (loc. cit.) angegebenen Weise bewirkt, so verläuft dieselbe sehr energisch, bei zu raschem Erhitzen der Componenten findet fast regelmässig eine äusserst heftige, fast explosionsartig verlaufende Reaction statt unter theilweiser Verkohlung der Masse. Man kann daher stets nur kleine Quantitäten in Arbeit nehmen und erhält dann Producte von den früher beschriebenen Eigenschaften, die jedoch noch nicht als einheitliche anzusehen sind. Der von Hrn. Kayser analysirte Ester erwies sich bei der Neudarstellung als Phenylhydrazinglyoxylsäureester, der, wie die Analysenzahlen zeigen, mit einer wasserstoffreicheren Substanz gemengt gewesen sein muss. Die daraus erhaltene Säure war, wie sich jetzt ergeben hat, die zuerst von Elbers<sup>2)</sup> dargestellte symmetrische Phenylhydrazidoessigsäure, deren Eigenschaften durch Beimengung einer gewissen Quantität von Phenylhydrazinglyoxylsäure derartig modificirt waren, dass sie nicht mehr als solche zu erkennen war und wegen ihrer Verschiedenheit von der Elbersschen Säure als asymmetrische Phenylhydrazidoessigsäure aufgefasst wurde.

Glatter und ruhiger als in der früher angegebenen Weise vollzieht sich die Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Chloressigester, wenn man, wie unten genauer beschrieben, in alkoholischer Lösung arbeitet. Die Reactionsproducte sind alsdann symmetrischer Phenylhydrazidoessigester, der sich jedoch nicht direct in reinem Zustande isoliren lässt, und eine kleine Menge Phenylhydrazinglyoxylsäureester, der sich während der Reaction durch spontane Oxydation des erstgenannten Esters gebildet hat. Ein kleiner Theil der angewandten Agentien bleibt unverändert.

Die Reaction wurde in folgender Weise ausgeführt: Je 24 g Chloressigsäureäthyläther werden mit 42 g Phenylhydrazin und 100 ccm Alkohol in einem Kolben am Rückflusskühler im Wasserbade eine Stunde lang gekocht. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1519.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 227, 354.

dem ausgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin abfiltrirt; die Menge desselben betrug 22 g, berechnet 28 g. Das Filtrat wird nach dem Verjagen des Alkohols im Wasserbade mit concentrirter Salzsäure unter Umrühren vorsichtig versetzt, wobei ein dicker gelber Brei entsteht. Wenn ein weiterer Zusatz von Salzsäure bleibende Rothfärbung bewirkt, wird mit Wasser verdünnt, worin sich das Salz leicht auflöst, und nach dem Durchschütteln von einem geringen halbfesten Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat wird 12 mal ausgeäthert und die Aetherlösung mit dem erwähnten Niederschlag vereinigt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine Krystallmasse, welche von einem öligen Product, wahrscheinlich Chloroessigester, durchtränkt ist. Man trocknet auf Thon, krystallisirt 1—2 mal aus wenig Benzol um und erhält so reinen

Phenylhydrazinglyoxylsäureäthylester,



Der Körper stellt kurze, rein weisse Nadeln dar, die bei  $129^\circ$  schmelzen. Er löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin und Wasser. Fehling'sche Lösung wird erst bei längerem Kochen in Folge einer Zersetzung des Esters reducirt. Der Ester ist schwach basisch, er löst sich in starken Säuren, diese Lösungen werden aber durch Wasserzusatz getrübt. Die Verbindung lässt sich daher aus schwach salzsauren Lösungen durch Aether, wengleich schwierig, extrahiren und kann auf diese Weise von den stärker basischen Producten der Reaction wenigstens grösstentheils getrennt werden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}N_2O_3$ .

Procente: C 62.50, H 6.25, N 14.58.

Gef. » » 62.14, » 6.32, » 14.40.

Der Phenylhydrazinglyoxylsäureester wird durch wässrige Natronlauge leicht verseift; die mit überschüssiger Salzsäure ausgefällte Säure bildet gelbe, sehr voluminöse Kryställchen, welche, wenn man von ganz reinem Ester ausgegangen ist, sofort analysenrein sind. Die Analyse ergab die für die

Phenylhydrazinglyoxylsäure,  $C_6H_5.NH.N:CH.CO_2H$   
berechneten Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_2O_3$ .

Procente: C 58.54, H 4.88, N 17.07.

Gef. » » 57.99, » 4.93, » 17.26.

Die einmal aus Wasser umkrystallisirte Säure bildete dicke Nadeln, aus Aethylacetat schoss sie in kleinen gelben Kryställchen vom Schmp.  $138^\circ$  an. Eine zum Vergleich durch Oxydation von symmetrischer Phenylhydrazidoessigsäure mit alkalischer Kupferlösung

dargestellte Probe von Phenylhydrazinglyoxylsäure verhielt sich in allen Stücken mit dieser Säure übereinstimmend.

Symmetrische Phenylhydrazidoessigsäure,



Die durch Aetherauscheidung von Phenylhydrazinglyoxylsäure-ester grösstentheils befreite, schwach saure Lösung scheidet auf Zusatz von Alkalicarbonatlösung ein gelbes Oel ab, welches aus symm. Phenylhydrazidoessigester, gemengt mit etwas Phenylhydrazin, besteht. Es wurde versucht, diese beiden Körper durch Destillation im luftverdünnten Raume zu trennen. Dabei ging nach einem aus Phenylhydrazin bestehenden Vorlauf die Hauptmenge bei 25–30 mm Druck zwischen 170–180° über, doch war das Destillat kein einheitlicher Körper, sondern bestand aus einem Gemenge von Phenylhydrazidoessigester und Phenylhydrazinglyoxylsäureester, was durch die Verseifung festgestellt werden konnte. Es scheint somit, dass der Phenylhydrazidoessigester bei dieser Operation einer theilweisen spontanen Oxydation anheimfällt.

Unter diesen Umständen musste auf die directe Reindarstellung des Esters aus dem Reactionsproducte verzichtet werden. Zur Gewinnung der symm. Phenylhydrazidoessigsäure verfährt man folgendermassen: Das von Alkohol befreite Reactionsproduct aus Phenylhydrazin und Chloressigester wird, ohne dass man den Phenylhydrazinglyoxylsäureester vorher entfernt, mit dem gleichen Volum starker Natronlauge im Wasserbade in einer Schale erwärmt; dabei tritt, namentlich beim Umrühren, schon bei wenig erhöhter Temperatur ein plötzliches Erstarren der ganzen Masse zu einem gelbrothen Brei ein. Man löst denselben in Wasser und extrahirt mit Aether, um das Phenylhydrazin zu entfernen. Die vom gelösten Aether befreite Lösung wird unter Vermeidung von Erwärmung mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag grösstentheils gelöst ist. Man filtrirt nun von geringen Mengen Phenylhydrazinglyoxylsäure ab und versetzt die hellgelbe Lösung mit Ammoniak, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt. Die symm. Phenylhydrazidoessigsäure wird so in zarten, kleinen, schwach gelblichen Kryställchen in einer Ausbeute von ca. 60 pCt. der Theorie gewonnen. Da die wasserfeuchten Krystalle sich beim Trocknen selbst im Vacuum verfärben, so werden sie, falls man sie nicht alsbald aus Alkohol umkrystallisiren will, zweckmässig sofort nach der Fällung mit Alkohol und Aether gewaschen, in welchen Mitteln sie schwer löslich sind, und darauf im Vacuum getrocknet.

Die aus Alkohol umkrystallisirte Säure bildete silberglänzende Blättchen, schmolz bei 157° und zeigte in allen Eigenschaften vollkommene Uebereinstimmung mit der von Elbers beschriebenen Substanz.

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

Procente: C 57.88, H 6.02, N 16.87.

Gef. » » 57.71, » 6.14, » 16.70.

Symm. Phenylhydrazidoessigsäureäthylester,  
 $C_6H_5NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ .

Diese bisher nicht beschriebene Verbindung wurde durch Esterificiren der Phenylhydrazidoessigsäure mit Salzsäure und Alkohol in Gestalt ihres salzsauren Salzes gewonnen. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt dasselbe als gelbe Krystallmasse zurück. Sie wird in möglichst wenig Alkohol gelöst und durch etwas Aether zur vollständigen Abscheidung gebracht. Durch nochmalige Wiederholung dieser Operation wird das Salz in schneeweissen Nadeln gewonnen, die sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, schwer in starker überschüssiger Salzsäure lösen und bei  $190-191^\circ$  schmelzen. Auch die Salze des Esters mit anderen Mineralsäuren sind mehr oder weniger leicht löslich. Wasser zersetzt die Salzlösungen nicht.

Zur Gewinnung des freien Esters wird die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumcarbonatlösung versetzt, das ausgechiedene Oel mit Aether aufgenommen, mit Calciumchlorid getrocknet und der Aether im Vacuum verdunstet. Der freie Ester bildet ein gelbes Oel, das in einer kräftig wirkenden Kältemischung erstarrt, jedoch beim Herausnehmen aus derselben fast momentan wieder schmilzt. Er reducirt beim Erwärmen Fehling'sche Lösung sehr energisch. Der Ester scheint ziemlich leicht unter Alkoholabspaltung zersetzt zu werden, worauf die bei der Analyse der freien Verbindung erhaltenen Zahlen hinweisen. Die Analyse des salzsauren Salzes ergab die folgenden Werthe:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2O_2, HCl$ .

Procente: C 52.06, H 6.51, Cl 15.40.

Gef. » » 51.37, » 6.46, » 15.38.

248. F. Markownikoff und M. Konovalow: Untersuchungen über die Isomeren des Hexanaphtens (Cyclohexan).

(Eingegangen am 17. Mai.)

In unserem Laboratorium werden schon seit längerer Zeit Untersuchungen über Kohlenwasserstoffe ausgeführt, welche auch Bestandtheile der kaukasischen Naphta ausmachen. Schon die ersten dabei erhaltenen Resultate forderten eine Erweiterung der Grenzen der im Anfange unternommenen Arbeit. Natürlicherweise mussten auch hydroaromatische Kohlenwasserstoffe und synthetische Polymethylene in den

Kreis der Untersuchungen gezogen werden. Die Neuheit des Gebietes liess uns aber jede Eile vermeiden: es musste mehr Acht auf die Ausarbeitung der Methoden und auf das Erlernen der Reactionen, welche zur Charakteristik der Körper dienen konnten, gegeben werden. Dies war auch die Ursache, weshalb ungeachtet des reichen gesammelten Materials die Resultate der Untersuchungen nur von Zeit zu Zeit in kurzer Form publicirt wurden.

Vor elf Jahren schon hat Einer von uns, in der ersten publicirten Arbeit über kaukasische Naphta, in Folge der Existenz der von ihm dargestellten Tetrylendicarbonsäure, folgende Meinung geäussert: »A priori on peut se figurer plusieurs noyaux de cette espèce, et il n' y a pas de raison, qui nous obligerait à considérer les naphènes comme ne formant qu' une série d'isomères (mit Hexamethylenring), comme le font les homologues de la benzine.«<sup>1)</sup>

Seitdem ist die Chemie durch einige solche Kohlenwasserstoffe bereichert worden, besonders durch die synthetischen Arbeiten von Perkin jun. Aber alle diese Körper waren wegen der Schwierigkeit ihrer Darstellung noch sehr wenig untersucht worden. In Folge der in den letzten Jahren theils von einem von uns<sup>2)</sup> ausgearbeiteten Synthesen liegt jetzt die Möglichkeit vor, leichter die Structur dieser Kohlenwasserstoffe aufzuklären. In dieser Aussicht ist von uns eine gemeinschaftliche Arbeit angefangen worden, deren Resultate wir durch das Erscheinen der Publication von N. Zilinsky unter dem Titel »Versuch einer Synthese von Naphtenen« uns genöthigt sahen, zu veröffentlichen.

In einer unlängst erschienenen Notiz über das Vorkommen des Hexanaphtens in kaukasischer Naphta<sup>3)</sup> wurde geäussert, dass es uns trotz mehrerer Versuche nicht gelungen ist, aus Naphta einen Kohlenwasserstoff  $C_6H_{12}$  mit dem Siedepunkt etwa  $70^{\circ}$  zu erhalten. Die neuen, von uns in letzter Zeit gemachten Versuche geben uns jetzt die Hoffnung, diesen Kohlenwasserstoff zu fassen und seine chemische Natur zu bestimmen. Wir benutzten dazu die von Einem von uns ausgearbeitete Nitrirungsmethode. Als Material für unsere Untersuchung diente die Portion von kaukasischer Naphta, welche nach sorgfältigem Fractioniren und Befreiung von aromatischen Kohlenwasserstoffen um etwa  $70^{\circ}$  siedete und das spec. Gewicht 0.710 bei  $15^{\circ}$  besass. Ein so hohes spec. Gewicht zeigte, dass sich hier ausser normalem Hexan noch ein cyklischer Kohlenwasserstoff befand.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6], 2, 482, Markownikoff et Oglobline.

<sup>2)</sup> Dérivés de l'heptaméthylène, Compt. rend. 110, 466 — 468; diese Berichte 23, 282 Ref. Untersuchungen über Suberon. Journ. für prakt. Chem. N. F. 49, 409.

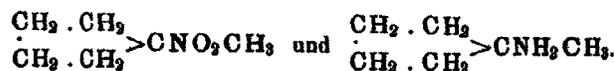
<sup>3)</sup> W. Markownikoff, diese Berichte 28, 577.

Nach den Angaben von Freer und Perkin <sup>1)</sup> ist das der Siedepunkt des Methylpentamethylens, und wir nahmen uns vor, diesen Kohlenwasserstoff in unserem Material zu suchen. Nach den Regelmäßigkeiten, welche Einer von uns in mehreren Fällen beim Nitriren beobachtet hat, sollte aus Methylpentamethylen vorwiegend ein tertiäres Nitroderivat entstehen. Unser Kohlenwasserstoff gab uns in der That ein Nitroproduct, wovon nur etwa ein Drittel sich in Aetzkali löste. In die Lösung mussten auch das primäre und das secundäre Nitrohexan übergehen, welche sich aus dem normalen Hexan bilden konnten, wenn sich das letztere in unserem Ausgangsmaterial befand.

Der Haupttheil des in Alkali unlöslichen Nitroproductes siedet, mit Dephlegmator fractionirt, bei 179 — 181° und gab bei der Analyse Zahlen, die der Formel  $C_6H_{11}NO_2$  entsprechen; nämlich: C 55.86, H 8.98 pCt., die Theorie fordert C 55.81, H 8.52 pCt. Der Körper besitzt bei  $D_{20}^0$  spec. Gew. 1.0011 und erstarrt nicht bei — 15°. Nach diesen physikalischen Eigenschaften unterscheidet sich der Körper scharf von dem tertiären Nitrodiisopropyl <sup>2)</sup>, welches hier als eine Beimischung gedacht werden kann.

