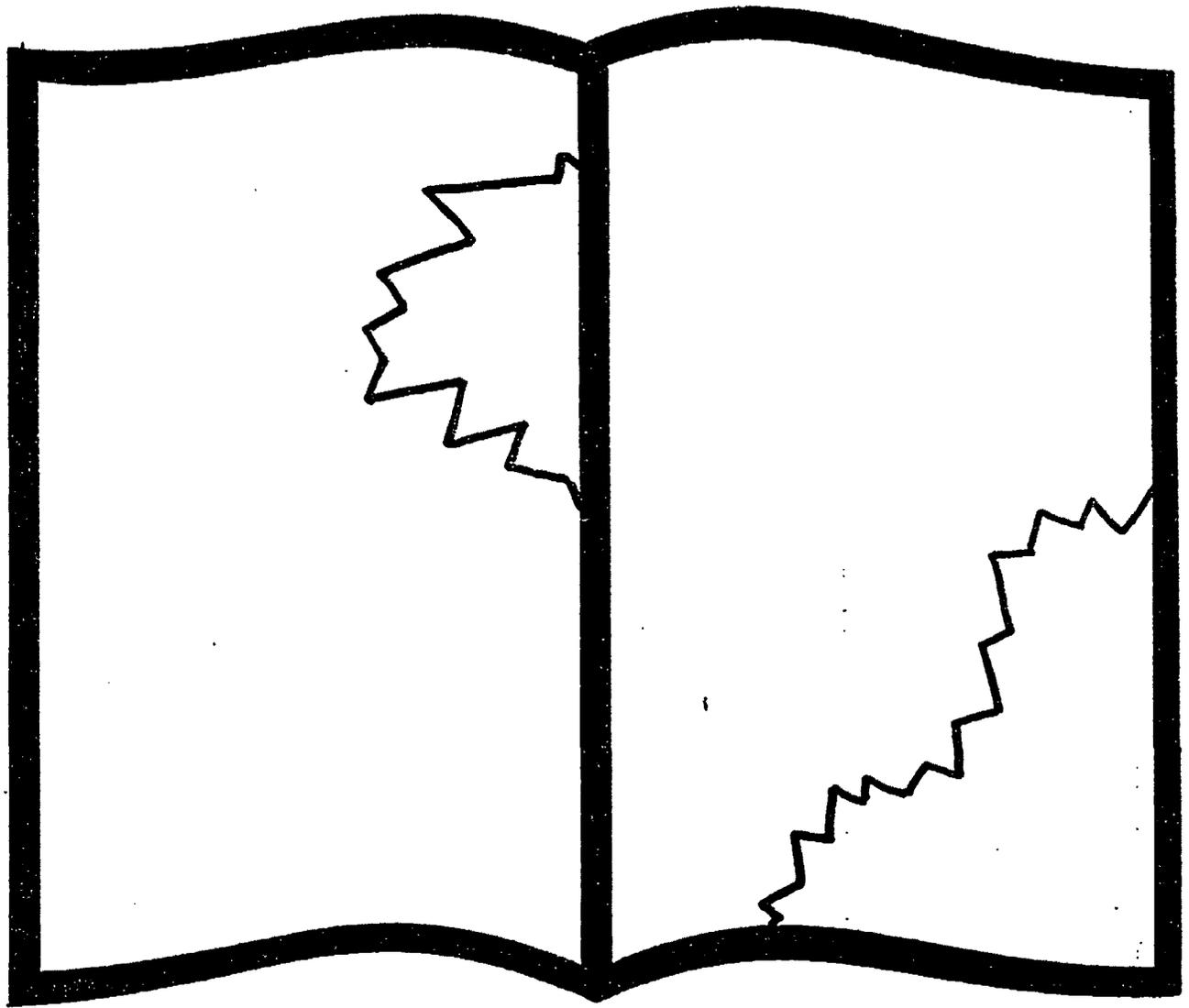


***Berichte der deutschen  
chemischen Gesellschaft***

**Tome 2**

**1895**



CPm 9

# BERICHTE

DER



## DEUTSCHEN

# CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD. TIRMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

28/2

ACHTUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

## BAND II.

Protokoll der Sitzung vom 27. Mai Seite 1275.

»	»	»	»	10. Juni	»	1371.
»	»	»	»	24. »	»	1467.
»	»	»	»	15. Juli	»	1618.
»	»	»	»	29. »	»	1837.

LAKE FOREST  
UNIVERSITY LIBRARY

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1895.

22326



## Sitzung vom 27. Mai 1895.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst sodann das in der Sitzung als Gast anwesende Fräulein Dr. Hirschcock und das auswärtige Mitglied Herrn Prof. Dr. N. Demjanoff aus Moskau.

Der Präsident theilt der Gesellschaft mit, dass Hr. Dr. F. E. Neumann, Professor der Physik an der Universität zu Königsberg gestorben sei. Derselbe habe sich durch seine physikalisch-mathematischen Arbeiten grosse Verdienste auch um die chemische Disciplin erworben. Die Anwesenden ehren das Andenken des Verstorbenen durch Erheben von ihren Sitzen.

Alsdann wird der hierunter abgedruckte Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 17. Mai 1895, sowie die ebenfalls hierunter abgedruckte Preisaufgabe der Stiftung Schnyder von Wartensee in Zürich verlesen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Chazon, Ernest, Paris;  
Miss Brud, Mary B., Bryn, Mawr Pa. U. S. A.;  
Bandrowsky, Dr. Franz Xaver von, Przemysl, Galizien;  
Schwarz, Dr. Wilhelm, Göttingen;  
Walther, Dr. Reinhold, Dresden;  
Minovici, S.,  
Eschepbach, P.,  
Sembritzki, Curt, } Berlin.  
Roth, Walter,

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Sondheimer, A., Bienenstrasse 12, Heidelberg (durch K. Auwers und A. Gattermann);  
Fr. Field, Eleanor, Royal Holloway College, Egham (Engl.) (durch S. Ruhemann und S. Gabriel);  
Simonis, H., Brückenallee 22, NW. Berlin (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);

Neudörfer, J., Techn. Hochschule, Wien IV (durch R. Benedikt und A. Bauer);  
 Ziegde, E., Bayreutherstr. 11, Erlangen (durch O. Fischer und M. Busch);  
 Pollak, Dr. F., Reichsrathsstr. 1, Wien I (durch J. Herzig und S. Hamerfeld);  
 Buchner, Max, chem. Lab. Maxst. 4, Würzburg (durch Davidson, William, A. Hantzsch u. W. Wislicenus).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

703. Beilstein, F., Handbuch der organischen Chemie. Lfrg. 44. Hamburg und Leipzig 1895.  
 757. Hjelt, Edv., Grunddragen af allmänna organiska Kemin. Trejde omarbetade upplagan. Helsingfors 1895.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Auszug aus dem  
 Protocoll der Vorstands-Sitzung  
 vom 17. Mai 1895.

Anwesend die Herren: E. Fischer, H. Drehschmidt, S. Gabriel, G. Kraemer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, C. Scheibler, F. Tiemann, W. Will.

14. Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

16. Einem Antrage des Hrn. A. Bistrzycki Folge gebend, beschliesst der Vorstand, diejenigen Zeitschriften, welche bei der Berichterstattung Berücksichtigung gefunden haben, unter Angabe der Jahrgänge beziehentlich Hefte und Seitenzahlen, sowie der zu ihrer Bezeichnung benutzten Abkürzungen alljährlich im letzten Hefte der Berichte am Schlusse des Referatentheiles zum Abdrucke zu bringen.

17. Die von der Stiftung von Schnyder von Wartensee in Zürich ausgeschriebene naturwissenschaftliche Preisaufgabe soll in der nächsten Sitzung der Gesellschaft verlesen und im Protocoll derselben zum Abdruck gebracht werden.

18. Der Vorstand ersucht Hrn. A. Pinner die Mitglieder in den mit den Heften zur Versendung kommenden Tagesordnungen der Sitzungen darauf aufmerksam zu machen, dass eine vorherige Anmeldung der in einer Sitzung zu haltenden Vorträge dringend erwünscht ist, und dass nicht angemeldete Vorträge erst nach Absolvierung der Tagesordnung, soweit dazu noch Zeit zur Verfügung steht, gehalten werden können.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

F. Tiemann.

**Naturwissenschaftliche Preisaufgabe,**  
ausgeschrieben von der Stiftung von Schnyder von Wartensee  
für Wissenschaft und Kunst in Zürich.

Die Stiftung von Schnyder von Wartensee erneuert für das Jahr 1897 die nachfolgende, s. Z. für 1894 ausgeschriebene, Preisaufgabe aus dem Gebiete der Naturwissenschaften.

Dabei gelten folgende Bestimmungen:

»Da die Zahlen, welche die Atomwärmen der Elemente darstellen, noch recht beträchtliche Abweichungen zeigen, so sind die von Hrn. Prof. H. F. Weber für Bor, Silicium und Kohle ausgeführten Untersuchungen über die Abhängigkeit der specifischen Wärmen von der Temperatur auf einige weitere, möglichst rein darzustellende Elemente auszudehnen, sowie auf Verbindungen, beziehungsweise Legirungen von solchen. Ueberdies sollen die Dichten und die thermischen Ausdehnungscoefficienten der untersuchten Substanzen sorgfältig ermittelt werden.«

Art. 1. Die einzureichenden Concurrenz-Arbeiten von Bewerbern um den Preis sind in deutscher, französischer oder englischer Sprache abzufassen und spätestens am 30. September 1897 an die in Artikel 6 unten bezeichnete Stelle einzusenden.

Art. 2. Die Beurtheilung derselben wird einem Preisgericht übertragen, welches aus nachbenannten Herren besteht:

Hr. Prof. Dr. Pernet in Zürich,

- » Prof. Dr. A. Hantzsch in Würzburg,
- » Prof. Dr. E. Dorn in Halle a/Saale,
- » Prof. Dr. J. Wislicenus in Leipzig und
- » Prof. Dr. G. Lunge in Zürich, als Mitglied der ausschreibenden Commission.

Art. 3. Für die Prämirung der eingegangenen Arbeiten stehen Fr. 4500 zur Verfügung, wovon ein Betrag von nicht unter 3000 Fr. für einen Hauptpreis, der Restbetrag für Nahepreise bestimmt ist.

Art. 4. Eine mit dem Hauptpreise bedachte Arbeit wird Eigenthum der Stiftung von Schnyder von Wartensee, die sich mit dem Verfasser über die Veröffentlichung der Preisschrift verständigen wird.

Art. 5. Jeder Verfasser einer einzureichenden Arbeit hat dieselbe auf dem Titel mit einem Motto zu versehen und seinen Namen in einem versiegelten Zettel beizulegen, welcher auf seiner Aussenseite das nämliche Motto trägt.

Art. 6. Die Arbeiten sind innerhalb der in Artikel 1 bezeichneten Frist unter folgender Adresse zu Händen des Preisgerichts an die Stiftung einzusenden: »An das Präsidium des Convents der Stadt-

bibliothek in Zürich (betr. Preisaufgabe der Stiftung von Schnyder von Wartensee für das Jahr 1897).

Zürich, den (31. December 1894).

Im Auftrage

des Convents der Stadtbibliothek Zürich:

Die Commission für die Stiftung von Schnyder v. Wartensee.

## Mittheilungen.

### 255. A. Werner und H. Buss: Beobachtungen über Benzyläther von Oximen.

(Eingegangen am 9. Mai.)

Bei Gelegenheit von Versuchen zur Darstellung von  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NH_2$ , wurden einige Beobachtungen über Benzyläther von Oximen gemacht, die hier kurz mitgetheilt werden mögen.

#### 1. Ueber einen festen Benzyl-O-äther des Benzaldoxims.

Trotzdem schon Beckmann<sup>1)</sup> bei seinen Versuchen zur Darstellung von  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin aus Benzaldoxim-O-benzyläther nur geringe Ausbeuten an ersterer Verbindung erhalten hatte, wurde versucht, die Verbindung auf diesem Wege zu erhalten.

$\alpha$ -Benzyläther des Benzaldoxims wurde auf dem Wasserbade mit concentrirter Salzsäure erhitzt. Wir erhielten jedoch nur geringe Mengen der zwischen 230—260° sublimirenden weissen Schüppchen des salzsauren  $\alpha$ -Benzylhydroxylamins.

Es blieb stets in der Flüssigkeit eine grössere Menge eines braunen Oeles zurück, welches durch Ausäthern und Entfärben der alkoholischen Lösung mit Thierkohle, beim Verdunsten des Alkohols fest wurde.

Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in feinen Nadeln, die bei 29° schmelzen.

Zur Controlle wurde nun die Darstellung des  $\alpha$ -Benzylhydroxylamins unter den von Beckmann (loc. cit.) angegebenen Versuchsbedingungen durchgeführt. 10 g Anti-Benzaldoxim-Benzyläther wurden mit je der 5-fachen Menge concentrirter wässriger Salzsäure und einer

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 515.

gesättigten Lösung von Salzsäure in absolutem Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Benzylhydroxylamin in feinen Krystallblättchen ab, aus 10 g Benzyläther wurde aber gewöhnlich nur 1 g salzsaures Benzylhydroxylamin gewonnen.

Wir untersuchten deshalb die alkoholische Lösung. Dieselbe wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei ein halbfestes Oel zurückblieb, das bald ganz erstarrte. Der feste Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}NO$ .

Procente: C 79.62, H 6.1, N 6.6.

Gef. » » 79.4, » 6.4, » 6.9.

Die Analyse zeigt somit, dass eine Verbindung von der Zusammensetzung des Benzyläthers des Benzaldoxims vorliegt.

Dass keine polymere Modification vorliegt, wurde durch eine Moleculargewichtsbestimmung in absolutem Aether bewiesen.

Abgewog.: Subst. 0.0635 g, Aether 9.7225 g. Siedepunkterhöhung 0.060.  
Berechnet 211. Gefunden 229.

Es scheint nach alledem ein fester Benzyl-O-äther des Benzaldoxims,  $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , vorzuliegen und zwar in einer Modification, die nur sehr schwer durch Salzsäure angegriffen wird. Ob dieselbe der Syn- oder der Antireihe angehört, ist vor der Hand nicht entschieden worden.