Bei der Reduction entstand ein Amin, welches schon nach zweimaliger Destillation mit Dephlegmator einen constanten Sdp. 114° (Thermometer in Dampf) und das spec. Gew. bei  $D_{20}^0 = 0.8367$ , bei  $D_{20}^0 = 0.8197$  hat. Sein Chlorwasserstoffsalt krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln, die unter Zersetzung bei 228° schmelzen. Das Chloroplatinat ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und kann in schönen orangegelben und stark lichtbrechenden Octaëdern und Tetraëdern erhalten werden. Das bei 105° getrocknete Salz enthält Pt 31.84 pCt. Die Formel fordert 32 pCt. Das Chloroanrat krystallisirt in langen orangerothern feinen Nadeln.

Die vor etwa drei Jahren gemachten Versuche zeigten, dass der Kohlenwasserstoff sehr energisch von Chlor schon im Dunkeln angegriffen wird. Es entsteht dabei unter anderem ein Chlorid, das die Zusammensetzung  $C_6H_{11}Cl$  hat. Die Structurformel der von uns erhaltenen Verbindungen ist wahrscheinlich:



Die weitere Untersuchung verschiedener Derivate und des un-  
streitig reinen Kohlenwasserstoffes selbst wird uns Mittel geben, um  
zu entscheiden, ob wir hier wirklich mit Methylpentamethylen zu thun  
haben. Zu diesem Zwecke sind wir auch mit der Darstellung des  
synthetischen Methylpentamethylens aus  $\beta$ -Methyladipinsäure, sowie

<sup>1)</sup> Journ. of chem. Soc. 53, 214.

<sup>2)</sup> M. Konowalow, Journ. der russ. chem. Ges. 25, 499.

auch nach anderen Methoden, in möglichst grosser Menge beschäftigt, in der Aussicht dieselben Derivate zu erhalten.

Nach den bis jetzt von uns gemachten Erfahrungen giebt die Glutarsäure kein entsprechendes Keton  $C_4H_6O$ . Vielleicht wird die Reaction besser mit den Dimethyl- und Aethylglutarsäuren verlaufen und auf diese Weise kann man vielleicht zwei neue Isomere des Hexanaphtens erhalten. Es liegt aber vorläufig nicht in unserer Absicht, uns so tief in die Untersuchung dieser Art der Isomerie einzulassen, die synthetische Darstellung der Homologen des Hexanaphtens wird aber jedenfalls in Arbeit genommen werden.

Moskau. Chem. Universitätslaboratorium, 1/12. Mai 1895.

#### 249. A. Michaelis und W. Karsten: Ueber Sulfo-phosphazoverbindungen.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.)

(Eingegangen am 17. Mai.)

Die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf aromatische Amine ist zuerst von Schiff<sup>1)</sup>, dann von Chevrier<sup>2)</sup> untersucht, das so entstehende Anilid der Sulfo-phosphorsäure,  $PS(NHC_6H_5)_3$ , aber erst später von A. Knop<sup>3)</sup> im reinen Zustand erhalten worden. Rudert<sup>4)</sup> stellte die entsprechenden Verbindungen des *o*- und *p*-Toluidins dar.

Nachdem nun durch die Untersuchungen von Michaelis und Schulze<sup>5)</sup> gezeigt war, dass durch Erhitzen von Phosphoroxychlorid mit den salzsauren Salzen der aromatischen Amine Verbindungen entstehen, in denen entweder ein oder zwei Chloratome des Phosphoroxychlorids durch den einwerthigen Anilinrest  $NHC_6H_5$  ersetzt sind (*n*-Oxychlorphosphine) lag es nahe, auch die Einwirkung des Phosphorsulfochlorids auf die genannten Salze festzustellen.

Bei Ausführung dieser Untersuchung ergab sich, dass die Wirkung des Phosphorsulfochlorides eine ganz andere ist, als die des Oxychlorides und mehr mit der des Phosphortrichlorids übereinstimmt. Schwefelverbindungen, die denjenigen der *n*-Oxychlorphosphine entsprechen, liessen sich niemals erhalten, das Endproduct der Einwirkung war vielmehr stets eine Phosphazoverbindung, indem direct 2 Chloratome des Sulfochlorides durch den zweiwerthigen Rest  $R.N$ : ersetzt wurden, wenn  $R$  ein aromatisches Radical bedeutet. Ebenso wie nach den Untersuchungen von Michaelis und Schröter<sup>6)</sup> durch

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 101, 320.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Chem. 11, 539.

<sup>3)</sup> Inauguraldissertation Giessen 1888.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 565.

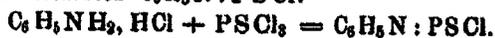
<sup>5)</sup> Diese Berichte 26, 2937; 27, 2572.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 26, 490.

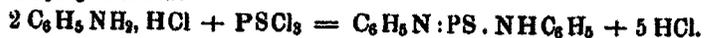
Einwirkung von Phosphortrichlorid<sup>1)</sup> auf salzsaures Anilin Phosphazobenzolchlorid entsteht:



bildet sich durch die Einwirkung des Phosphorsulfochlorids Sulfo-phosphazobenzolchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{P}\text{S}\text{Cl}$ :



Die Wirkungsweisen beider Körper entsprechen sich auch darin, dass zur Beendigung derselben ziemlich lange Zeit (mehrtägiges Erhitzen) nöthig ist. Dieses Verhalten des Phosphorsulfochlorids ist ein ganz allgemeines: ebenso wie mit salzsaurem Anilin liess sich die Reaction mit den salzsauren Salzen des *p*-Chloranilins, des *o*- und *p*-Toluidins und des Pseudocumidins ausführen, sie erfolgt hier zum Theil sogar rascher und glatter wie beim Anilin. Bei letzterem wird als Zwischenproduct Sulfo-phosphazobenzolanilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{P}\text{S}.\text{NHC}_6\text{H}_5$  erhalten:



Diese Verbindung geht aber bei längerem Erhitzen völlig in das Chlorid über.

Die Sulfo-phosphazochloride sind sehr gut charakterisirte, schön krystallisirende Körper; manche derselben lassen sich in völlig klaren, grossen, messbaren (meist monoklinen) Krystallen erhalten. Sie sind im Gegensatz zum Phosphazobenzolchlorid gegen Wasser, wässrige Alkalien und Säuren sehr beständig und die meisten derselben unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig. Das Chloratom ist in allen Fällen durch Alkoholreste, Phenolreste und durch solche der aromatischen Amine, sowie des Piperidins ziemlich leicht ersetzbar. Namentlich die so erhaltenen Alkylester zeichnen sich durch grosses Krystallisationsvermögen und grosse Beständigkeit aus.

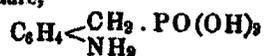
Eines der am leichtesten zu erhaltenden und am besten krystallisirenden Sulfo-phosphazochloride ist das des *o*-Toluidins. Wir vermutheten zuerst, dass in diesem ein durch den Rest  $:\text{P}\text{S}\text{Cl}$  geschlossener Ring



vorliege; der Zerfall der Verbindung beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Toluidin, Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Phosphor-

<sup>1)</sup> Bezüglich meiner in Heft 8 dieses Jahrgangs S. 1012 veröffentlichten Abhandlung über die Einwirkung anorganischer Chloride auf Piperidin und aliphatische Amine möchte ich noch bemerken, dass Phosphortrichlorid mit Piperidin eine feste, basische Verbindung bildet, die wahrscheinlich das *n*-Phosphin  $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_3\text{P}$  darstellt. Dasselbe zeichnet sich dadurch aus, dass es sich ebenso leicht wie ein aliphatisches (Kohlenstoff-) Phosphin z. B.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$  mit Jodmethyl verbindet. Ich bitte ferner auf S. 1013 Zeile 16 v. u. zu verbessern C 16.00 und H 14.00 in S 16.00 und N 14.00. Michaelis.

säure macht dies jedoch nicht wahrscheinlich, da bei der ringförmigen Verbindung eine Loslösung des Phosphors vom Kohlenstoff nicht anzunehmen ist, so dass sich statt Toluidin und Phosphorsäure eine Amidobenzylphosphinsäure,



hätte bilden müssen. Auch entsteht bei Anwendung von *p*-Toluidin ein ebenso beständiges Sulfophosphazochlorid, dessen Schmp. (170°) allerdings auffallend tiefer liegt als der der *o*-Verbindung (260°).

Das Phosphorsulfochlorid verhält sich gegen aromatische Amine also ebenso wie das Phosphortrichlorid asymmetrisch: zwei Chloratome sind leichter ersetzbar als das dritte. Molekulargewichtsbestimmungen unter Anwendung von einwandfreien Lösungsmitteln liessen sich mit den Chloriden oder ihren Estern nicht ausführen, da dieselben in vielen Flüssigkeiten wie z. B. Eisessig bei mässigen Temperaturen sehr schwer löslich sind. Es kommen daher auch Formeln wie z. B.



in Betracht.

Sulfophosphazobenzolchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{PSCl}$ .

30 g (1 Mol.) trocknes salzsaures Anilin wurden mit 80 g (2 Mol.) Phosphorsulfochlorid zuerst im Oelbad auf 130°, dann (nach 72 Stunden) im Sandbad 8 Tage lang am Rückflusskühler erhitzt. Der anfangs breiförmige Kolbeninhalt war nach 72 Stunden unter lebhafter Salzsäureentwicklung in eine hellgelbe klare Flüssigkeit übergegangen, die bei weiterem Kochen allmählich dunkler wurde. Nach acht-tägigem Kochen erstarrte diese beim Abkühlen krystallinisch. Der abgeschiedene feste Körper wurde nun von dem überschüssigen Phosphorsulfochlorid durch Absaugen befreit, mit Petroläther abgewaschen und aus heissem Benzol krystallisiert.

Die Analyse ergab, dass die Verbindung  $\frac{1}{2}$  Mol. Benzol enthielt, das beim Erhitzen auf etwa 110° entwich.

Analyse: Ber. für  $\frac{1}{2}$  Mol. Benzol . . . Procente: 16.60.

Gef. Gewichtsverlust bei 110° » 16.67, 16.3.

Die Analyse der benzolhaltigen Substanz ergab ferner:

Analyse: Ber. Procente: Cl 15.55, N 6.12.

Gef. » » 15.30, 15.50. » 5.80.

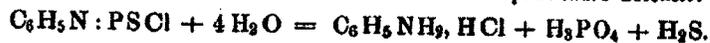
Die Analyse der benzolfreien, bei 110° getrockneten Verbindung lieferte folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NPSCl}$ .

Procente: S 16.89, P 16.36, C 37.99, H 2.64.

Gef. » » 16.60, » 16.50, » 37.67, » 2.85.

Das Sulfophosphazobenzolchlorid  $C_6H_5N:PSCl$  bildet aus Benzol krystallisirt grosse, farblose, wohlausgebildete Krystalle des monoklinen Systems (beobachtete Flächen: Basis, Orthopinakoid und Klinopinakoid). Sie schmelzen benzolfrei bei  $149^\circ$  und destilliren unter einem Druck von 80 mm bei  $280-290^\circ$  unter nur geringer Zersetzung. Das Chlorid ist durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet. Es wird von Wasser weder in der Kälte noch beim Kochen verändert und auch von wässrigen Alkalien und Säuren selbst beim Erhitzen nicht angegriffen. Erst wenn man es mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf  $150^\circ$  erhitzt, wird es zerstört, indem es in salzsaures Anilin, Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure zerfällt:

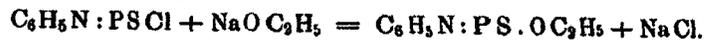


Nicht ganz so beständig ist das Chlorid, wenn es nicht oft genug umkrystallisirt und deshalb nicht ganz rein ist; es riecht dann an feuchter Luft deutlich nach Schwefelwasserstoff.

Das Sulfophosphazobenzolchlorid ist leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Es löst sich auch in heissem Eisessig, jedoch unter geringer Zersetzung, indem deutlich der Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar ist. Beim Erwärmen mit Phenol entweicht Salzsäure, indem wahrscheinlich der Phenolester entsteht.

Sulfophosphazobenzoläthylester,  $C_6H_5N:PS.OC_2H_5$ .

Diese Verbindung entsteht leicht durch Einwirkung von alkoholischem Natriumäthylat auf das Chlorid:



Da das Chlorid in Alkohol schwer löslich ist, so wurde dies (1 Mol.) zur Darstellung des Esters in Benzol gelöst und eine Lösung von 1 Mol. Natrium in absolutem Alkohol hinzugefügt. Schon in der Kälte begann unter Abscheidung von Chlornatrium die Veresterung, die durch Erhitzen am Rückflusskühler zu Ende geführt wurde. Zur Entfernung des Chlornatriums wurde dann mit Wasser versetzt und die überstehende Benzollösung mit Aether aufgenommen. Durch diesen schied sich schon ein Theil des Esters ab, da derselbe in Aether schwer löslich ist. Nach Entfernung des Wassers wurde dieser abgeschiedene Ester abfiltrirt und die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung verdunstet. Es hinterblieb eine weisse klebrige Masse, welche beim Behandeln mit Aether den Ester als weisses Pulver hinterliess, das aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt wurde.

Analyse: Ber. Procente: N 7.0.

Gef. » » 7.3.

Der Sulfophosphazobenzoläthylester bildet farblose Krystalle, die bei  $206^\circ$  schmelzen und ist sehr beständig. Er ist schwer löslich in Aether, leichter in Benzol und in Alkohol, unlöslich in Petroläther.

Sulfophosphazobenzolanilid,  $C_6H_5N:PS.NHC_6H_5$ .

Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf salzsaures Anilin als Zwischenproduct. 1 Mol. salzsaures Anilin wird mit 2 Mol. Phosphorsulfochlorid auf 130—140° zwei bis drei Tage lang erhitzt, nach welcher Zeit der Kolbeninhalt unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure in eine gelbe Flüssigkeit übergegangen ist. Der beim Erkalten anskrySTALLISIRTE Körper wurde abfiltrirt, mit Petroläther gewaschen und aus Benzol umkrySTALLISIRT. Er bildete dann weisse KrySTALLCHEN, die bei 202° schmolzen, jedoch nicht einheitlich waren, sondern noch 5.65 pCt. Chlor enthielten. Durch UmkrySTALLISIREN aus heissem Alkohol gelang es, den chlorhaltigen Körper zu entfernen und die Verbindung in einheitlicher Form zu erhalten. Die Analyse ergab auf die Formel  $C_6H_5N:PS.NHC_6H_5$  stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. Procente: N 11.80, S 13.0, P 12.6, C 58.6, H 4.5.  
Gef. » » 11.13, » 13.2, » 12.5, » 58.3, » 4.6.

Das Sulfophosphazobenzolanilid bildet weisse feine Nadeln, die bei 226—227° schmelzen und von Wasser nur wenig verändert werden, sich jedoch bei längerem Kochen mit Natronlauge unter Abscheidung von Anilin zersetzen. Sie sind ziemlich leicht löslich in heissem Benzol, im reinen Zustande schwer löslich in Alkohol.

Die Ausbeute an dem Anilid ist geringer als die des Chlorids; aus diesem lässt sich die Verbindung ebenfalls durch Einwirkung von Anilin erhalten, jedoch erfolgt die Umsetzung nicht ganz leicht.

Sulfophosphazo-*p*-chlorbenzolchlorid,  $Cl.C_6H_4.N:PSCl$ .

25 g salzsaures *p*-Chloranilin (1 Mol.) wurden mit 50 g Phosphorsulfochlorid (2 Mol.) am Rückflusskühler erhitzt. Nach 8—10stündigem Kochen war das feste salzsaure Salz verschwunden und eine hellgelbe, allmählich dunkler werdende Lösung entstanden, welche noch drei Tage lang weiter erhitzt wurde. Die Flüssigkeit erstarrte dann beim Erkalten zu einem dicken KrySTALLBREI, der abgesogen und mehrmals, bis zum constanten Schmelzpunkt, aus Benzol umkrySTALLISIRT wurde. Es lag dann die reine Verbindung vor.

Analyse: Ber. Procente: N 6.25, S 14.30, Cl 31.70, P 13.83.  
Gef. » » 6.14, » 14.27, » 32.01, 32.12, » 14.00.

Das Sulfophosphazochlorbenzolchlorid bildet farblose compacte KrySTALLEN des monoklinen Systems, die bei 188° schmelzen und in Benzol leicht, in Alkohol, Aether und Petroläther schwer löslich sind. In heissem Eisessig löst es sich unter geringer Zersetzung; gegen Wasser, Alkalien und Säuren ist es sehr beständig. Unter einem Druck von 16 mm ist es bei 230° fast unzersetzt flüchtig.

Sulfophosphazo-*p*-chlorbenzoläthylester,  
Cl. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. N:PSOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Der Ester wird, wie oben angegeben, durch Einwirkung von alkoholischem Natriumäthylat auf die Benzollösung des Chlorides erhalten. Er ist anfangs eine röthlich gefärbte klebrige Substanz, wird aber durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in grossen Krystallen erhalten.

Analyse: Ber. Procente: N 5.99.  
Gef. " " 5.70.

Der Ester bildet grosse wasserklare, besonders gut ausgebildete monokline Krystalle (beob. Formen: Basis, Klinopinakoid, Orthodomen, Prisma und Pyramide), die bei 91° schmelzen und in kaltem Aether und heissem Benzol leicht, in Petroläther schwer löslich sind. Sie sind gegen verdünnte heisse Natronlauge vollkommen beständig.

Sulfophosphazo-*o*-toluolchlorid, *o*-CH<sub>3</sub>. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. N:PSCl.

1 Mol. trocknes salzsaures *o*-Toluidin wurde mit 2 Mol. Phosphorsulfochlorid am Rückflusskühler auf dem Sandbade mässig erhitzt. Unter starker Salzsäureentwicklung verflüssigte sich allmählich der ganze Kolbeninhalt in einem Zeitraum von 36 Stunden. Die Flüssigkeit, welche noch 2—3 Tage in mässigem Sieden erhalten wurde, schied nach und nach compacte Krystalle aus, welche sich fest aneinander lagerten, und nach dem Erkalten erstarrte der ganze Kolbeninhalt zu einem dicken Krystallbrei. Die Krystalle wurden abgesogen, im Mörser zerrieben und aus heissem Benzol umkrystallisirt. Die Ausbente beträgt etwa 65 pCt. der theoretischen.

Analyse: Ber. Procente: C 41.22, H 3.44, S 15.72.  
Gef. " " 41.01, " 3.70, " 15.86.  
Ber. Procente: Cl 17.44, P 15.23, N 6.88.  
Gef. " " 17.80, 17.68, " 15.60, " 6.82.

Das Sulfophosphazo-*o*-toluolchlorid, CH<sub>3</sub>. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. N:PSCl krystallisirt aus einer conc. Benzollösung in glasklaren, wohl ausgebildeten Kryställchen des monoklinen Systems; aus einer verdünnten Benzollösung bei langsamer Verdunstung in feinen, glasklaren Nadelchen.

Das Sulfophosphazochlorid schmilzt bei 260° und ist fast unzerstört im luftverdünnten Raum destillirbar; unter einem Druck von 28 mm siedet es bei 290°. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist das Chlorid schwer löslich, so in Benzol, Alkohol, Petroläther und Aether, leicht in Xylol und Phosphorsulfochlorid. Es wird weder von Wasser noch von Ammoniak, Natronlauge, Salzsäure, auch concentrirter, unter gewöhnlichen Bedingungen angegriffen. Bei achtstündigem Erhitzen von etwa 5 g des Chlorids mit 75 g conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100° blieb dasselbe un-

verändert; erst bei weiterem achtstündigen Erhitzen auf 150° war es zerstört, indem es in Toluidin, Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure zerlegt war.

**Sulfophosphazo-*o*-toluoläthylester,**  
 $o\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{PSO C}_2\text{H}_5$ .

Der Ester wird wie der des Sulfophosphazotoluolchlorids durch Einwirkung von alkoholischem Natriumäthylat auf eine Benzollösung des Chlorids dargestellt. Nach vollendeter Reaction versetzt man mit Wasser, schüttelt mit Benzol oder Aether (der hier keine Abscheidung bewirkt) aus und lässt die getrocknete Lösung verdunsten. Der Ester krystallisiert alsdann in feinen, sternförmig gruppierten, weissen Nadelchen aus.

Analyse: Ber. Procente: N 6.8.

Gef. " " 6.5.

Der Ester schmilzt bei 176° und ist löslich in Aether und Alkohol, sehr leicht in Benzol, unlöslich in Wasser. Er ist, wie die übrigen Ester dieser Reihe, gegen wässriges Alkali sehr beständig.

**Sulfophosphazo-*o*-toluolphenylester,**  
 $o\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{PSO C}_6\text{H}_5$ .

Zur Darstellung dieses Esters löst man 1 Mol. reines Phenol in trockenem Xylol, fügt 1 Mol. metallisches Natrium hinzu, erhitzt, bis die Bildung des Natriumphenolats vollendet ist, und versetzt dann mit einer Lösung von 1 Mol. des Chlorids in Xylol. Beim Erhitzen im Sandbad verschwindet das Natriumphenolat nach und nach und ein voluminöser Niederschlag von Chlornatrium tritt an dessen Stelle. Das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten des Xylols den Phenylester in noch unreinem, etwas klebrigem Zustande. Durch Abwaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Benzol kann er leicht vollkommen rein erhalten werden.

Analyse: Ber. Procente: N 5.3.

Gef. " " 5.4.

Der Phenylester bildet farblose Krystalle, die bei 236° schmelzen und in Aether und Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich sind. Verdünnte Natronlauge, sowie verdünnte Säuren lassen den Ester selbst in der Siedehitze unverändert.

**Sulfophosphazo-*o*-toluol-*p*-kresylester,**  
 $o\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{PS} \cdot \text{O C}_7\text{H}_7$ .

Der Kresylester wird genau dem Phenylester entsprechend dargestellt und bildet ein weisses, bei 247° schmelzendes krystallinisches Pulver. Der Ester ist in Aether, Alkohol und in Benzol schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 5.09.

Gef. " " 5.26.

Sulfophosphazo-*o*-toluolpiperidid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{PSNC}_6\text{H}_{10}$ .

Piperidin wirkt auf das Sulfophosphazochlorid leicht ein. Zur Darstellung des Piperidids löst man 5 g (1 Mol.) des Chlorids in Benzol und fügt 4.2 g (2 Mol.) Piperidin hinzu, worauf sich sofort salzsaures Piperidin in reichlicher Menge ausscheidet. Zur Vollendung der Reaction wird kurze Zeit erhitzt, dann filtrirt, das abgeschiedene Salz mit Benzol ausgewaschen und das Filtrat verdunstet. Das Piperidid scheidet sich alsdann als weisses Pulver ab.

Analyse: Ber. Procente: N 11.11.  
Gef. » » 11.30.

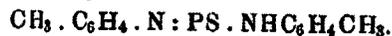
Die Verbindung schmilzt bei  $236^\circ$  und ist nur löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol und in Aether. Sie ist gegen verdünnte Säuren beständig, wird dagegen von Natronlauge zersetzt.

Sulfophosphazo-*o*-toluolanilid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{PS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ .

Die Einwirkung des Anilins auf das Sulfophosphazotoluolchlorid ist nicht so energisch, wie die des Piperidins. Man erhitzt zur Darstellung des Anilids 1 Molekül des Chlorids in Benzollösung mit 2 Molekülen Anilin längere Zeit am Rückflusskühler, filtrirt und verdunstet die Lösung. Es hinterbleibt eine weisse, schmierige Masse, die zuerst mit kaltem Alkohol gewaschen und dann mit Alkohol ausgekocht wird. Das Anilid hinterbleibt als weisses Pulver, das bei  $162^\circ$  schmilzt und in Aether und Petroläther schwer, in Alkohol unlöslich ist.

Analyse: Ber. Procente: N 10.79.  
Gef. » » 11.02.

Das Anilid wird durch längeres Erhitzen mit Natronlauge unter Abscheidung von Anilin zersetzt.

Sulfophosphazo-*o*-toluol-*o*-toluid,

*o*-Toluidin wirkt auf eine Benzollösung des Sulfophosphazochlorides weder in der Kälte noch in der Wärme ein, sodass man hier zur Darstellung des Toluids 1 Mol. des Chlorids mit 2 Mol. *o*-Toluidin direct zusammenbringen und vorsichtig bis zur vollständigen Verflüssigung des Ganzen erhitzen muss. Nach dem Erkalten zerreibt man die entstandene feste glasige Masse in einer Reibschale und zieht so lange mit heissem Wasser aus, bis alles salzsaure Toluidin entfernt ist. Der noch klebrige Rückstand wird dann mit kaltem Alkohol behandelt, wobei das Toluid als weisses Pulver zurückbleibt.

Analyse: Ber. Procente: N 10.02.  
Gef. » » 10.05.

Es schmilzt bei  $258^\circ$ .

Sulfophosphazo-*p*-toluolchlorid,  $p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{PSCl}$ .

Phosphorsulfochlorid wirkt auf salzsaures *p*-Toluidin (im Verhältniss von 2 : 1 Mol.) schon in der Kälte etwas ein, indem sich kleine Mengen von Salzsäure entwickeln. Nach etwa sechsständigem vorsichtigen Erhitzen hatte sich der Kolbeninhalt bereits vollständig verflüssigt und nach weiterem 2–3 tägigem Erhitzen war die Reaction beendet. Beim Abkühlen krystallisirt das Chlorid in monoklinen Prismen aus, die durch Absaugen, Abwaschen mit Petroläther und Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden.

Analyse: Ber. Procente: C 41.22, H 3.44, S 15.72, P 15.23.

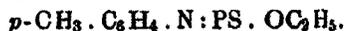
Gef. » » 40.94, » 3.64, » 15.54, » 14.96.

Ber. Procente: Cl 17.44, N 6.38.

Gef. » » 17.00, » 6.91.

Das Sulfophosphazo-*p*-toluolchlorid krystallisirt in kleinen flachen monoklinen Prismen, die bei  $170^\circ$  schmelzen und in Benzol und in Xylol leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich sind. In heissem Eisessig ist es ebenfalls, jedoch unter geringer Zersetzung löslich. Gegen Wasser, Natronlauge und Salzsäure ist es ebenso beständig wie die *o*-Verbindung, so dass es also erst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf  $150^\circ$  vollkommen gespalten wird.

Das Chlorid lässt sich im Gegensatz zu der *o*-Verbindung auch im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destilliren.

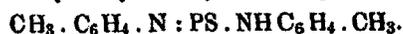
Sulfophosphazo-*p*-toluoläthylester,

Der Ester kann hier durch Vermischen alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle des Chlorides und von Natriumalkoholat und gelindes Erwärmen erhalten werden. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich der Ester als schweres Oel aus, das mit Aether aufgenommen wird. Beim Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung krystallisirt der Ester in weissen, federförmig angeordneten Krystallen.

Analyse: Ber. Procente: N 6.50.

Gef. » » 6.67.

Der Ester schmilzt bei  $176^\circ$ .

Sulfophosphazo-*p*-toluol-*p*-toluid,

*p*-Toluidin wirkt auf eine Benzollösung des Chlorides sofort ein. Man bringt daher 2 Mol. Toluidin mit der benzolischen Lösung von 1 Mol. des Chlorides zusammen, filtrirt vom ausgeschiedenen salzsauren Toluidin, zieht letzteres noch einige Male mit heissem Benzol aus und lässt das Filtrat langsam verdunsten. Das *p*-Toluid scheidet sich dann als gelbliches Pulver aus, das mit Aether gewaschen wird.

Analyse: Ber. Procente: N 10.22.

Gef. » » 10.52.

Das *p*-Toluid schmilzt bei 182° und ist löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Natronlauge zersetzt es unter Bildung von *p*-Toluidin.

Sulfophosphazo-*p*-toluolpiperidid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{PS} \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$ .

Die Verbindung wird analog derjenigen in der *o*-Reihe erhalten und bildet ein weisses Pulver, das aus Benzol umkrystallisirt bei 275° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: N 11.11.

Gef. » » 10.83.

Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Benzol, unlöslich in Aether und Alkohol.

Sulfophosphazopseudocumolchlorid,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N} : \text{PSCl}$ .

Auch das salzsaure Pseudocumidin reagirt mit Phosphorsulfchlorid genau entsprechend den salzsauren Salzen des Anilins und Toluidins. Erhitzt man 1 Mol. desselben mit 2 Mol. Phosphorsulfchlorid, so ist die Reaction nach 3 bis 4 Tagen beendet. Das gebildete Sulfophosphazochlorid scheidet sich während dieser Zeit theilweise schon in der Hitze als feste Krystallmasse aus, die aus sehr feinen Nadelchen besteht. Beim Erkalten erstarrt der ganze Kolbeninhalt vollständig. Man saugt wie oben angegeben ab, wäscht mit Petroläther aus und krystallisirt einige Mal aus Benzol um.

Analyse: Ber. Procente: Cl 15.33, S 13.82.

Gef. » » 15.05, 14.98, » 14.03, 13.41.

Ber. Procente: N 6.04, P 13.39.

Gef. » » 5.86, » 13.60.

Das Sulfophosphazopseudocumolchlorid,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N} : \text{PSCl}$ , bildet weisse Nadeln, die bei 257° schmelzen und in heissem Benzol leicht, in heissem Alkohol, Aether, Petroläther schwer löslich sind.

Gegen Alkalien und Säuren ist es sehr beständig. Das Chlorid ist auch im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destillirbar.