## 2. Ueber die Bildung von Acetoxim-*N*-Benzyläther.

Acetoxim ist schon zu verschiedenen Malen benzyliert<sup>1)</sup> worden; dass aber bei der gewöhnlichen Benzylierungsmethode neben dem Sauerstoffäther auch Stickstoffäther auftritt, scheint bis jetzt übersehen worden zu sein. Beckmann<sup>1)</sup> erwähnt, dass bei der Benzylierung nach der Methode von Japp und Klingemann sich neben dem bekannten öligen Benzyläther eine feste, aus Ligroin in Nadeln krystallisirende, bei 120 — 123° schmelzende Verbindung bildet. Dieser isomere Benzyläther entsteht auch bei der directen Benzylierung wie folgender Versuch zeigt.

1 Mol. Acetoxim in absolutem Alkohol mit 1 Mol. Natriumalkoholat gelöst und mit 1 Mol. Benzylchlorid versetzt, wird 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Verdunsten des Alkohols wird mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf übergetrieben. Die im Kolben nach Abdestilliren des öligen Aethers zurückbleibende Flüssigkeit ist trübe und scheidet nach dem Erkalten einen festen Körper ab, der nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 120° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: N 8.5.

Gef. » » 8.4, 8.48.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 439.

Die Verbindung bildet das charakteristische, salzsaure Salz vom Schmelzpunkt 189°, und ist somit Benzaldoximstickstoffbenzyläther,



Zürich, April 1895.

256. Alfred Werner und H. Buss: Beobachtungen über Nitrolsäuren.

(Eingegangen am 9. Mai.)

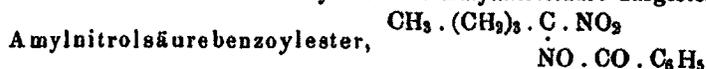
Vor einiger Zeit haben wir bei Gelegenheit einer Untersuchung über Nitrolsäuren einige Beobachtungen gemacht, die wir hier kurz mittheilen möchten.

I. Ester von Nitrolsäuren.

Da von den fetten Nitrolsäuren bis jetzt anscheinend nur die sich vom Nitromethan und Nitroäthan ableitenden in fester Form erhalten worden sind, somit näher charakterisirt werden konnten, die andern jedoch stets nur, wenn überhaupt, in öligem und unreinem Zustande erhalten wurden, so suchten wir, um dieselben charakterisiren zu können, nach gut krystallisirenden Derivaten. Feste, oder überhaupt analysenreine Alkyläther zu erhalten, gelang weder durch directe Alkylation, noch durch Einwirkung von Alkylhydroxylamin (speciell  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin) auf Dibromnitroäthan.

Dagegen konnten sehr leicht Acylverbindungen erhalten werden. Die von uns auch erhaltene Benzoylverbindung der Aethylnitrolsäure ist in der Zwischenzeit sowohl von V. Meyer als auch von Nef beschrieben worden.

Wir haben auch den Benzylester der Amylnitrolsäure dargestellt.



Die freie Amylnitrolsäure scheint bis jetzt nicht näher untersucht worden zu sein. Die einzige Angabe über diese Verbindung findet sich in der Abhandlung von V. Meyer über Nitrolsäuren<sup>1)</sup>. V. Meyer beschreibt die Darstellung folgendermaassen: Nitropentan wird bei mehreren Minuten anhaltendem Schütteln mit starker wässriger Kalilauge als Kaliumsalz gelöst. Die Kalilösung des Nitropentans giebt, wie die übrigen primären Nitrokörper, mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure die Rothfärbung, die bei weiterem Säurezusatz ver-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 175, 136.

schwindet, und die saure Flüssigkeit giebt mit Aether ausgeschüttelt eine sich in Alkalien mit rother Farbe lösende Substanz, ohne Zweifel Amylnitrolsäure. Die auf diese Weise von uns dargestellte Amylnitrolsäure bildet ein gelbliches Oel, das sich aber sehr schnell zersetzt, indem es schon nach sechs Stunden die Eigenschaft, sich in Alkalien mit rother Farbe zu lösen, verloren hat<sup>1)</sup>. Auch als versucht wurde, die ätherische Lösung mit Chlorkalium zu trocknen, zersetzte sie sich unter Entwicklung salpetriger Säure.

Dennoch gelingt es leicht, den Benzylester der Amylnitrolsäure zu fassen. Die Amylnitrolsäure wird in der alkalischen Lösung, in der sie entstanden ist, mit Benzoylchlorid geschüttelt. Die rothe Farbe verschwindet, und es scheidet sich ein weisser Körper ab, der aus Aether in prismatischen Krystallen vom Schmp. 83° erhalten wird.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{14}N_2O_4$ .

Procente: C 11.2.

Gef. » » 11.3.

Er ist sehr beständig.

Analog der Darstellung der Benzylester, können auch Benzolsulfonester von Nitrolsäuren erhalten werden.

Aethylnitrolsäurebenzolsulfonester,  $CH_3 \cdot C \cdot NO_2$   
 $N \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ .

Aethylnitrolsäure wurde in verdünnter alkalischer Lösung mit Benzolsulfochlorid geschüttelt. Die Rothfärbung verschwindet bald und es scheidet sich ein Körper ab, der aus Aether in würfelförmigen Krystallen vom Schmp. 90—91° erhalten wird.

Ber. für  $C_8H_8N_2SO_6$ .

Procente: C 39.3, H 3.28 N 11.48, S 13.11.

Gef. » » 39.4, » 3.2 » 11.7, » 13.5.

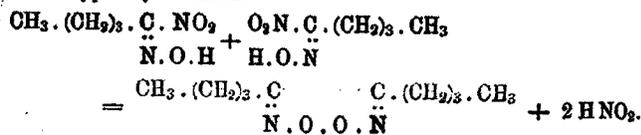
Auch diese Verbindung ist sehr beständig.

## II. Umsetzungen der Nitrolsäuren mit Salzsäure.

Die folgenden Versuche hatten den Zweck, festzustellen, ob die Nitrolsäuren analog den Oximen salzsaure Salze bilden.

Dabei stellte es sich heraus, dass die Verbindungen eine viel tiefer gehende Zersetzung erfahren, unter Ersatz der Nitrogruppe durch Chlor.

<sup>1)</sup> Ich vermute, dass hierbei unter Abspaltung von salpetriger Säure ein Dioximhyperoxyd entsteht:



A. Werner.

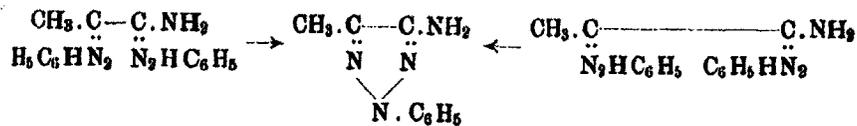






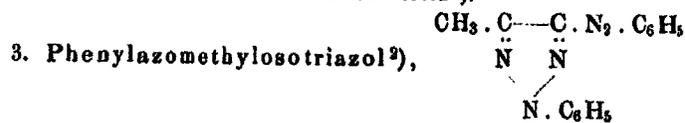
Für diese Anschauung spricht — abgesehen von der Osazon-reaction — folgende Thatsache:

Ueberführung in das Phenylazomethylsotriazol (Erhitzen mit Eisessig auf 250°) unter Verlust der Elemente des Anilins; zu demselben Osotriazolkörper gelangt man aus dem normalen Hydrazon des Acetylamidrazons:



Der Umstand, dass letztere Reaction mit dem früher erhaltenen Osazon viel leichter vor sich geht (Erhitzen mit Eisessig auf 150°), veranlasst mich, dem unter 2 genannten Osazon die Antistellung bezüglich der beiden Hydrazongruppen zuzuschreiben.

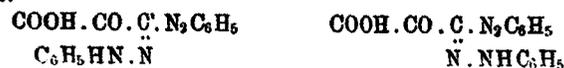
Aus Ligroin krystallisirt der Körper in weissen, seidglänzenden Nadeln (beim Liegenlassen an der Luft sich röthlich färbend — Oxydationserscheinung!) vom Schmelzpunkt 136°. Mit verdünnten Mineralsäuren bildet er Salze, die in kaltem wie heissem Wasser schwer löslich sind und sich in concentrirter Schwefelsäure ähnlich wie die freie Base selbst mit rothvioletter Farbe lösen<sup>1)</sup>.



unter Abspaltung von Wasser, Ammoniak und Stickstoff entstanden.

<sup>1)</sup> Ich habe vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Jens Müller (diese Berichte 27, 151) mitgetheilt, dass Formazyglyoxalsäure bei vorsichtiger Behandlung mit einer Lösung von Chlorzink in Essigsäureanhydrid in eine Säure verwandelt wird, welcher die gleiche Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_3$  zukommt und welche ich als »Isoformazyglyoxalsäure« bezeichne. Schon damals deutete ich an, das letztere durch Einwirkung kalter, concentrirter Schwefelsäure in erstere zurückverwandelt werden kann. Hr. Jägerapacher hat diese Versuche in grösserem Maassstab wiederholt und meine Angaben bestätigt gefunden. Nach seinen Beobachtungen bildet die Isoformazyglyoxalsäure ein als dunkelbrauner Niederschlag ausfallendes Silbersalz von der Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{AgN}_4\text{O}_3$  und einen in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 109—111° krystallisirenden Methylester.

Meine schon früher (diese Berichte 27, 152) ausgesprochene Vermuthung, die Verschiedenheit der beiden Formazyglyoxalsäuren beruhe auf räumlichen Ursachen:



gewinnt durch die Feststellung der Thatsache, dass beide Säuren gegenseitig in einander übergeführt werden können, an Wahrscheinlichkeit. Bamberger.

<sup>2)</sup> Bamberger und de Gruyter, diese Berichte 25, 3543.



Harnstoff des Phenylamidomethyltriazols,  
 $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3 \end{matrix}$ , bildet weisse, feine Nadeln vom Schmp. 240°, welche — in Benzol, Aether, Chloroform und Ligroin schwer löslich — von warmem Alkohol leicht aufgenommen werden.

Thioharnstoff des Phenylamidomethyltriazols,  
 $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3 \end{matrix}$ , krystallisirt aus Alkohol in weissen, glasglänzenden, flachen Nadeln, welche bei 195° schmelzen und sich bei ca. 220° unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Abspaltung von Thio-diphenylharnstoff zersetzen.



nach Sandmeyer's Reaction dargestellt, bildet, aus Wasser krystallisiert, haarfeine, farblose Nadeln, welche sich bei 189° verflüssigen. Die Verbindung zeigt alle Eigenschaften einer Säure, löst sich in verdünnten Alkalien leicht auf; die wässrige Lösung reagirt sauer. In Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Wasser leicht löslich<sup>1)</sup>. —

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Hrn. Prof. Dr. E. Bamberger meinen herzlichsten Dank auszusprechen für den wissenschaftlichen Rath und die Hülfeleistung, die er mir im Laufe dieser Arbeit im reichsten Maasse zu Theil werden liess.

Zürich, Chemisch-analyt. Laborat. des eidg. Polytechnicums.

#### 258. P. Walden: Ueber optisch active Halogenverbindungen.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Vor einiger Zeit habe ich in diesen Berichten<sup>2)</sup> einen kleinen Beitrag zu der Frage geliefert, ob jede Gruppendifferenz am Kohlenstoff genügt, um die optische Activität zu veranlassen, bezw. ob in einem an sich activen Körper der Ersatz einer Gruppe (z. B. Hydroxyl) durch Halogen nothwendig die Activität aufhebt. Die Discussion dieser für die Allgemeingültigkeit der van't Hoff'schen Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom so hochwichtigen Frage schien geboten, weil zu den früheren Thatsachen noch in letzter Zeit neue

<sup>1)</sup> Ein ausführlicher Theil dieser Untersuchungen ist in Form einer Dissertation: »Zur Kenntnis der Formazylverbindungen« — Zürich 1894 niederlegt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 210 ff.

hinzugekommen sind, welche sämmtlich zu der Ansicht hindrängen, dass namentlich die Substitution des Hydroxyls durch Halogen eine Racemisirung mit sich führe. So gelang es Kekulé<sup>1)</sup> aus der *l*-Aepfelsäure und Bromwasserstoff nur eine inactive Brombernsteinsäure zu isoliren; Easterfield<sup>2)</sup> erhielt aus *l*-Mandelsäure und Salzsäure (bezw. Bromwasserstoff) bei 50—100° nur inactive Halogenphenyl-essigsäure; Fileti<sup>3)</sup> vermochte, selbst bei 20—45° operirend, aus der *l*- und *d*-Isopropylphenylglycolsäure und Chlorwasserstoff stets nur die eine und inactive Isopropylphenylchloroessigsäure zu gewinnen. Infolgedessen weist Easterfield (loc. cit.) darauf hin, dass es nur schwierig möglich sei, »so negative Radicale, wie Chlor und Brom, durch Substitution in eine asymmetrische active Gruppe einzuführen ohne Zerstörung der Activität.« Auch E. Fischer<sup>4)</sup> nimmt von dieser Thatsache Notiz und betont, »dass gerade bei den Halogen-derivaten die Asymmetrie des Kohlenstoffs am allerwenigsten zu beobachten ist. Wir finden im Gegentheil, dass die Asymmetrie scheinbar verschwindet, wenn z. B. Hydroxyl durch Halogen ersetzt wird.« Eiloart<sup>5)</sup> lenkt ebenfalls die Aufmerksamkeit auf diese Erscheinung hin und citirt, dass »thatsächlich die einzige active Substanz, welche ein Halogen am asymmetrischen Kohlenstoff enthält, das Amyljodid

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{J} \text{ ist.} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

Hantzsch<sup>6)</sup> führt die aus den activen Hydroxy-säuren gewonnene  $\alpha$ -Brompropionsäure, Mono- und Dibrombernsteinsäure, Phenylbromessigsäure an, welche »trotz beibehaltener Asymmetrieformel bisher stets inactiv erhalten worden sind. Derartige Erscheinungen haben die Frage angeregt, ob die blosse Verschiedenheit der vier an Kohlenstoff gebundenen Gruppen allein zur Erzeugung des Drehungsvermögens genüge, oder ob dasselbe auch noch von anderen Factoren, beispielsweise von der Natur dieser Radicale beeinflusst und allfällig auf Null reducirt werden könnte. Ein bestimmter Beweis in dem einen oder anderen Sinne steht zur Zeit noch aus.«

Inzwischen ist nun freilich die Zahl der activen Halogenproducte erheblich grösser geworden, infolge dessen van't Hoff<sup>7)</sup> denn auch keinen Anstand nimmt, zu behaupten, dass thatsächlich nur die Verschiedenheit der vier Radicale wesentliches Bedingniss für die Activität sei. Bei dem Gewicht der gegentheiligen Thatsachen und bei der Autorität der gegentheiligen zweifelnden Stimmen, sowie bei dem

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 180, 25.