Sulfophosphazopseudocumoläthylester,

$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N} : \text{PSO C}_2\text{H}_5$ .

Der Ester wird, wie oben angegeben, durch Einwirkung von alkoholischem Natriumalkoholat auf eine Benzollösung des Chlorides erhalten und bildet aus heissem Alkohol umkrystallisirt feine Nadelchen, die bei 201° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 5.8.

Gef. » » 5.6.

Der Ester ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Benzol, schwer löslich in Aether oder Eisessig. Salzsäure, Natronlauge, Wasser verändern ihn nicht.

Rostock, 15. Mai 1895.

## 250. R. Stoermer und O. Burkert: Ueber das Piperidoscetal.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.)

(Eingegangen am 17. Mai.)

In einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> hatten wir kurz über diesen Aldehydabkömmling des am Stickstoff substituirten Piperidins berichtet, sowie die Analysen der Base und ihrer Gold- und Platindoppelsalze angegeben. Bezüglich der Reindarstellung sei noch nachgetragen, dass sie nur vermittelt des Ferrocyanats gelingt, nicht aber nach der sonst üblichen Methode der Entfernung des secundären Amins durch die Nitroverbindung. Die Base, die in allen üblichen Lösungsmitteln löslich ist, zeigt in Wasser gelöst, (die Löslichkeit ist hier verhältnissmässig gering) ein dem Coniin ähnliches Verhalten. Schon bei der Wärme der Hand scheidet sie sich milchig wieder aus, bei gelindem Erwärmen über der Flamme in Ölströpfchen.

Das bromwasserstoffsäure Salz wird ebenso wie das schon beschriebene salzsäure Salz dargestellt und bildet ein weisses, ausserordentlich hygroskopisches Pulver

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{23}NO_2 \cdot HBr$ .

Procente: Br 28.87.

Gef. » » 28.11.

Das Pikrat wurde erhalten, indem die mit verdünnter Salzsäure neutralisirte Lösung mit Pikrinsäurelösung versetzt wurde. Es fällt ölig aus, wird aber durch Reiben mit dem Glasstabe sofort fest und bildet dann kleine gelbe Nadeln, die bei  $67^\circ$  schmelzen. Der Körper ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Petroläther.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{23}NO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ .

Procente: N 13.02.

Gef. » » 13.31.

Das Jodmethylat, dessen Analyse schon angegeben wurde, bildet sich leicht beim Zusammenbringen der Componenten unter starker Erwärmung, sodass zur Darstellung grösserer Mengen gute Kühlung nöthwendig war. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, unlöslich in Aether, bildet rein weisse Krystalle und schmilzt bei  $121^\circ$ , nicht, wie zuerst angegeben, bei  $119^\circ$ .

Das Jodäthylat  $C_3H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(O C_2 H_5)_2 \cdot J C_2 H_5$  bildet sich beim Mischen der Base mit Jodäthyl nur äussert langsam, dann allerdings in schönen grossen farblosen Tafeln. Man erhält es leicht, wenn man äquivalente Mengen im geschlossenen Rohr 2 Stunden auf  $70^\circ$  erhitzt, wobei die ganze Masse zu tafelförmigen Krystallen er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2016.

starrt, die aus Benzol umkrystallisirt, bei 105<sup>o</sup>) schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Jodmethylat.

Die Additionsproducte von Propylbromid und Allylbromid, die man auch nur gut im zugeschmolzenen Rohr erhält, sind an der Luft äusserst leicht zerfliessende Krystallmassen.

Die Darstellung des Piperidoaldehyds gelang weder nach der Methode von Natterer<sup>2)</sup>, noch nach den genau eingehaltenen Vorschriften von E. Fischer<sup>3)</sup>, wie er sie für die Bildung des Aminoaldehyds angiebt. Eine grosse Reihe in dieser Richtung angestellter Versuche blieb ohne Erfolg; anscheinend tritt tiefer greifende Zersetzung ein, denn der Platingehalt eines dabei erhaltenen Platindoppelsalzes sank noch unter den des Piperidoacetalplatins. Es wurden erhalten 20.99 pCt. und 21.05 pCt. Durch Einwirkung von Monochloracetaldehyd auf Piperidin zu der gewünschten Verbindung zu gelangen wurde nicht erst versucht, da schon der Acetaldehyd mit Piperidin unter Bildung dick-öligter Producte reagirt, aus denen sich ein reiner einheitlicher Körper bisher nicht abscheiden liess.

Wie nun von A. W. v. Hofmann früher aus Methylpiperidin durch successive Behandlung mit Jodmethyl und Abspaltung von Wasser aus der freien quaternären Base schliesslich Trimethylamin und Piperylen erhalten wurde<sup>4)</sup>, so beabsichtigten wir schliesslich zu dem noch unbekanntem Dimethylamidoacetal zu gelangen. Indessen wurde dies Ziel nicht völlig erreicht und es scheint, als ob die Aufspaltung des Piperidinringes zu beiden Seiten des Stickstoffatoms schwieriger würde mit der Grösse oder dem complicirteren Bau des Substituenten. Die Aufspaltung des Ringes gelang bei dem in der folgenden Abhandlung beschriebenen Piperidoaceton überhaupt nicht, bei der vorliegenden Base nur an einer Seite. Ein Molekül fein zerriebenen Piperidoacetaljodmethylats wird mit etwas mehr als der berechneten Menge feuchten Silberoxyds in einer Reibschale gut mit einander verrieben, bis die braune Farbe des Silberoxyds in gelblich umgeschlagen ist. Vom Jodsilber wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und das stark alkalisch reagirende Filtrat der Destillation über freier Flamme unterworfen. Unter ausserordentlich starkem und sehr lästigem Schäumen geht das Wasser über. Wenn nur noch die geruchlose freie quaternäre Base vorhanden ist, beginnt die Wasserabspaltung im Molekül und das Thermometer steigt rasch bis 220<sup>o</sup>. Hier destillirt eine farblose alkalische Flüssigkeit von höchst widerwärtigem, fischigem Geruch über, der durchaus nicht mehr an Piperidoacetal, sondern eher an die Aminbasen der Fettreihe erinnert. Die Base wurde mit Aether ausgezogen, über Chlorcalcium getrocknet und nochmals destillirt. Die Ausbeute ist gering. Da der Siedepunkt

<sup>1)</sup> früher fälschlich 123<sup>o</sup>.

<sup>2)</sup> Monatshefte 3, 447.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 92.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 14, 664.

nur wenig über dem des Piperidoacetals lag, so lag der Verdacht nahe, dass dieser Körper durch Abspaltung von Methylalkohol zurückgebildet sein könnte, wie dies auch A. W. v. Hofmann in ähnlicher Weise beobachtete<sup>1)</sup>.

Indessen findet sich eine solche Analogie auch in den Siedepunkten des Methyl- und des Dimethylpiperidins<sup>2)</sup>, und Methylalkohol selbst konnte nicht nachgewiesen werden. Die Eigenschaften der neuen Base, der man analog der Constitution des Dimethylpiperidins<sup>3)</sup> die Formel



zuertheilen muss und deren Analyse sich wenigstens im Kohlenstoffgehalt um mehr als 1 pCt. vom Piperidoacetal unterscheidet, sind wesentlich anders, als die des genannten Körpers:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ .

Procente: C 66.98, H 11.63, N 6.51.

Gef. » » 66.76, » 11.77, » 7.01.

Piperidoacetal verlangt:

Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ .

Procente: C 65.67, H 11.44, N 6.97.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen, auch die Ausscheidung aus der wässrigen Lösung in der Wärme ist zu beobachten, aber schon der unangenehme Geruch ist äusserst charakteristisch und das Verhalten der Salze ist durchaus verschieden. Während das Piperidoacetal sehr schön krystallisirende Doppelsalze lieferte, konnte entsprechende krystallisirende Verbindung dieser neuen Base überhaupt nicht erhalten werden. Das Platinsalz trocknet zu einem dicken Syrup ein, das Goldsalz fällt ölig aus und lässt sich auf keine Weise zur Krystallisation bringen. Um es analysiren zu können, wurde es mit kaltem Wasser gewaschen und ein Theil in einem gewogenen Tiegel so lange im evacuirtten Exsiccator gehalten, bis der Tiegel constantes Gewicht angenommen hatte.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ .

Procente: Au 35.44.

Gef. » » 35.87.

Auch das Pikrat und das Jodcadmiumdoppelsalz sind Oele, die selbst nach wochenlangem Stehen trotz öfteren Reibens nicht fest wurden. Selbst das Jodmethylat ist nicht zur Krystallisation zu bringen. Der Versuch, aus dem daraus dargestellten freien Hydroxyd Dimethylamidoacetal neben Piperylen zu gewinnen, scheiterte, da starke Zersetzung eintrat und bei der ohnehin nur geringen zur Verfügung stehenden Menge fassbare Producte nicht zu erhalten waren.

Rostock, den 16. Mai 1895.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 664.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 659 u. ff.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 16, 2058.

## 251. R. Stoermer und O. Burkert:

## Ueber das Piperidoacetone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

Monochloracetone und Piperidin reagiren schon in der Kälte mit explosionsartiger Heftigkeit auf einander unter Abscheidung von salzsaurem Piperidin, sodass es geboten ist, in der Verdünnung, am besten durch wasserfreien Aether, zu arbeiten. Man verdünnt zweckmässig mit dem gleichen Volum Aether und lässt das Chloracetone zu zwei Molekülen Piperidin langsam am Rückflusskühler zutropfen. Man erwärmt dann noch so lange auf dem Wasserbade, bis der stechende Geruch des Chloracetone verschwunden ist. Dann wird von dem Krystallbrei, der fast alles salzsaure Piperidin enthält, abgesogen und mit Aether nachgespült. Man destillirt nun langsam im Vacuum, wobei zuerst der Aether fortgeht und dann bei 99° und 20 mm Druck eine farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit übergeht, die aber noch etwas salzsaures Piperidin enthält. Dies zu entfernen ist bei weitem nicht so schwierig wie beim Piperidoacetal<sup>1)</sup>, sondern wurde leicht durch ein- bis zweitägiges Ausfrieren in einer guten Kältemischung erreicht. Das ausgeschiedene Salz wurde im Kühltrichter abgesogen und das Filtrat der Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen. Die Base siedet unzersetzt, zuletzt unter geringer Bräunung, bei 195—197° (uncorr). Ausbente 85 pCt. der berechneten Menge.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ .

Procente: C 68.08, H 10.64, N 9.93.

Gef. » » 67.87, » 10.89, » 10.29, 9.86.

Die Base färbt sich bei längerem Stehen gelb, ohne an Reinheit einzubüssen und wirkt gegen Fehling'sche Lösung und Silberlösung schon in der Kälte reducirend, sehr stark bei gelindem Erwärmen. Sie ist in Wasser vollständig klar löslich, mischbar mit allen üblichen Lösungsmitteln. Die wässrige Lösung zeigt in der Wärme dieselbe Eigenschaft, wie das Piperidoacetal, indem sie sich stark milchig trübt.

Das salzsaure und bromwasserstoffsäure Salz wird erhalten, indem man die gasförmige Säure in die absolut ätherische Lösung der Base einleitet, wobei das Salz in weissen Flocken ausfällt, die an der Luft ausserordentlich hygroskopisch sind und sich auch in Alkohol sehr leicht lösen.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{15}NO \cdot HCl$ .

Procente: Cl 20.00.

Gef. » » 20.36.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2016.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8NO \cdot HBr$ .

Procente: Br 36.04.

Gef. » » 36.29.

Geradezu prachtvoll krystallisiren Platin- und Golddoppelsalz. Man versetzt die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid; nach kurzem Stehen schießt das Salz in breiten, bis 2 cm langen orangefarbenen Prismen warzenförmig an, die mit kaltem Wasser gewaschen sofort analysenrein sind. Das Salz ist löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in reinem Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol und schmilzt bei 192—193°.

Analyse: Ber. für  $(C_8H_8NO, HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 28.13.

Gef. » » 28.02.

Das Golddoppelsalz fällt zuerst ölig, krystallisirt aber bald durch Reiben in feinen hellgelben Blättchen, die in kaltem Wasser und Aether wenig, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Schmp. 107—108°.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$ .

Procente: Au 40.89, N 2.91.

Gef. » » 40.99, » 3.21.

Das Jodmethylat des Piperidoacetons bildet sich leicht schon in der Kälte durch Zusammenbringen der Componenten als eine zuerst ölige, bald aber fest und krystallinisch werdende Substanz, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 126° schmilzt. Bei der Darstellung grösserer Mengen geht die Addition explosionsartig vor sich und es muss dann gut gekühlt werden, da die gesammte Masse sonst fast schwarz wird. Leicht löslich in Wasser, warmem Alkohol und Chloroform.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8NO \cdot JCH_3$ .

Procente: J 44.78.

Gef. » » 44.48.

Das Piperidoacetoxim,  $C_8H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C : (N \cdot OH) \cdot CH_3$ , wird leicht nach der gewöhnlichen Methode erhalten. Es scheidet sich zuerst ölig aus, wird aber beim Abkühlen fest und ist löslich in Aether, Benzol und Alkohol, in der Wärme auch in Wasser und Petroläther. Aus heissem Wasser krystallisirt erhält man es in schönen, bis centimeterlangen Nadeln, aus Petroläther in kleinen weissen Tafeln, die bei 104—105° ohne Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_2O$ .

Procente: C 61.54, H 10.26, N 17.95.

Gef. » » 61.24, » 10.52, » 18.09.

Das Piperidoacetonhydrazon,  $C_8H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C : (N \cdot NHC_6H_5) \cdot CH_3$ , erhält man leicht aus äquivalenten Mengen der freien Basen (3 g Keten und 2.3 g Phenylhydrazin). Unter Wärmeentwicklung und Trübung

durch ausgeschiedenes Wasser geht die Reaction vor sich; das Product ist zähflüssig und wird durch Reiben fest. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und Petroläther, unlöslich in Wasser. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt der Körper nach einiger Zeit in schwach gelb gefärbten, leichten Blättchen, die unscharf bei 59—62° schmelzen. Das Hydrazone ist trocken an der Luft völlig beständig, zersetzt sich aber merkwürdiger Weise in allen Exsiccatoren nach kurzer Zeit zu einer rothen, schmierigen Masse. Das Hydrazone hat (wie das Oxim) natürlich basische Eigenschaften.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{21}N_3$ .

Procente: C 72.73, H 9.09, N 18.18.

Gef. » » 72.37, » 9.40, » 17.86.

Zu dem dem Methylacetylpyperidin entsprechenden Methylacetylpyperidin zu gelangen, erwies sich als nicht ausführbar, da erstens die aus dem Jodmethylat abgeschiedene freie quaternäre Base immer zum Theil durch Silberoxyd oxydirt wird, und sie andererseits bei der Destillation über freier Flamme fast vollständig verschmiert. Ob sich der Körper nicht auf etwas modificirtem Wege erhalten lässt, wird eine weitere Untersuchung lehren. Das aus dem freien Hydroxyd durch Salzsäure dargestellte Chlormethylat bildet schön krystallisirende Platin- und Golddoppelsalze.