<sup>2)</sup> Journ. of Chem. Soc. 59, 71.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 46, 562.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 2687.

<sup>5)</sup> Guide to Stereochem., p. 6.

<sup>6)</sup> Grundriss der Stereochemie, S. 16.

<sup>7)</sup> Lagerung der Atome im Raume, p. 18.

Charakter der Werke, in welchen solche berechtigte Zweifel niedergelegt sind, schien es zur Klärung dieses Problems der Stereochemie geboten zu sein, durch Wiederholung und Variirung jener negativen Reactionen festzustellen, ob die Inactivirung beim Ersatz der Hydroxylgruppen durch Chlor und Brom eine Folge der specifischen Eigenschaften dieser Halogene sei, oder ob nur die bisherigen Bedingungen des Versuchs die Racemisirung mit sich geführt haben und daher die beobachteten Ausnahmen nur scheinbare sind. Ich habe daher meine 1892 begonnenen Versuche in dieser Richtung weitergeführt, mannigfach geändert und verbessert und will nachstehend nur einige der in zahlreicher Schaar gewonnenen activen Halogenderivate mittheilen.

Als Ausgangsmaterial dienten die activen Hydroxysäuren: Aepfelsäure, Weinsäure, Fleischmilchsäure und Mandelsäure; die Substitution wurde durchgehends — statt wie bisher durch Salzsäure oder Bromwasserstoff — unter Zuhülfenahme von Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid bewerkstelligt.

I. *d*-Chlorbernsteinsäure,  $\text{HOOC} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ .

Schon in meiner vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass und unter welchen Bedingungen aus der *l*-Aepfelsäure — in Berichtigung der Angabe von Perkin und Dappa<sup>2)</sup> — durch Phosphorpentachlorid als normales Reactionsproduct die rechtsdrehende, bei 174° schmelzende Chlorbernsteinsäure entsteht. Inzwischen habe ich auch verschiedene Derivate dieser Säure isolirt.

Das *d*-Chlorbernsteinsäurechlorid,  $\text{ClOC} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$ , hat den Siedepunkt 91—93° bei 11 mm Druck, seine specifische Rechtsdrehung ist  $[\alpha]_D = + 29.53^\circ$ .

Das *d*-Chlorbernsteinsäureanhydrid wurde sowohl aus der Säure und Acetylchlorid, als in besserer Ausbeute und in kürzester Zeit auf folgendem Wege gewonnen: je 17 g der rohen *d*-Chlorbernsteinsäure werden im Fractionskölbchen mit 17 g Phosphorpenoxyd gut durchgeschüttelt, wobei geringe Erwärmung eintritt, und sogleich im Vacuum destillirt: bei 138° und 20 mm geht das Anhydrid als bald erstarrendes Oel über, seine Menge beträgt etwa 14 g, also in nahezu theoretischer Ausbeute, der Schmelzpunkt liegt bei 80°. In Essigsäureäthylester bei  $c = 10$  ist  $[\alpha]_D = + 30.85^\circ$ .

Das hier skizzirte Verfahren zur Darstellung von Anhydriden habe ich seiner Zeit angewandt, um Maleinsäure-, Chlormaleinsäure-, Brommaleinsäure-, *l*-Chlorbernsteinsäureanhydrid im Laufe von wenigen Minuten aus den entsprechenden Fumarsäuren (bezw. Bernsteinsäuren) in theoretischer Ausbeute zu erhalten; alsdann habe ich es auch auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 214.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 112, 26.

Monocarbonsäuren übertragen und auch hierbei bessere Resultate als nach den anderen Methoden gewonnen<sup>1)</sup>.

*d*-Chlorbernsteinsäuredimethylester. Henry<sup>2)</sup> hat schon vor längerer Zeit die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aepfelsäureester studirt und angegeben, dass dabei nur gewöhnlicher Fumarsäureester entsteht. Dass diese Angabe nur bedingungsweise gilt, beweist das Nachfolgende: je 52 g Aepfelsäuredimethylester wurden in 230 g Chloroform gelöst und portionenweise ohne äussere Wärmezufuhr mit 75 g Phosphorpentachlorid versetzt; hat schliesslich die stürmische Chlorwasserstoffausscheidung nachgelassen, so digerirt man noch behufs Beendigung der Reaction etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade, wobei die Temperatur nur auf 65° gesteigert wurde; nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Sodalösung und Trocknen mit Calciumchlorid wurde die Chloroformlösung im Vacuum fractionirt; bei 24—26 mm Druck gingen zwischen 123—128° 42 g des neuen Esters über; der Siedepunkt des reinen *d*-Chlorbernsteinsäuredimethylesters liegt bei 107° i. D., wenn der Druck 15 mm beträgt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9ClO_4$ .

Procente: C 39.37, H 4.98.

Gef. » » 39.66, » 4.85.

Die spezifische Drehung dieses Esters ist  $[\alpha]_D = +41.40^\circ$ .

Der *d*-Chlorbernsteinsäurediäthylester wird aus 70 g freier *d*-Chlorbernsteinsäure und 100 g absolutem Alkohol durch Sättigen mit Salzsäuregas gewonnen: Bei 35—40 mm gingen zwischen 138—145° an Rohester 85 g über.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{13}ClO_4$ .

Procente: C 46.04, H 6.23.

Gef. » » 45.61, » 6.16.

Der reine Ester stellt wie der vorige eine farblose Flüssigkeit dar; der Siedepunkt ist 131° i. D. bei 18 mm.  $[\alpha]_D = +27.50^\circ$ .

## II. *d*-Brombernsteinsäure, $HOOC \cdot CHBr \cdot CH_2COOH$ .

Entgegen der lebhaften Reaction des Phosphorpentachlorids ist die des Phosphorpentabromids auf freie trockene Aepfelsäure sehr träge und umständlich; soll die Einwirkung auch nur einigermaassen bis zum Aufhören von Bromwasserstoffausscheidung geführt werden, so bedarf es andauernder gesteigerter Erwärmung. Beim Zersetzen des Reactionsproductes direct mit Wasser oder beim vorherigen Fractioniren der Reactionsmasse im Vacuum erhält man nur ganz geringe Ausbeuten an Bernsteinsäure, die infolge der langen Versuchsdauer, sowie der hohen Temperatur inactiv ist. Dagegen ist es leicht möglich, die Ester dieser gesuchten activen Brombernsteinsäure zu erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2949.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 156, 178.

*d*-Brombernsteinsäuredimethylester. Je 40 g Aepfelsäuredimethylester werden in 150–250 g Chloroform gelöst und portionenweise mit 115 g Phosphorpentabromid versetzt; hat die anfänglich starke Bromwasserstoffentwicklung nachgelassen, so wird die rothgelbe Flüssigkeit nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dabei tritt allmählich Verfärbung in Hellgelb und Aufhören der Bromwasserstoffausscheidung ein; die Temperatur der Flüssigkeit stieg auf 68°. Nach dem Abkühlen wird das Product wiederholt und vorsichtig mit Wasser und Sodalösung gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Beim Fractioniren im Vacuum wurden an Rohester mit dem Siedepunkt 123–126° bei 20 mm etwa 30 g gewonnen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8BrO_4$ .