Das Platinsalz,  $(C_5H_{10}N(CH_3) \left\langle \begin{smallmatrix} CH_2COCH_3 \\ Cl \end{smallmatrix} \right\rangle)_2PtCl_4$ , das aus Alkohol umkrystallisirt, bei 218—219° schmilzt, ist löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Analyse: Ber. für  $(C_5H_{10}NO.Cl)_2PtCl_4$ .

Procente: C 30.02, H 5.00, Pt 27.03.

Gef. » » 29.88, » 5.22, » 26.92.

Das Goldsalz,  $(C_5H_{10}N(CH_3) \left\langle \begin{smallmatrix} CH_2.CO.CH_3 \\ Cl \end{smallmatrix} \right\rangle).AuCl_3$ , fällt sogleich krystallinisch aus, ist löslich in Wasser und verdünntem Alkohol und schmilzt bei 85° ohne Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{13}NO.Cl.AuCl_3$ .

Procente: N 2.83, Au 39.74.

Gef. » » 2.96, » 39.73.

Rostock, den 16. Mai 1895.

252. B. Stoermer: Ueber die Einwirkung von Chloraceton auf Natriumphenolate und eine Synthese von Cumaronderivaten. [Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

Vor Kurzem veröffentlichte C. Pomeranz<sup>1)</sup> eine Abhandlung über den Phenyläther des Glycolaldehyds, den Phenoxylacetaldehyd, und über das Phenoxylacetal, aus dem sich durch Condensation Cumaron nicht gewinnen liess. Seit einiger Zeit mit einer ähnlichen Arbeit über das Phenoxylaceton beschäftigt, möchte ich, wenn dieselbe auch noch nicht abgeschlossen ist, doch ganz kurz über die bisherigen Resultate, die die Synthese des homologen Methylcumarons erhoffen lassen, berichten, um mir ungestörtes Weiterarbeiten zu sichern. Man gewinnt das Phenoxylacton,  $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , oder den Phenyläther des Acetonalkohols sehr leicht durch Einwirkung von reinem Monochloraceton auf ganz trocknes Natriumphenolat. Dies letztere stellt man am besten dar, indem man die für ein Molekül Chloraceton berechnete Menge Natrium in trocknes Phenol einträgt und die 3 bis 4fache Menge Phenol selbst als Verdünnungsmittel wählt, da Chloraceton mit freiem Phenol nicht reagirt. Jede Spur Wasser ist auszuschliessen, da durch gebildetes Natriumhydroxyd das Chloraceton verschmiert. Ist alles Natrium gelöst, so lässt man langsam das Chloraceton zufließen, und erwärmt zum Schluss, bis der Geruch nach letzterem verschwunden ist. Die Masse färbt sich braun, wird dünnflüssig und enthält das Chlornatrium fein vertheilt suspendirt. Man macht nun stark alkalisch und treibt im Dampfstrom das gebildete Phenoxylaceton (Phenacetol) über, das als wasserhelles Oel sich absetzt und das man mit Aether extrahirt. Ganz rein erhält man es aus der sehr schön krystallisirenden Bisulfidverbindung durch verdünnte Natronlauge. Es siedet dann bei 229—230° (uncorr.) völlig unzersetzt und bildet ein farbloses, angenehm riechendes Oel.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}O_2$ .

Procente: C 72.00, H 6.60.

Gef. » » 71.50, 71.88, » 6.91, 6.71.

Das Hydrazon,  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ , erhält man leicht durch Zusammenbringen gleicher Moleküle der Componenten als zähe gelbe Masse, die bald fest und krystallinisch wird. Man erhält es aus Methylalkohol, dem einzigen Krystallisationsmittel, durch öfteres Umkrystallisiren in blendend weissen, bläulich fluorescirenden Blättchen, die an der Luft sich sehr bald gelb und braun färben und dann zu einer rothen Schmiere zerfliessen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}N_2O$ .

Procente: N 11.55.

Gef. » » 11.66.

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 15, 739 u. ff.

Das Oxim konnte ich bisher nur als Oel erhalten.

Trägt man das Phenacetol in kleinen Portionen in 3–4 ccm gut (durch Kältemischung) gekühlte concentrirte Schwefelsäure ein, verdünnt nach wenigen Minuten die intensiv rothe dicke Lösung mit Wasser, neutralisirt mit Natronlauge und destillirt im Dampfstrom, so geht ein gelbliches Oel über, das alle Eigenschaften des schon von Hantzsch<sup>1)</sup> beschriebenen Methylcumarons zeigt. Es riecht ähnlich stark wie Naphtalin, doch angenehmer, reagirt nicht mehr mit Phenylhydrazin, enthält also keinen Ketonsauerstoff mehr, wird von Schwefelsäure in eine amorphe Masse verwandelt, addirt glatt Brom und siedet bei 190–191°, welcher Unterschied (Hantzsch 188–189°) wohl durch die geringe Menge, die mir augenblicklich zur Verfügung stand, erklärlich ist. Die Condensation wird voraussichtlich noch leichter vor sich gehen, wenn die Parastellung zur Hydroxylgruppe besetzt ist. Das Chloraceton zeigt natürlich die gleiche Reaction mit anderen Natriumphenolaten, nur sind die Ausbeuten wechselnd. So stellte Hr. stud. Hermes das *p*-Kresoxylaceton als eine bei etwa 240° siedende Flüssigkeit und Hr. stud. Schreckenberger das bei 85° schmelzende feste  $\beta$ -Naphtoxylaceton dar, von denen das letztere ein relativ beständiges, bei 154° schmelzendes Hydrason liefert. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Rostock, den 16. Mai 1895.

258. Victor Meyer: Ueber die Esterbildung aromatischer Säuren.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Das vor einiger Zeit von mir aufgefunden und bisher in 4 Abhandlungen behandelte<sup>2)</sup> Gesetz über die Esterbildung aromatischer Säuren hat mich veranlasst, eine stereochemische Hypothese über die Ursachen der eigenthümlichen Erscheinung aufzustellen, welche in der zweiten Abhandlung<sup>3)</sup> formulirt und bereits durch einige Experimente zu begründen versucht worden ist.

Ich habe seither eine Reihe von Untersuchungen zur weiteren Prüfung dieser Hypothese angestellt, über welche im Folgenden berichtet werden soll.

Der Mittheilung dieser Versuche möchte ich einige Bemerkungen vorausschicken.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1294.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 510; 1580; 3146 und 28, 182.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1586.

Zunächst die

## Berichtigung

eines Versehens, auf welches mich Hr. Professor Claus freundlichst aufmerksam gemacht hat: In der zweiten Abhandlung, S. 1585, ist bei der Analyse der *o-o*-Dibrombenzoesäure der Bromgehalt irrtümlich zu 59 pCt. angegeben, während derselbe sich in Wahrheit zu 57 pCt. berechnet, welcher auch, auf der gleichen Seite, bei der Besprechung einer isomeren Säure, richtig angegeben ist. Der zu hohe Bromgehalt dürfte darauf beruhen, dass die Säure, die wir nur in kleiner Menge darstellten und welche sich gern ölig abscheidet, nicht durch Umkrystallisiren gereinigt war. Der Schmelzpunkt dieser nicht ganz reinen Säure liegt bei 137°, während die reine Säure, nach der mir von Hrn. Claus übersandten Dissertation A. Weil's<sup>1)</sup> bei 145° schmilzt. — Ein sehr schönes, von Dr. Sudborough wiederholt umkrystallisiertes Präparat zeigt den Schmelzpunkt 146,5° C. Die Angabe von Claus<sup>2)</sup> (Schmelzpunkt 189° C.) beruht nach seiner gef. Mittheilung auf einem Irrthum.

Ich trage ferner nach, dass die 2,4-Dibrombenzoesäure, welche J. J. Sudborough und ich für unsere Untersuchungen benötigten und aus Dibromanilin erhalten haben, schon von Claus und Weil auf anderem Wege dargestellt worden ist<sup>3)</sup>.

## Reinheit der anzuwendenden Säuren.

Bei der Untersuchung auf die Esterificirbarkeit ist es erwünscht, die Säuren im Zustande möglichster Reinheit anzuwenden.

Säuren, welche nicht esterificirbar sind, geben, selbst wenn sie anscheinend völlig rein sind, zuweilen bei der ersten Esterificirung 1—2 pCt. Ester, während die bei dem Versuche wiedergewonnenen Säuren nunmehr keinen Ester geben. In den meisten Fällen genügt alsdann eine einmalige Esterificirung, um die Verunreinigungen zu beseitigen. Ich habe indessen bei der Mesitylencarbonsäure eine vereinzelte Beobachtung gemacht, bei welcher dies nicht der Fall war. Während diese Säure, wie früher festgestellt war, mit Alkohol und Salzsäure in der Kälte keinen Ester giebt, erhielt ich bei der Untersuchung eines anscheinend reinen Präparates, welches sich in meiner Sammlung befand, bei 0° eine Ausbeute von 3.6 pCt. Ester, welche, auch nachdem die Säure mehrfach esterificirt worden war, bei erneuten Versuchen immer wiederkehrte.

Ein zum Vergleich neu dargestelltes, durch einmalige Esterificirung gereinigtes und dann aus heissem Wasser umkrystallisiertes Präparat gab indessen bei 0° keine wägbaren Mengen von Ester,

<sup>1)</sup> Freiburg, 1889.

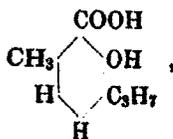
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 269, 216.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 269, 222.

während Benzoesäure unter genau gleichen Bedingungen 97 pCt. Ester gab. — Die Natur der Beimengungen, welche diese Erscheinung bewirkte, habe ich nicht ermitteln können. — Jedenfalls liegt bei Säuren, die bei wiederholter Esterificirung andauernd einige Procente Ester geben, der Verdacht nahe, dass sie von einer durch Esterificirung nicht entfernbaren Verunreinigung begleitet sind, denn die esterificirbaren Säuren geben stets grosse Mengen — 90—97 pCt. — der berechneten Menge an Ester.

#### Die Hydroxylgruppe.

Die Gültigkeit des Estergesetzes ist bisher für folgende Gruppen und Elemente constatirt worden: Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, COOH. Dagegen schien dasselbe nicht oder nur in beschränktem Maasse zu gelten für die Hydroxylgruppe<sup>1)</sup>. Diese Ausnahmestellung glaubte ich aus dem Verhalten der Thymotinsäure erschliessen zu dürfen, bei welcher ich vor Jahren, ehe ich mich mit der Frage der Esterbildung beschäftigte, eine auffallende Beobachtung gemacht hatte. Die Thymotinsäure:



enthält die Carboxylgruppe benachbart zum Methyl und Hydroxyl. Sie gab mir, als ich sie mit Alkohol und Salzsäure in der Kälte esterificiren wollte, keinen Ester — bzw. weniger als 1 pCt. Rückstand; da ich aber bei mehrtägigem Kochen ihrer alkoholischen Lösung im Salzsäurestrom den Ester, wenn auch immerhin in beschränkter Ausbeute, erhielt, so schloss ich — da mir die hindernde Wirkung der Methylgruppe bekannt war —, dass die Hydroxylgruppe die Esterbildung zwar zu erschweren, nicht aber ganz zu verhindern vermöge, wie die übrigen Gruppen.

Dies ist indess, wie ich weiter unten zeigen werde, nicht der Fall; die Hydroxylgruppe ordnet sich vielmer einer allgemeinen Regel unter, welche einen besonderen Fall des Estergesetzes darstellt. Dieser wird in einem späteren Abschnitte dieser Abhandlung eingehend behandelt.

Hier soll zunächst gezeigt werden, dass die mit Hydroxyl substituirten Säuren — welche zwar insofern eine besondere Stellung einnehmen, als die Salicylsäure<sup>2)</sup> und ihre Analogen sich bei Weitem schwieriger esterificiren, als die nicht hydroxylirten Säuren — sich im Uebrigen ebenso verhalten, wie andere *o-o*-substituirt Säuren, dass also, wenn beide Orthostellungen neben der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1582.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 189.

Carboxylgruppe durch Substituenten besetzt sind, und wenn einer dieser Substituenten die Hydroxylgruppe ist, ebenfalls in der Kälte keine Esterbildung eintritt.<sup>1)</sup>

Die zur Untersuchung der Hydroxylgruppe zur Verfügung stehenden Säuren sind äusserst spärlich. Geprüft werden konnte bisher die Thymotinsäure, 2,3-Naphtolcarbonsäure und *o*-Phenylsalicylsäure. Die Phloroglucincarbonsäure eignet sich nicht zur Untersuchung, da sie beim Esterificiren Kohlensäure abspaltet.

#### Thymotinsäure.

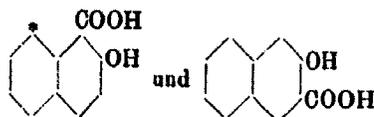
0.5 g der Säure, in der Kälte in der bekannten Weise esterificirt, lieferten keinen Ester. — Bei der Verarbeitung des Reactionproductes ist, wenn Hydroxysäuren vorliegen, darauf zu achten, dass deren Ester in Alkali löslich sind. Die Ausschüttlung darf daher nicht mit Natron, sondern muss mit verdünnter Sodälösung vorgenommen werden, wodurch eine Trennung der Säuren von den Estern ermöglicht wird.



Diese sehr interessante, der Salicylsäure äusserst ähnliche Säure, ist neuerdings von Städeler<sup>2)</sup> dargestellt worden; eine kleine Probe derselben verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Entdeckers. In bekannter Weise mit Methylalkohol und Salzsäure behandelt, liefert sie keinen Ester.

#### Naphtolcarbonsäuren.

Hier sei nochmals hingewiesen auf das verschiedene Verhalten der beiden Oxynaphtoësäuren



von welchen die erstere bei 0° keinen Ester liefert, während die isomere sich wie Benzoesäure verhält<sup>3)</sup>. (Das besternte Kohlenstoffatom wirkt wie ein Substituent.)

#### Versuche zur Prüfung der stereochemischen Hypothese.

Nach der Hypothese, welche J. J. Sudborough und ich nach Auffindung des Estergesetzes aufgestellt haben<sup>4)</sup>, wird bei den Säuren

<sup>1)</sup> Säuren mit 2 dem Carboxyl benachbarten Hydroxylen konnte ich bisher nicht untersuchen; zweifellos werden sie sich ebenso verhalten.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 111.

<sup>3)</sup> Regensdorfer, diese Berichte 28, 189.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 1586.

der Formel  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{R} \end{array}$  der Zutritt des Alkyls durch die Raumerfüllung der Substituenten erschwert, bzw. verhindert. Eine langsam verlaufende Reaction, wie die Esterbildung, kann danach durch Substituenten, welche einen erheblich grösseren Raum einnehmen, als Wasserstoff, verhindert werden. Die Salzbildung dagegen, welche momentan eintritt und die Esterbildung in Bezug auf glatten Verlauf und Raschheit des Eintretens bei weitem übertrifft — so z. B. die sofortige Ausfällung der unlöslichen Silbersalze —, wird durch die Substituenten nicht beeinflusst. Es geben also die Säuren, welche sich mit Alkohol und Salzsäure nicht esterifizieren lassen, dennoch bei der Behandlung ihrer Silbersalze mit Jodmethyl leicht die Ester. Das Silberatom, durch die Salzbildung an das Carboxyl gebunden, gewinnt unter allen Umständen den für seinen Eintritt notwendigen Platz und schafft dadurch auch Raum für das in seiner Vertretung eintretende Alkyl; oder, in der Sprache eines derberer Bildes ausgedrückt: das an das Carboxyl tretende Silberatom drängt die benachbarten, die Esterbildung erschwerenden Gruppen so weit aus ihrer Lage, dass sie nunmehr einen störenden Einfluss durch ihre eigene Raumerfüllung nicht mehr auszuüben vermögen.

Diese Hypothese lässt eine Anzahl von Erscheinungen als wahrscheinlich voraussehen, deren Eintreffen oder Ausbleiben zur Prüfung ihrer Berechtigung dienen könnte:

#### Esterbildung bei Säuren mit Seitenketten von verschiedener Kohlenstoffatomzahl.

1) Bei Annahme der genannten Hypothese lässt sich erwarten, dass die Erscheinung verschwinden wird, wenn man das Carboxyl durch Einschieben von einem oder mehreren Kohlenstoffatomen von dem Benzolkern trennt. Bezeichnen wir allgemein ein Radical  $\text{C}_6\text{H}_2\text{R}_3$  — oder (1, 3, 5)



als ein »mesitylenartiges« und drücken es durch das Zeichen

»Ms« aus, so steht zu erwarten, dass Ms. COOH keinen Ester geben — dass aber die Säuren

Ms. C. COOH

Ms. C. C. COOH

Ms. C. C. C. COOH u. s. w.

glatt Ester geben werden. Dies konnte an einer Anzahl von Säuren geprüft und bestätigt werden. Die zwischen Ms und COOH stehen-

den Radicale waren entweder  $\text{CH}_2$ - oder  $\text{CO}$ -Gruppen. Es wurden geprüft, wie bereits in der zweiten Abhandlung<sup>1)</sup> angegeben:

$\text{Ms. COOH}$ : giebt keinen Ester.  
 $\text{Ms. CO. COOH}$  }  
 $\text{Ms. CH}_2. \text{COOH}$  } geben glatt Ester.

Die Untersuchung ist seither noch ausgedehnt worden; es ist constatirt worden dass auch:

$\text{Ms. CH}_2. \text{CH}_2. \text{COOH}$  und }  
 $\text{Ms. CO. CH}_2. \text{CH}_2. \text{COOH}$  } glatt Ester geben.

Die bezüglichen Versuche sind weiter unten mitgetheilt.

#### Einfluss verschiedenartiger Substituenten auf die Esterbildung.

2) Die Richtigkeit der Hypothese vorausgesetzt, war zu vermuthen, dass Radicale von verschiedener Grösse in verschiedenem Maasse hindernd auf die Esterbildung wirken würden, dass also Gruppen oder Elemente von grossem Atomgewicht die Esterbildung in weiterem Umfange beschränken werden, als solche von kleinerem. Da nun alle bisher geprüften Radicale die Esterbildung in der Kälte vollständig aufheben, wäre eine Vergleichung nur möglich, wenn es sich etwa zeigte, dass in der Hitze die Reaction durch *o-o*-Substitution nur erschwert, nicht aber ganz aufgehoben werde. Es könnte sich dann ein Unterschied in dem Vermögen, die Esterbildung zu beschränken, bei den verschiedenen Radicalen ergeben. Die Esterificirung wurde deshalb bei einer neuen Versuchsreihe so vorgenommen, dass wiederum 0.5 g Säure in 10 ccm Methylalkohol gelöst werden und dass durch diese Lösung 5 Stunden lang ein rascher Salzsäurestrom geleitet wurde, während sie auf dem Wasserbade am Rückflusskühler in lobhaftem Sieden erhalten wurde. Hierbei ergab sich nun folgendes überraschende Resultat: *symm. Trichlor-, Tribrom- und Trinitrobenzoëssäure* sowie *o-o-Dibrombenzoëssäure* gaben auch bei dieser energischen Behandlung keinen Ester. Sie lieferten zwar Spuren von übelriechenden Zersetzungsproducten, deren Menge indessen weit unter einem Procent zurückblieb und nicht aus Estern bestand. Dagegen gaben die Säuren, welche Methyl und Hydroxyl als Substituenten enthielten, in nicht unerheblicher Menge Ester.

Thymotinsäure gab . . . . 23.3 pCt.  
*o*-Phenylsalicylsäure . . . . 76.5 »  
 Mesitylencarbonsäure . . . . 64.5 » Ester.

Ob dieser auffallende Unterschied zwischen den 4 erst- und den 3 letztgenannten Säuren, durch die Grösse, bezw. die Atomgewichte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1580.

der betreffenden Substituenten bedingt ist, kann natürlich nicht mit Bestimmtheit behauptet werden, da ja auch andere Unterschiede, wie z. B. die grössere Negativität von Chlor, Brom und Nitro gegenüber dem weniger ausgesprochenen Charakter von Methyl und Hydroxyl in Betracht kommen. Immerhin stimmt die beobachtete Erscheinung mit der Annahme, von welcher ich ausgegangen war, überein, d. h. diejenigen Radicale, welche die Esterbildung auch in der Wärme aufheben, haben bei weitem grössere Atomgewichte als die, welche nur in der Kälte vollständig verhindernd wirken. Es bestehen nämlich die Beziehungen:

CH<sub>3</sub> = 15 } vermögen in der Hitze die Esterbildung nur zu er-  
OH = 17 } schweren, nicht aber aufzuheben.

Cl = 35.4 }  
NO<sub>2</sub> = 46 } heben auch in der Hitze die Esterbildung vollständig auf.  
Br = 80 }

Der Wasserstoff mit dem Atomgewicht 1 erscheint in dieser Reihe nur als das Element mit dem bei weitem kleinsten Atomgewicht, welches daher eine hemmende Wirkung überhaupt nicht erkennen lässt.

Wenn man auch diese Erscheinungen keineswegs als einen entscheidenden Beweis für die Richtigkeit der Hypothese ansehen wird, muss doch zugegeben werden, dass sie mit derselben in gutem Einklange stehen, und dass ich dieselben, von jener Annahme geleitet, in gewissem Umfange voraussehen konnte. — Von besonderem Interesse wird daher die Prüfung weiterer Gruppen von kleinem Atomgewicht sein, namentlich der Amidogruppe, deren Gewicht nur 16 beträgt. Freilich lassen sich die aromatischen Amidosäuren mit Alkohol und Salzsäure nicht in gleicher Weise glatt esterificiren<sup>1)</sup>, wie die übrigen Carbonsäuren, da die durch die Amidgruppe bedingte Salzbildung störend wirkt. Allein, die Fähigkeit, mit Salzsäure Salze zu bilden, ist bei den, mit mehreren negativen Radicalen substituirten Amidosäuren kaum mehr vorhanden, und so denke ich, dass die Untersuchung sich mit der, nicht allzuschwer zugänglichen

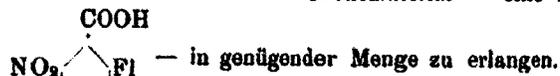


bei welcher das Carboxyl sich zwischen Chlor und der Amidgruppe befindet, wird durchführen lassen.

<sup>1)</sup> H. Schiff, Ann. d. Chem. 201, 366. Vergl. auch G. Mäller, diese Berichte 19, 1494.

Wenn es erlaubt ist, eine Voraussage zu wagen, so möchte ich es als wahrscheinlich bezeichnen, dass diese Säure sich den methyl- und hydroxylhaltigen anschliessen, dass also die Amidogruppe die Esterbildung zwar in der Kälte ganz aufheben, in der Hitze aber nur verzögern wird<sup>1)</sup>.

Die bezüglichen Versuche sind bereits in Angriff genommen. — Auch der Einfluss des Fluors, welches den Halogenen analog zu wirken pflegt, aber mit dem Atomgewicht 19 den Radicalen OH und CH<sub>3</sub> nahe steht, verdient geprüft zu werden. Hoffentlich gelingt es, das hierzu erforderliche Versuchsmaterial — eine Säure der Formel



Noch muss ich darauf hinweisen, dass die relativen Raumerfüllungen der Radicale und Gruppen hier direct der Grösse ihrer Atomgewichte entnommen sind, abweichend von der Methode, dieselben aus dem beobachteten specifischen Volumen der Verbindungen abzuleiten. Eine weitgehende Uebereinstimmung zwischen der einen und der anderen Betrachtungsweise ist nicht zu erwarten. Denn abgesehen davon, dass durch die neueren Forschungen<sup>2)</sup> das alte Lehrgebäude von dem Molecularvolumen ganz ins Wanken geraten ist, bleibt zu erwägen, dass bei der Berechnung der Raumerfüllung der Radicale aus den specifischen Volumen sich die gesammte Raumerfüllung derselben ergibt; im vorliegenden Falle aber kommt es auf diese garnicht an, sondern lediglich auf die Raumerfüllung der dem Benzolkern räumlich nahe stehenden Atome. So erscheint es z. B. sehr wohl möglich, dass Methyl und alle seine normalen Homologen ganz den gleichen Wirkungswerth haben, da doch vor Allem nur das erste, direct an den Benzolkern gebundene Kohlenstoffatom in Betracht kommt, weniger oder garnicht aber die anderen, welche räumlich weit von der Carboxylgruppe entfernt sind und daher ver-

<sup>1)</sup> Seit Absendung des Manuscriptes habe ich diesen Versuch angestellt, so dass ich das Ergebnis noch in der Correctur mittheilen kann. Die Säure liefert wie erwartet bei 0° keine Spur eines Esters, dagegen bei der oben beschriebenen Behandlung in der Hitze 22 pCt. Demnach ist die Voraussage völlig bestätigt; trotzdem möchte ich den Versuch nicht als entscheidend ansehen. Da der erhaltene Ester eine amorphe, bei 150—160° verkohlende Substanz ist, welcher zwar in kalten Alkalien unlöslich und durch kochende alkoholische Kalilauge verseifbar ist, im übrigen aber doch nicht die gewöhnlichen Eigenschaften der Ester zeigt. Ich beabsichtige daher, den Versuch noch auf andere negativ substituirte Amidosäuren auszudehnen.

<sup>2)</sup> Man vergleiche besonders Horstmann in Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., I. Bd., III. Abth., II. Capitel, Braunschweig 1893, S. 446.

muthlich einen erschwerenden Einfluss auf die Esterbildung ebenso wenig ausüben werden, wie Substituenten, welche sich in Meta- und Parastellung zum Carboxyl befinden.

#### Verseifbarkeit isomerer Ester.

3. Ein besonderes Interesse verdient in Rücksicht auf die zu prüfende Hypothese die Verseifbarkeit der isomeren Ester.

Die Säuren der Formel  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{R} \end{array}$  setzen der Esterbildung grossen

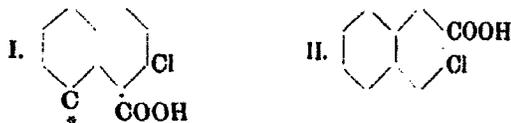
Widerstand entgegen, es könnte daher zunächst erwartet werden, dass sie sich auch als leichter verseifbar erweisen werden, wie ihre Isomeren. Vom Standpunkte der Hypothese aber ist das Gegentheil zu erwarten.

Wird die Esterbildung dadurch erschwert, dass die Raumerfüllung zweier benachbarter Radicale den Zutritt der Alkyle verhindert, so werden diese, wenn sie einmal gewaltsam eingeführt worden sind, wiederum durch die Nähe jener benachbarten Radicale vor weiteren Angriffen geschützt werden. Diese Erwägung führte zu

der Annahme, dass die Ester der Säuren  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ , welche sich

schwierig erzeugen lassen — wenn einmal gebildet — auch viel schwieriger verseifbar sein werden, als ihre leicht darstellbaren Isomeren. Diese sich aus der Hypothese ergebende Schlussfolgerung, welche zur Prüfung ihrer Berechtigung besonders brauchbar erscheint, hat sich in der That vollkommen bestätigt.

Zur Prüfung dienten zunächst die beiden Chlornaphtoësäuren, welche nach den Versuchen des Hrn. Nerking, die in meiner 4. Abhandlung mitgetheilt sind<sup>1)</sup>, sich bei der Esterificirung ganz verschiedenen verhalten:



Säure I verhält sich gleich einer *o*-disubstituirten Benzoësäure, indem das mit einem Stern bezeichnete Kohlenstoffatom wie ein in *o*-Stellung befindlicher Substituent wirkt: sie gab mit Alkohol und Salzsäure in der Kälte keinen Ester. Die Säure II dagegen, bei welcher nur einer der Ortho-Plätze neben dem Carboxyl besetzt ist, gab in der Kälte leicht und glatt mehr als 90 pCt. Ester.

Beide Säuren habe ich nun in ihre Aethylester übergeführt — Säure I mittels des Silbersalzes, Säure II mit Hilfe von Alkohol

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 182.

und Salzsäure — und es wurde nunmehr die Verseifungsgeschwindigkeit in folgender Weise bestimmt:

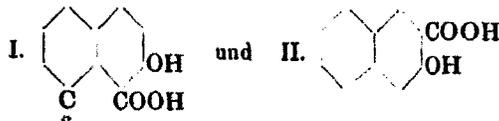
0.7 g jedes der beiden Ester wurden in 9.1 ccm Weingeist gelöst, mit einer Lösung von 1.71 g Aetznatron in 76 ccm Weingeist vermischt und beide Verseifungsgemische in einem und demselben Wasserbehälter von 12° C. 2 Stunden stehen gelassen. Alsdann wurde mit Wasser verdünnt, der unangegriffene Ester mit Aether extrahirt und die durch Verseifung gebildete Säure aus der angesäuerten Lösung des Kalisalzes mit Aether extrahirt.

So wurden gewonnen:

aus dem Ester der Säure I: keine wägbaren Mengen Säure,  
 » » » » » II: 0.5 g Säure.

Dies überraschende Resultat zeigt deutlich, dass derjenige Ester, welcher sich schwer bildet, auch bei weitem schwerer verseift wird als der isomere.

Zu einem ganz gleichen Ergebnisse gelangte ich bei der Untersuchung der beiden Oxynaphtoösauren der Formel:



von welchen die erste bei 0° keinen, die zweite dagegen ca. 90 pCt. Ester giebt.