Procente: C 32.00, H 4.00.

Gef. » » 32.25, » 4.18.

Der Siedepunkt des reinen *d*-Brombernsteinsäureesters ist 129° i. D. bei 23 mm; derselbe ist stark rechtsdrehend:  $[\alpha]_D = +50.83^\circ$ .

*d*-Brombernsteinsäurediäthylester. 32 g Aepfelsäurediäthylester werden in 85 g Chloroform gelöst und mit 78 g Phosphorpentabromid portionenweise versetzt; die Reaction verläuft wie beim vorigen Ester und wird in ganz analoger Weise zu Ende geführt; nach dem Waschen mit Wasser und Sodalösung wird mit Chlorcalcium getrocknet. Der Siedepunkt des nur einmal fractionirten Esters liegt bei 143° i. D. bei 28–30 mm; die Ausbeute beträgt etwa 25 g.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}BrO_4$ .

Procente: C 37.94, H 5.14.

Gef. » » 37.72, » 5.16.

Der Ester stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar; seine spec. Drehung ist  $[\alpha]_D = +40.96^\circ$ .

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die eben beschriebenen activen Halogenester, besonders die bromsubstituirt, bei wiederholtem Fractioniren auch im Vacuum sich zersetzen, was am leichtesten an der rapiden Abnahme des Drehungsvermögens zu constatiren ist.

### III. *l*-Chloräpfelsäureester, $ROOC \cdot CHCl \cdot CHOH \cdot COOR$ .

Schon Henry<sup>1)</sup> hat die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Weinsäureester studirt und als Reactionsproduct nur Chlorfumar-säureester isolirt. Zu anderen Resultaten gelangt man, wenn man dieselbe Einwirkung in folgender Weise durchführt: Je 50 g Weinsäurediäthylester werden in 110 g Chloroform gelöst; man trägt nun

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 156, 178.

in diese Lösung portionsweise 10,0 g Phosphorpentachlorid ein — anfangs verläuft die Reaction unter Selbsterwärmung des Gemisches und starker Chlorwasserstoffausscheidung, bis etwa bei der Hälfte des Phosphorpentachlorids die Wirkung sich ganz verlangsamt; durch Erwärmen auf dem Wasserbad wird dieselbe gesteigert und zu Ende geführt. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat wird das Chloroform abdestillirt. Man gewinnt so 28—35 g eines sehr zähen Syrups, welcher rechtsdrehend ist und dessen Dichte  $d_{20} = 1,329$  beträgt; derselbe enthält jedoch neben Chlor (ca. 18,5 pCt.) noch Phosphorsäure. Wird dieses Product im Vacuum fractionirt, so erhält man neben viel Vorlauf eine bei 162—165° i. D. (b = 15 mm) siedende farblose Flüssigkeit, die als der einfach chlosubstituirte Ester  $H_5C_2OOC \cdot CHCl \cdot CHOH \cdot COOC_2H_5$  sich erwies.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{13}ClO_5$ .

Procente: C 42,76, H 5,79, Cl 15,81.

Gef. » » 42,12, » 5,26, » 16,70.

Das spezifische Gewicht ist  $d_{20}^{vac} = 1,2543$ , die spec. Drehung  $[\alpha]_D = -8,05^\circ$ .

Man könnte einwenden, dass dieser aus dem Weinsäureester beim Ersatz des einen Hydroxyls durch Chlor gewonnene Körper nur ein actives Kohlenstoffatom enthalte, indem ja das nunmehr mit dem Halogen verbundene Atom inactivirt sein kann. Wenn man aber sich vergegenwärtigt, dass durch Vernichtung eines der beiden activen Kohlenstoffatome der Weinsäure, z. B. durch Jodwasserstoffreduction, die *d*-Äpfelsäure entsteht, deren Ester ebenfalls rechtsdrehend sein müssen, so kann in der vorstehenden linksdrehenden Verbindung schwerlich nur ein actives asymm. Kohlenstoffatom angenommen werden; es erscheint daher wohl berechtigt, jene obige Verbindung als zwei active Kohlenstoffe enthaltend zu betrachten, wobei der eine derselben direct mit Halogen verbunden bzw. trotz der Halogenbindung activ geblieben ist. — Die Producte sind die gleichen, wenn man die Reaction unterbricht, sobald nur die Hälfte (also 1 Mol.) der obigen Menge Phosphorpentachlorid eingetragen ist, nur sind die Zersetzungsproducte zahlreicher und ausgiebiger.

*l*-Bromäpfelsäureester,  $ROOC \cdot CHBr \cdot COHH \cdot COOR$ .

Lässt man auf Weinsäurediäthylester statt Phosphorpentachlorid Phosphorpentabromid oder Phosphortribromid einwirken, so resultirt die linksdrehende Verbindung  $H_5C_2OOC \cdot CHBr \cdot CHOH \cdot COOC_2H_5$ . Im Folgenden gebe ich eine Versuchsreihe: 50 g Weinsäurediäthylester wurden mit 50 g Chloroform gemischt und dazu vorsichtig 110 g Phosphortribromid (verdünnt mit 100 g Chloroform) gegeben, die Reaction wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade gefördert, alsdann das Chloroform auf dem Wasserbad eingeengt; nach dem Waschen mit

Wasser und Trocknen mit Calciumchlorid wird die Chloroformschicht im Vacuum fractionirt. Neben viel Zersetzungsproducten erhält man derart eine Fraction vom Siedepunkt 165—168° i. D. bei 12—15 mm.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{13}BrO_2$ .

Procente: C 35.69, H 4.83, Br 29.74.

Gef. „ „ 36.45, „ 4.88, „ 29.75.

Auf Grund der Analysenresultate stellte sich daher die Fraction als der erwartete Bromäpfelsäurediäthylester heraus. Seine Dichte beträgt  $d_{40}^{20}/_{vac} = 1.4330$ , seine spec. Drehung  $[\alpha]_D = -2.44^\circ$ .

Lässt man Phosphorpentachlorid auf die freie Weinsäure einwirken, so erhält man bekanntlich nur Chlorfumarsäure; in meiner vorläufigen Mittheilung zeigte ich, dass auch hier als normales Product die Dichlorbernsteinsäure isolirt werden kann, jedoch ist dieselbe offenbar infolge der hohen Versuchstemperatur — racemisirt worden. Aus den obigen Estern kann man aber schliessen, dass — unter Anwendung reactionsfähigerer Derivate derselben Weinsäure und unter Erzielung von Endproducten von grösserer Stabilität — es unschwer gelingt, auch in dieser Säure die Hydroxylgruppe durch Halogen zu ersetzen, ohne dass dabei die Activität des betroffenen Kohlenstoffatoms verloren ginge.