Beide Säuren wurden in ihre Methylester übergeführt, die erstere mittels des Silbersalzes, die zweite mittels Alkohol und Salzsäure; 0.92 g jedes der beiden Ester wurden in 12 ccm Alkohol gelöst, die Lösung mit einer Auflösung von 2.25 g Kali in 50 ccm Weingeist versetzt und beide Lösungen im Wasserbade von 15° C. 4 Stunden stehen gelassen. Alsdann wurde mit Wasser versetzt, die unverseiften Ester mit Kohlensäure ausgefällt und mit Aether ausgezogen. Darauf wurden die alkalischen Lösungen der entstandenen Kalisalze angesäuert und mit Aether extrahirt. Man erhielt:

aus Ester I: keine wägbaren Mengen,  
 » » II: 0.29 g Säure.

Das Ergebniss, dass Ester, welche sich leicht bilden, auch leicht verseifbar sind und umgekehrt, scheint ein allgemein gültiges zu sein.

Weiter unten wird gezeigt werden, dass die *o*-substituirten Benzoesäuren sich bei weitem langsamer esterificiren lassen als ihre Isomeren. Entsprechend fand ich auch, dass z. B. der *o*-Brombenzoesäureester sich viel langsamer verseifen lässt, als die isomere Meta-Verbindung.

Ferner sei hier auf die Untersuchungen von Brühl<sup>1)</sup> hingewiesen, welcher bei unsymmetrischen Dicarbonsäuren, wie Campher-säure, folgendes constatirt hat: eine unsymmetrische Dicarbonsäure,

welche ich durch die Formel:  $\begin{matrix} a. \text{COOH} \\ b. \text{COOH} \end{matrix}$  ausdrücken will, möge durch Alkohol und Salzsäure in sauren Ester übergeführt werden

und der so entstehende Ester möge die Formel haben:  $\begin{matrix} a. \text{COOCH}_3 \\ b. \text{COOH} \end{matrix}$

Das an a gebundene Carboxyl sei somit das leichter esterificirbare.

Wird nun andererseits der neutrale Ester:  $\begin{matrix} a. \text{COOCH}_3 \\ b. \text{COOCH}_3 \end{matrix}$  bereitet und

dieser unvollständig verseift, so wird nicht das schwerer, sondern das leichter einführbare Alkyl abgespalten, man erhält den Ester

$\begin{matrix} a. \text{COOH} \\ b. \text{COOCH}_3 \end{matrix}$

Geschwindigkeit der Esterbildung bei *o*, *m*- und *p*-substituirtten Säuren<sup>2)</sup>.

Da 2 in *o*-Stellung befindliche Substituenten die Esterificirbarkeit aromatischer Säuren in der Kälte aufheben, so liegt die Vermuthung nahe, dass auch schon ein Orthosubstituent eine beträchtliche Verzögerung der Esterbildung herbeiführen werde. Die herrschende Annahme der freien Drehbarkeit von einfach gebundenen Atomen um die Axe der verbindenden Valenz führt nämlich zu dem Schlusse, dass der Hydroxylwasserstoff der Benzoesäure sich ebenso häufig in der Nähe des Platzes 2 wie des Platzes 6 befindet.



Hindert nun das Eintreten von Radicalen an 2 und 6 die Esterbildung ganz, so ist anzunehmen, dass sie, falls nur einer dieser Plätze besetzt ist, bedeutend langsamer eintreten werde, wie beim Freisein beider Plätze. Denn im letzteren Falle kann die Esterbildung in jeder Zeit differential vor sich gehen, ist aber einer derselben besetzt, so wird sie sich nur in denjenigen Augenblicken vollziehen, in welchen der Hydroxylwasserstoff sich nicht auf der substituirtten, sondern auf der unbesetzten Seite befindet.

Bei meinen bisher vorliegenden Untersuchungen hatte eine derartige Verschiedenheit nicht zur Erscheinung kommen können, da stets nur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1796; 26, 284, 337, 1097.

<sup>2)</sup> Diese Arbeit war bereits abgeschlossen, als in der Ztschr. Physikal. Chem. 16, 385 die Arbeit von E. Petersen über die Geschwindigkeit der Methylesterbildung erschien.

auf Eintreten oder vollständiges Ausbleiben der Esterbildung geprüft, nicht aber Messungen des zeitlichen Verlaufs vorgenommen waren. Dabei hatte es sich gezeigt, dass bei der Benzoesäure und allen ihren Substitutionsproducten mit Ausnahme der beiderseits in *o*-Stellung substituirten, die Esterificirung in 12 Stunden in der Kälte vollendet ist.

Zeitliche Messungen habe ich nun in der Weise vorgenommen, dass isomere Säuren in gleich viel Alkohol, der mit Salzsäure gesättigt war, gelöst wurden und bei langsamem Durchströmen von Salzsäuregas 2 Stunden im gleichen Wasserbehälter der Esterificirung überlassen wurden. Leider mussten bei diesen Versuchen (abgesehen von der Toluylreihe) die *p*-Säuren ausser Betracht gelassen werden, da sie in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol sehr schwer, theilweise fast unlöslich sind, vergleichende Versuche aber nur mit Lösungen vorgenommen werden können. Die *o*- und *m*-Säuren sind indessen in der genannten Flüssigkeit genügend löslich, um den Versuch durchführbar zu machen.

Die Ausführung geschah folgendermassen: Je 1 g der Säure wurde in 10 ccm abs. Aethylalkohol gelöst, die Lösung mit 90 ccm mit Salzsäure gesättigtem abs. Aethylalkohol versetzt und durch dieselbe ein ganz langsamer Strom Salzsäuregas geleitet. Je 2 isomere Säuren wurden gleichzeitig behandelt und befanden sich in dem gleichen Kühlgefäss, dessen Temperatur möglichst constant auf 20° gehalten wurde. Nach 5 Stunden wurde mit Wasser verdünnt und sowohl der gebildete Ester als die unveränderte Säure bestimmt.

Es ergab sich:

bei	<i>o</i> - 26 pCt.	<i>m</i> - 59 pCt.	<i>p</i> -Toluylsäure 41.8 pCt. wurden esterificirt.
bei	<i>o</i> - 30.5 pCt.	<i>m</i> -Brombenzoësäure 69.6 pCt. wurden esterificirt.	
bei	<i>o</i> - 8.3 pCt.	<i>m</i> -Nitrobenzoësäure 69.9 pCt. wurden esterificirt.	

Diese Versuche zeigen also aufs Deutlichste, dass stets die *o*-Verbindungen bei weitem langsamer esterificirt werden, als ihre Isomeren.

Hier möge noch ein Versuch über

die Verseifung des *o*- und *m*-Brombenzoësäureesters hinzugefügt sein.

Um zu zeigen, dass auch in anderen als den bisher geprüften Fällen stets die schwerer entstehenden Ester auch die schwerer verseifbaren sind, wurde die Verseifung des *o*- und des *m*-Brombenzoësäureesters vorgenommen.

Der Versuch wurde wiederum so angestellt, dass je 0.92 g des Esters in 12 ccm Weingeist gelöst und mit einer Lösung von 2.25 Aetzkali (entspr. 10 Mol.) in 100 ccm Weingeist vermischt wurde.

Beide Mischungen blieben im gleichen Wassergefäss bei 15° C. 2 Stunden lang stehen. Alsdann wurde die Menge gebildeter Säure bestimmt. Es ergab sich aus

aus *o*-Brombenzoesäureäthylester: 0.56 g Säure  
 » *m*- » » 0.72 g »

dennach verseifter Ester in Procenten:

*o* 69 pCt. *m* 89 pCt.

Es zeigt sich also wiederum, dass der schwerer entstehende Ester auch bei weitem schwieriger verseift wird.

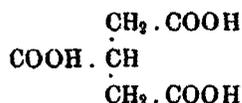
Im Vorstehenden ist eine grössere Anzahl von Versuchen besprochen, deren Ergebnisse sämtlich im Einklang mit der stereochemischen Hypothese stehen, zu deren Prüfung dieselben unternommen wurden.

Es versteht sich von selbst, dass ein Beweis der Richtigkeit dieser Annahme in ihnen nicht erblickt werden kann, immerhin aber wird der Umstand, dass diese so ganz verschiedenartigen Versuche niemals zu einem, der Hypothese widersprechenden Ergebnisse geführt haben, als eine Stütze derselben angesehen werden können.

Ein wichtiges Argument für dieselbe bietet auch das folgende: Tricarballysäure giebt bei 0° glatt einen Tri-Ester, während Hemimellithsäure nur einen Di-Ester liefert. Beide Säuren sind einander analog constituirt, wie die Formeln zeigen:



Wenn nun bei der Hemimellithsäure das mittlere Carboxyl nicht esterificirbar ist, wohl aber leicht bei der Carballylsäure, so liegt es nahe, den Grund hierfür darin zu suchen, dass die, die Carboxyle tragenden Kohlenstoffatome bei offenen Ketten beweglich, bei geschlossenen aber festgelegt sind. Bei der Carballylsäure sind die Kohlenstoffatome um die Axe der verbindenden Valenz drehbar, und sie wird in denjenigen Momenten, in welchen sie der Form:



entspricht, der Esterificirung keine oder nur geringe Schwierigkeiten bietet. Eine solche Lage aber ist bei der Hemimellithsäure, in welcher

die, die Carboxyle tragenden Kohlenstoffatome festgelegt sind, nicht möglich. Man vergleiche hierüber auch die nachfolgende Abhandlung von van Loon: Ueber Esterbildung bei der Mellithsäure und den beiden Hydromellithsäuren.

Säuren der Formel  $M_s \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$  und  
 $M_s \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ .

Unter den Säuren, deren Darstellung nach den zuvor gegebenen Darlegungen für die vorliegende Untersuchung nothwendig war, befindet sich auch eine symmetrisch substituirte Phenylpropionsäure und eine entsprechende Benzoylpropionsäure, von welchen oben mitgetheilt wurde, dass sie sich glatt esterificiren lassen. Hier möge noch kurz über die Darstellung solcher Säuren berichtet werden.

Symmetrische Tribromphenylpropionsäure<sup>1)</sup>.

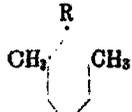
Um zu einer Säure der Formel  $M_s \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$  zu gelangen, gedachte ich zunächst vom Mesitylaldehyd<sup>2)</sup>,  $C_6H_2(CH_3)_3CHO$ , auszugehen, diesen in die entsprechende Zimmtsäure zu verwandeln und letztere zu reduciren.

Leider zeigte sich aber dieser Aldehyd der Perkin'schen Synthese nicht zugänglich<sup>3)</sup>. Ich habe daher statt der dreifach methy- lirtten die dreifach gebromte Säure zu gewinnen gesucht.

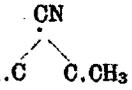
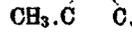
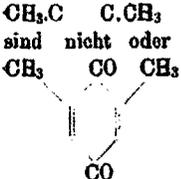
<sup>1)</sup> Die folgenden, auf die Gewinnung dieser Säure abzielenden Versuche, sowie die Darstellung und Untersuchung derselben sind im hiesigen Laboratorium von Hrn. Dr. J. J. Sudborough ausgeführt.

<sup>2)</sup> Feith, diese Berichte 24, 3542.

<sup>3)</sup> Es ist eine ganz allgemeine Erscheinung, dass aromatische Körper,

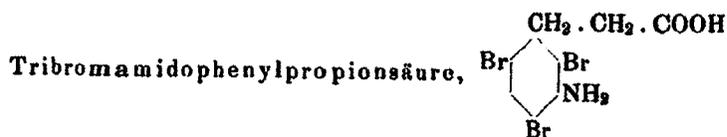
welche einen Substituenten R in der Stellung  enthalten, gewisse

sonst typische Reactionen nicht zeigen, was gewiss ebenfalls auf räumliche Verhältnisse zurückzuführen ist. Ich verweise auf folgende Beispiele:

Die Nitrile  sind meist nicht verseifbar; die Ketone  lassen sich nicht in Oxime überführen. Die Säuren  sind nicht oder nur schwer esterificirbar. Chinone der Formel  lassen sich nicht in Dioxime überführen. (Kehrmann,

diese Berichte 21, 3315; Journ. f. prakt. Chem. 40, 257.)

Dies geschah — wie schon erwähnt durch Hrn. Dr. J. J. Sudborough — auf folgendem Wege, welcher sich meist bewährt, wenn es sich um Darstellung symmetrisch trisubstituierter Säuren handelt: es wird eine Nitrogruppe in *m*-Stellung zu der, die Carboxylgruppe tragenden kohlenstoffhaltigen Seitenkette eingeführt, die Nitro- zur Amidogruppe reducirt und dann die Amidosäure mit Bromwasser bromirt. Da nach dem Orientierungsgesetz die so eingeführten Substituenten stets zum Amid in die Para- und in die beiden Orthostellungen treten, so werden auf solche Art stets symmetrisch trisubstituierte Säuren erhalten. Im vorliegenden Falle wurde *m*-Nitrozimmtsäure reducirt, die Amidosäure tribromirt und die Amidogruppe eliminirt. Bei der Reduction vollzog sich zugleich die Umwandlung der substituirten Zimmtsäure in die entsprechende Phenylpropionsäure.

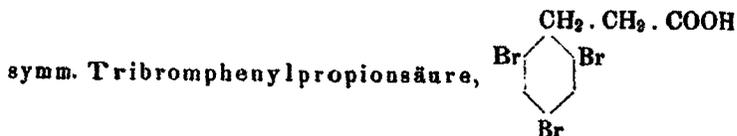


10 g *m*-Nitrozimmtsäureäthylester wurde in 30 g Alkohol suspendirt und dann allmählich 24 g Zinkstaub unter Zusatz von 80 g concentrirter Salzsäure eingetragen. Nach 24stündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch mit Soda neutralisirt und mit Essigsäure schwach angesäuert. Aus der sauren Lösung wurde das Zink durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat mit etwas Schwefelsäure versetzt und eingedampft. Da sich das schwefelsaure Salz der in Lösung befindlichen *m*-Amidohydrozimmtsäure nicht abschied, so wurde die Lösung direct mit überschüssigem Bromwasser behandelt. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde durch Auflösen in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt, und endlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Säure bildet glänzende Blättchen, die bei 188° schmelzen.

Sie sind die erwartete Tribrom-*m*-amidophenylpropionsäure.

Analyse: Ber. Procente: Br 59.70, N 3.48.  
Gef. » » 59.66, » 3.63.

Bei der Esterificirung ergaben 0.5 g der Säure in der Kälte 98.8 pCt. Ester.



Durch eine siedende alkoholische Lösung der Amidosäure wird ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde lang ein Strom »salpetriger Säure« geleitet, der auf Zusatz von Wasser erhaltene Niederschlag in Ammoniak gelöst

und mit Salzsäure ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bildet die Säure feine Nadeln, die bei 150° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 62.01.

Gef. » » 62.12.