#### V. *d*-Chlorpropionsäure, $CH_3 \cdot CHCl \cdot COOH$ .

Auf je 10 g des gut getrockneten Calciumsalzes der Fleischmilchsäure wurden 20 g Phosphorpentachlorid reagiren gelassen. Die Reaction verläuft unter starker Salzsäureentwicklung; die weich gewordene Masse wird nun noch schliesslich im Wasserbad am Rückflusskühler einige Zeit auf 80—95° erwärmt und dann an der Luft destillirt. Die Hauptfraction geht zwischen 103—115° über, das Thermometer zeigt im Maximum 120°. Statt nun dieses active Rohchlorid auf die freie Chlorpropionsäure zu verarbeiten, habe ich, wegen der unbequemen Eigenschaften dieser Säure, es vorgezogen, die Ester zu isoliren, weil deren Reindarstellung und Identificirung mit den entsprechenden inactiven Typen leichter durchführbar ist.

*d*-Chlorpropionsäuremethylester,  $CH_3 \cdot CHCl \cdot COOCH_3$ . Behufs seiner Gewinnung wurde das auf obige Weise erhaltene Chlorpropionsäurechlorid in Methylalkohol gegossen und das entstandene Product durch Versetzen mit Wasser ausgeschieden. Der Siedepunkt dieses Esters lag bei 132—134° i. D. bei 760 mm; sein spezifisches Gewicht ist  $d_{40}^{20}/_{vac} = 1.1520$ ; derselbe ist stark rechtsdrehend:  $[\alpha]_D = +19.01^\circ$ .

Der auf die gleiche Weise aus gewöhnlicher Milchsäure hergestellte inactive Chlorpropionsäuremethylester, *i*- $CH_3 \cdot CHCl \cdot COOCH_3$ , zeigte den Siedepunkt 132—134° i. D. bei 760 mm und das spezifische Ge-

wicht  $d_{20}^{20}/v_{ac} = 1.1515$ . Beide Ester sind daher identisch, angenommen ihr Verhalten zum polarisirten Licht.

*d*-Chlorpropionsäureäthylester,  $CH_3 \cdot CHCl \cdot COOC_2H_5$ . Derselbe wurde aus dem activen Chlorid durch Umsetzung mit Aethylalkohol erhalten. Der Siedepunkt des mehrmals fractionirten Esters ist  $146-149^\circ$  (uncorr.) bei 785 mm. Sein specifisches Gewicht beträgt  $d_{20}^{20}/v_{ac} = 1.0888$ , seine specifische Rechtsdrehung:  $[\alpha]_D = +12.86^\circ$ .

Für den inactiven Chlorpropionsäureäthylester giebt Brühl die Grösse  $d_{20}^{20}/v_{ac} = 1.0869$ , während der Siedepunkt einer parallel mit dem obigen activen Ester destillirten Probe des inactiven Esters bei  $147-149^\circ$  (785 mm) lag. — Auch hier findet daher eine Coincidenz der Eigenschaften des activen und inactiven Esters statt, mit alleiniger Verschiedenheit in Bezug auf die optische Activität.

#### VI. *d*-Brompropionsäure, $CH_3 \cdot CHBr \cdot COOH$ .

Behufs besserer Reingewinnung und Identificirung wurde auch hier statt der freien *d*-Brompropionsäure ihr Aethylester dargestellt. Zu diesem Behuf wurde aus Fleischmilchsäure und Aethylalkohol, durch Einleiten von Salzsäuregas in die abgekühlte Mischung, der *l*-Milchsäureäthylester dargestellt; derselbe wurde in Benzol gelöst und mit der entsprechenden Menge (1 Mol.) Phosphorpentabromid versetzt; beendet und aufgearbeitet wurde, wie bei vorbeschriebenen Körpern dargelegt worden ist. Der unter viel Materialverlust isolirte Ester wurde in der Fraction vom Siedepunkt  $158-165^\circ$  i. D. bei 775 mm gefunden. Behufs Identificirung der kleinen Quantität wurde parallel der inactive  $\alpha$ -Brompropionsäureester physikalisch untersucht, dessen Siedepunkt wurde nach mehrmaliger Fractionirung bei  $162^\circ$  i. D. bei 780 mm, sein specifisches Gewicht  $d_{20}^{20}/v_{ac} = 1.3935$ , der Brechungsexponent  $n_D = 1.4469$  gefunden. Für den aus der *l*-Milchsäure isolirten Ester wurde  $n_D = 1.4475$  und seine specifische Rechtsdrehung  $[\alpha]_D = +7.18^\circ$  ermittelt.

Beide Ester sind bis auf die optische Activität mit einander identisch; der Werth für  $[\alpha]_D$  erscheint mir jedoch zu niedrig, theils weil die Fleischmilchsäure nicht absolut rein war, wesentlich jedoch, weil partielle Racemisirung nicht ausgeschlossen ist; wirkt man nämlich auf das fleischmilchsaure Calcium mit Phosphorpentabromid ein, isolirt das activ sein sollende Brompropionsäurebromid und setzt es mit Aethylalkohol in den Ester um, so erhält man inactiven Brompropionsäureäthylester. An diesem Fall kann man unzweideutig erkennen, dass nicht der Vorgang der Substitution von Hydroxyl durch Halogen als solcher, sondern nur die Bedingungen und Umstände einer solchen Substitution maassgebend sind für die etwaige Racemisirung. Jedenfalls ist bewiesen, dass es möglich ist, in der activen Milchsäure die Hydroxylgruppe durch Brom zu ersetzen, wobei die Activität erhalten bleibt.

VII. *d*-Phenylchloroessigsäure,  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot COOH$ .

Werden je 18 g *l*-Mandelsäure (aus Amygdalin) im Fractionskolben mit 45 g Phosphorpentachlorid versetzt und vorsichtig im Oelbad am Rückflusskühler bis auf  $160^\circ$  erhitzt, so resultirt eine hellgelbe bis braune Flüssigkeit. Beim Fractioniren derselben im Vacuum gewinnt man das *d*-Phenylchloroessigsäurechlorid als eine bei  $120^\circ$  i. D. ( $b = 23$  mm) siedende stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren specifische Drehung in Schwefelkohlenstofflösung  $[\alpha]_D = +158^\circ$  beträgt.

Durch vorsichtige Zersetzung dieses Chlorids mit kaltem Wasser erhält man einen etwas schmierigen Krystallkuchen, welcher durch Trocknen auf einem Thonteller und durch Umkrystallisiren aus Ligroin die *d*-Phenylchloroessigsäure giebt:

Analyse: Ber. für  $C_8H_7ClO_2$ .

Procente: C 56.30, H 4.10.

Gef. » » 56.12, » 4.13.

Der Schmelzpunkt liegt bei  $56-58^\circ$ . In Benzollösung,  $c = 3.33$ , ist  $[\alpha]_D = +132.13^\circ$ . Der Schmelzpunkt der racemischen *l*-Phenylchloroessigsäure wird zu  $78^\circ$  angegeben.

*d*-Phenylchloroessigsäureäthylester,  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot COOC_2H_5$ .

Am schnellsten und reinsten gewinnt man ihn (abgesehen von der Benutzung der reinen Säure) aus *l*-Mandelsäureäthylester, welcher in Chloroformlösung mit überschüssigem Phosphorpentachlorid intensiv digerirt wird. Durch Waschen mit Wasser und Sodalösung und nachheriges Trocknen mit calcin. Natriumsulfat befreit man die Chloroformlösung von allen Nebenproducten; bei einmaliger Destillation erhält man alsdann den gesuchten Ester rein

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{11}ClO_2$ .

Procente: C 60.45, H 5.54.

Gef. » » 60.59, » 5.58.