0.5 g dieser Säure gaben in der Kälte mit Alkohol und Salzsäure 88.5 und 89.2 pCt. Ester.

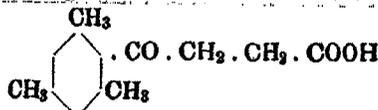
Der Ester bildet feine Nadeln, die bei 78° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 59.85.

Gef. » » 59.91.

symm. Trimethyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure.

Als Beispiel eines Körpers von der Formel  $\text{Ms} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH}$  erschien die Verbindung



geeignet. Das dieser Mesitylverbindung entsprechende Phenylderivat ist von Burker<sup>1)</sup> aus Benzol, Bernsteinsäureanhydrid und Chloraluminium erhalten worden. Die gesuchte Verbindung wurde dementsprechend leicht aus Mesitylen gewonnen.

Zur Darstellung lässt man 5 g Mesitylen, in 45 g Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 4.16 g Bernsteinsäureanhydrid und 6.5 g Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden stehen.

Das zusammengeballte Reactionsproduct wird vom Schwefelkohlenstoff getrennt, mit Eiswasser zersetzt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Das dabei resultirende Oel wird beim Zerreiben mit Wasser fest. Die Reinigung erfolgte in gewöhnlicher Weise durch Lösen in Soda und Ausfällen mit Salzsäure.

Die aus Ligroinbenzol umkrystallisirte Säure bildet Nadeln und schmilzt bei 109°. Ihre von Hrn. stud. Shuk off ausgeführte Analyse ergab:

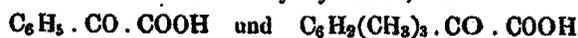
Procente: C 70.62, 70.65, H 7.15, 7.22.

Ber. » » 70.90, » 7.28.

Wie schon oben mitgetheilt, lieferte die Säure 88.5 und 89.2 pCt. Ester. —

Ich bemerke bei diesem Anlass, dass gewisse Säuren vom Typus der  $\beta$ -Benzoylpropionsäure eine unerwartete Unbeständigkeit zeigen.

Da sich die aromatischen Glyoxylsäuren, wie



durch Jodwasserstoff bei 160° leicht zu den entsprechenden Phenyl-essigsäuren reduciren lassen, so hoffte ich, in analoger Weise aus der Säure  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  durch Jodwasserstoff

<sup>1)</sup> A. ch. [5] 26, 435.

Mesitylbuttersäure erlangen zu können. Es zeigte sich aber, dass die Säure durch Jodwasserstoff in Mesitylen und Bernsteinsäure gespalten wird. Concentrirte Salzsäure bewirkte die gleiche Spaltung. Diese Erscheinung ist auffallend, da sonst eine solche Spaltung aromatischer Ketone nicht eintritt und daher die Annahme nahe liegt, sie wäre durch die Anwesenheit der Carboxylgruppe bedingt. Wenn dies der Fall ist, so erscheint es bemerkenswerth, dass die Glyoxylsäuren, bei welchen doch die Carboxylgruppe mit dem Ketoncarbonyl sogar direct verbunden ist, bei der angegebenen Behandlung sich vollkommen beständig erweisen und nicht, in analoger Weise, in Kohlenwasserstoff und Oxalsäure gespalten werden. —

Meinen Assistenten Hrn. Dr. G. Heyl und Dr. M. v. Recklinghausen danke ich bestens für die erfolgreiche Hilfe, welche sie mir bei den beschriebenen Versuchen geleistet haben<sup>1)</sup>.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

#### 254. J. van Loon: Ueber Esterbildung bei der Mellithsäure und den beiden Hydromellithsäuren.

(Eingegang. am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Bei der Untersuchung der Mellithsäure constatirten schon Wöhler und Schwarz<sup>2)</sup> zu ihrer Ueberraschung, dass dieselbe mit Alkohol und Säuren keinen Ester gebe, und erst durch die später eingeführte Methode der Behandlung von Silbersalzen mit Jodalkylen gelang die Darstellung der Mellithsäureester<sup>3)</sup>.

Da die Frage, ob die Mellithsäure bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure gar keinen Ester bildet, nach den neuen Untersuchungen über Esterbildung eine besondere Wichtigkeit erlangt hat, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Professor Victor Meyer den Gegenstand von Neuem eingehend geprüft. Nach dem Estergesetz darf von der Mellithsäure die Bildung weder eines neutralen noch eines sauren Esters erwartet werden.

<sup>1)</sup> Das Manuscript der vorstehenden Abhandlung war bereits vollendet, als die interessante Arbeit von R. Wegscheider »Untersuchungen über die Hemipinsäure und die Esterbildung« (Monatsh. f. Chem. 10, 75) erschien, welche viele Beziehungen zu dem hier Mitgetheilten enthält. Auf den Inhalt derselben konnte daher an den bezüglichen Stellen nicht Bezug genommen werden.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 66, 49.

<sup>3)</sup> Busse und Kraut, Ann. d. Chem. 177, 272.

Zur Prüfung habe ich die folgenden Versuche angestellt, welche zeigen, dass die Mellithsäure, wie zu erwarten war, durch Alkohol und Salzsäure gänzlich unesterificirbar ist und dass die bei der Behandlung wieder gewonnene Säure keine Estersäure, sondern unveränderte Mellithsäure ist.

#### Mellithsäure.

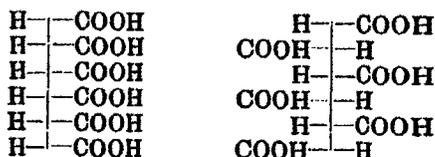
1 g Mellithsäure wurde nach der Vorschrift von V. Meyer <sup>1)</sup> esterificirt. Die mit Aether ausgezogene Flüssigkeit muss den eventuell gebildeten neutralen Ester enthalten. An Aether gab dieselbe indessen nichts ab. Löst man den Verdampfungsrückstand dieser Lösung in Wasser und neutralisirt man mit Ammon, so krystallisirt das Ammonsalz der Mellithsäure in den charakteristischen Formen aus. Beim Eintropfen der heissen Lösung dieses Salzes in kochende Silbernitratlösung fällt ein weisses körniges Silbersalz aus.

Analyse: Ber. für mellithsaur. Silber.

Procente: Ag 65.8.

Gef. » » 65.8.

Nachdem somit gezeigt war, dass die Mellithsäure mit Alkohol und Salzsäure gar nicht esterificirbar ist, erschien es von grossem Interesse, die beiden isomeren Hexahydroderivate derselben der gleichen Untersuchung zu unterziehen. Nach dem herrschenden, durch A. von Baeyer auf Grund der van't Hoff'schen Arbeiten begründeten Vorstellungen über die cis- und trans-Säuren sind dieselben als cis- und trans-Form der Cyclohexanhexacarbonsäure anzusehen und können wohl, wenn man das Cyclohexan durch das Schema eines verticalen Striches andeutet, übersichtlich folgendermaassen formulirt werden:



Hydromellithsäure, Isohydromellithsäure,  
unbeständig, maleinartig.      beständig, fumarartig.

Die Formulirung lässt erkennen, dass die beiden Säuren zur Prüfung der von Victor Meyer aufgestellten stereochemischen Hypothese geeignet sind. Wird die Esterbildung bei Säuren der Formel:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 510.

durch die Raumfüllung der beiden, in *o*-Stellung befindlichen Substituenten verhindert, so ist zu erwarten, dass die Hydromellithsäure der Esterbildung einen grösseren Widerstand entgegensetzen werde, als die Isohydromellithsäure. Denn bei der letzteren sind die 6 Carboxylgruppen räumlich viel weiter von einander getrennt als bei der Isomeren, bei welcher die Nähe der sämtlichen Gruppen die Esterbildung wohl zu verhindern geeignet erscheint.

Diese Erwägungen gaben die Veranlassung, das Verhalten der beiden Säuren bei der Esterbildung zu studiren.

Vorläufige Versuche ergaben, dass die beiden Säuren bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure keine neutralen Körper liefern, sondern dass als Producte der Reaction nur stark saure, in Wasser leicht lösliche Substanzen entstehen, welche man zunächst wohl geneigt sein konnte, in beiden Fällen für die unveränderten Säuren zu halten. Freilich gelang es nicht, die beiden Producte ganz als solche rein zu erhalten. Da die Hydromellithsäure bekanntlich eine hygroskopische, aus einem complicirten Gemenge schwer rein zu erhaltende Verbindung ist, und da die, aus Isohydromellithsäure erhaltene Säure sich verschieden von dieser erwies, insofern für das Silbersalz derselben ein geringerer Silbergehalt gefunden wurde, so habe ich, um die Frage nach etwaiger Bildung saurer Ester in ganz unzweideutiger Weise zu entscheiden, folgenden Weg eingeschlagen:

Die beiden Säuren wurden mit Alkohol und Salzsäure in der bekannten Weise behandelt, die erhaltenen Producte nach völliger Beseitigung des Alkohols (in der weiter unten zu beschreibenden Weise) scharf getrocknet und dann durch mehrtägiges Kochen mit wässriger Natronlauge am Rückflusskühler verseift; alsdann wurde geprüft, ob hierbei Methylalkohol gebildet werde oder nicht. Das Ergebniss war:

Die Hydromellithsäure ergab nicht die geringste Spur von Methylalkohol, während aus der Isohydrosäure Methylalkohol in Substanz isolirt werden konnte, welcher in Jodmethyl übergeführt wurde. Letzteres wurde völlig rein erhalten und mit aller Sicherheit identificirt. Im Folgenden gebe ich die genaue Beschreibung der Versuche.

#### Hydromellithsäure.

Die Hydromellithsäure stellte ich nach Baeyer<sup>1)</sup> dar durch Reduction der Mellithsäure mittels Natriumamalgam. Die Reaction gelingt am besten, wenn man auf dem Wasserbad erhitzt und Kohlen säure durchleitet. Die Säure wird mittels ihres Bleisalzes isolirt und daraus mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Beim Eindampfen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 7, 1.

der Lösung bleibt sie als hygroskopischer, sehr zäher Syrup zurück, der später undentlich krystallinisch wird, ganz wie es Baeyer beschreibt. 4 g Hydromellithsäure wurden in bekannter Weise estericirt. Nach 12 Stunden setzt man soviel verdünnte Natronlauge zu, bis die Flüssigkeit nur noch ganz schwach sauer reagirt, dampft zur Trockne und erhitzt während eines Tages auf dem Wasserbad, um den Alkohol ganz auszutreiben. Den Rückstand verseift man durch zweitägiges Kochen mit verdünnter Natronlauge, und destillirt dann mit dem Hempel'schen Aufsatz 100 ccm ab. Diese 100 ccm werden noch zweimal fractionirt; so wurde eine Fraction von 4 ccm erhalten. Aus dieser Flüssigkeit konnte durch Sättigen mit Potasche kein Alkohol abgeschieden werden, während es mir sehr wohl gelang, aus 400 ccm Wasser 0.1 g absichtlich zugesetzten Methylalkohol zu isoliren.

Das Ergebniss zeigt, dass das Einwirkungsproduct von Methylalkohol und Salzsäure auf Hydromellithsäure sicher kein Ester ist, wie Baeyer, der es zuerst (in der Aethylreihe) gelegentlich darstellte, aber nicht analysirte, vermuthet hatte.<sup>1)</sup> Die Reindarstellung eines Silbersalzes aus dem Producte gelang mir nicht. Dies ist wohl eine theilweise veränderte, vielleicht zum Theil anhydrisirte Hydromellithsäure.

#### Isosäure.

Die Isosäure stellte ich nach Baeyer<sup>2)</sup> dar durch Erhitzen von Hydromellithsäure mit Salzsäure auf 180°. Sie bildet weisse, harte Prismen, die in Wasser leicht löslich sind, schwer aber in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. Procente: C 41.4, H 3.4.  
Gef. » » 41.6, » 3.1.

Zur weiteren Identificirung stellte ich den neutralen Methylester aus dem Silbersalz und Jodmethyl dar; er zeigte den von Baeyer angegebenen Schmelzpunkt 124°.

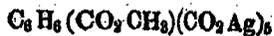
Mit 7 g dieser Säure wurde genau verfahren wie bei der Hydromellithsäure angegeben; bei dieser Operation konnte ca. 0.7 ccm feuchter Methylalkohol in Substanz isolirt werden. Dieses lieferte beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 100° ein Oel, das aus dem mit Wasser verdünnten Inhalt der Röhre mit Wasserdampf gewonnen wurde. Nachdem es mit einer Spur Kalilauge entfärbt, gewaschen und getrocknet war, zeigte es den Sdp. 42.5° des Jodmethyls.

Demgemäss liefert die Isosäure, im Gegensatze zu ihrer isomeren, bei der Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure zwar keinen neutralen, wohl aber einen sauren Methylester.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. Suppl. 7, 18.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 7, 43.

Dieser wurde in Silbersalz übergeführt, dessen Metallgehalt auf die Formel:



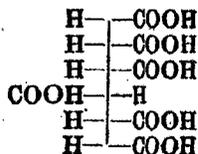
stimmte:

Analyse: Ber. Procents: Ag 60.2.

Gef. " " 60.3.

In diesen der Theorie nach voranzusehenden Ergebnissen darf eine neue Stütze der stereochemischen Hypothese über die Ursache des Estergesetzes erblickt werden.

Der Umstand, dass in der Isohydromellithsäure nur ein Carboxyl durch Alkohol und Salzsäure esterificirbar ist, lässt es möglich erscheinen, dass in ihr nur ein Carboxyl aus der cis- in die trans-Stellung übergegangen sei, dass sie also die Constitution



besitze. Diese Formel lässt vermuthen, dass die Säure leicht einen Monoester, etwas schwieriger einen Triester geben werde. Die Darstellung dieses letzteren mittels Alkohol und Salzsäure ist mir indessen trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

#### Berichtigungen:

- Jahrg. 28, Heft 1, S. 97, Z. 10 v. u. lies: » $(CH_3 \cdot C_6H_5)_2 = J_2 C_{13} O_7$ « statt » $(CH_3 \cdot C_6H_5) = J C_{13} O_7$ «.
- » 28, » 7, S. 822, Z. 11 v. u. lies: »Sedgwick« statt: »Sedzwick«.
- » 28, » 7, S. 920, Z. 7 v. o. lies: » $\gamma$ - $\xi$ « statt » $p$ - $q$ «.
- » 28, » 7, S. 920, Z. 8 v. o. am Ende der Formel lies: » $(CH_2)_2$ « statt » $COH_2$ «.
- » 28, » 8, S. 987, Z. 7 v. u. lies: »leicht Kohlensäure abspaltet« statt »nicht Kohlensäure abspaltet«.
- » 28, » 8, S. 989, Fussnote 2 lies: »Journ. prakt. Chem.« statt »Journ. chem. Soc.«.
- » 28, » 8, S. 1013, Z. 16 v. u. lies: »S 16.00 N 14.00« statt »C 16.00 H 14.00«.