Der Siedepunkt liegt bei  $162^\circ$  i. D. bei 45 mm, das spec. Gew. ist  $d_{20}^{20}/4 \text{ vac} = 1.1594$ , die specifische Drehung  $[\alpha]_D = +25.19^\circ$ .

*d*-Phenylchloroessigsäurepropylester,  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot COOC_3H_7$ .

Derselbe wurde aus dem linksdrehenden Mandelsäure-*n*-propylester in derselben Weise wie der obige Ester dargestellt; wie jener stellt er eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, die auf alle Schleimhäute ungemein afficirend wirkt.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}ClO_2$ .

Procente: C 62.11, H 6.11.

Gef. » » 61.77, » 6.33.

Der Ester siedet unter einem Druck von 60 mm bei  $180^\circ$  i. D.; er ist rechtsdrehend;  $d_{20}^{20}/4 \text{ vac} = 1.1278$ .  $[\alpha]_D = +23.94^\circ$ .

VIII. *d*-Phenylbromessigsäure,  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot COOH$ .

Lässt man auf je 20 g roher *l*-Mandelsäure 120 g Phosphorpentabromid einwirken, wobei zur Beschleunigung und Beendigung der Reaction bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung im siedenden Wasserbad erhitzt wird, und fractionirt man die flüssige dunkle Reactionsmasse im Vacuum, so erhält man das bei 145–147° i. D. (bei 24 mm Druck) siedende farblose *d*-Phenylbromessigsäurebromid, sein spec. Gew.  $d_{20}^{20} = 1.853$ , seine spec. Drehung  $[\alpha]_D = +44.53^\circ$ .

Das Bromid wandelt sich allmählig, überschichtet mit kaltem Wasser, in die Phenylbromessigsäure um; aus Schwefelkohlenstoff wiederholt krystallisirt, erhält man sie in grossen Krystallen, die bei 76–78° schmelzen, während die inactive Säure bei 83–84° schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7BrO_2$ .

Proc.: C 44.65, H 3.23.

Gef. » » 44.73, » 3.32.

In Benzollösung ist sie rechtsdrehend:  $c = 8.0$ .  $[\alpha]_D = +45.4^\circ$ .

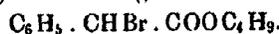
*d*-Phenylbromessigsäureäthylester,  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$ . Derselbe wurde wie der correspondirende Chlor-Ester aus *l*-Mandelsäureäthylester und einem Ueberschuss von Phosphorpentabromid in Benzollösung gewonnen. Er stellt eine farblose, bald sich schwach gelblich färbende Flüssigkeit von sehr grossem Dispersionsvermögen und geradezu unheimlicher Wirkung auf die Schleimhäute (besonders die Augen) dar. Der Siedepunkt ist unter 20 mm Druck 164° i. D.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{11}BrO_2$ .

Procente: C 49.38, H 4.52.

Gef. » » 49.14, » 4.70.

Sein spec. Gew. beträgt  $d_{20}^{20, vac} = 1.3893$ . Seine spec. Rechtsdrehung ist  $[\alpha]_D = +16.56^\circ$ .

*d*-Phenylbromessigsäureisobutylester,

Derselbe wird gewonnen beim Digeriren von je 15 g *l*-Mandelsäureisobutylester, in 40 g Chloroform gelöst, mit 35 g Phosphorpentabromid. Die Aufarbeitung geschah in derselben Weise wie oben beschrieben worden ist. Der Ester siedet unter einem Druck von 19 mm bei 167–168° i. D.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{15}BrO_2$ .

Procente: C 53.14, H 5.54.

Gef. » » 52.51, » 5.58.

Das spec. Gew. ist  $d_{20}^{20, vac} = 1.2892$ ; die Rechtsdrehung beträgt  $[\alpha]_D = +9.77^\circ$ .

Wie aus den sub VII und VIII aufgeführten Daten zu ersehen ist, gelingt es, aus der linksdrehenden Mandelsäure beim Ersatz des

Hydroxyls durch Chlor und Brom sowohl die freien Säuren, als auch mancherlei Derivate, die sämtlich mit Activität begabt sind, darzustellen. Wenn Easterfield (l. c.) bei seinen Versuchen entgegengesetzte Resultate erhielt, so lag das nur an dem Verfahren, welches von diesem Forscher eingeschlagen wurde.

Unter Recapitulirung des eingangs Dargelegten gestaltet sich das Schlussresumé dieser Arbeit folgendermassen:

1. von der gewöhnlichen *l*-Aepfelsäure ausgehend ist es möglich — durch Einführung von Chlor oder Brom anstatt Hydroxyl — active Chlor- oder Brombernsteinsäure oder ihre Derivate zu gewinnen;
2. es ist möglich, in der *l* Weinsäure (bezw. ihrem Ester) den Ersatz einer Hydroxylgruppe durch Chlor oder Brom zu vollführen, ohne dass dabei die Activität des nunmehr mit dem Halogen gebundenen asym. Kohlenstoffatoms verloren geht;
3. desgleichen gelingt auch in der *l*-Milchsäure die Substituierung von Hydroxyl durch Chlor oder Brom, indem die entstandenen Derivate der  $\alpha$ -Chlorpropionsäure oder  $\alpha$ -Brompropionsäure optisch activ sind;
4. es ist möglich, *d*-Phenylchloroessigsäure und *d*-Phenylbromessigsäure aus der *l*-Mandelsäure zu erhalten. —
5. Diese sämtlichen Fälle galten bisher als nicht realisierbar, weil die durchgeführten Chlor- oder Bromsubstitutionen stets inactive Producte geliefert hatten. Die früher beobachtete Inactivität ist daher nicht bedingt durch eine etwaige Lücke der van 't Hoff'schen Theorie, sondern nur durch die für die Racemisirung günstigen Versuchsbedingungen;
6. es erscheint daher berechtigt, den Satz auszusprechen, dass es ganz allgemein möglich ist, in optisch activen Körpern Halogen anstatt anderer Gruppen (z. B. Hydroxyl) mit dem activen asymmetrischen Kohlenstoff zu verbinden, ohne damit eine Vernichtung der Activität herbeizuführen;
7. damit ist aber auch dargethan, dass zur Erzeugung des Drehungsvermögens thatsächlich nur die Verschiedenheit der vier an Kohlenstoff gebundenen Gruppen wesentliche Bedingung ist, während die specifische Natur dieser Gruppen nur die Grösse und die Richtung der Drehung bestimmt.

Riga, Polytechnicum, Mai 1895.

## 259. O. Hesse: Notizen über einige Chinaalkaloide.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Die im letzten Hefte (No. 8) der Berichte über mehrere Chinaalkaloide enthaltenen Mittheilungen veranlassen mich, über einige ältere den gleichen Gegenstand betreffende Untersuchungen zu berichten, die wegen anderweitiger Arbeiten leider zurückgestellt werden mussten und deshalb noch unvollendet sind, aber gleichwohl in dieser fragmentarischen Form schon von einigem Interesse sein dürften.

## 1) Einwirkung von Jodmethyl auf Chinin.

Krystallisirtes Chininhydrat wurde in äthylalkoholischer Lösung mit 1 Mol. Methyljodid zusammengebracht und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach 2 Stunden hatte sich eine reichliche, aus farblosen, starkglänzenden Prismen (I) bestehende Krystallisation von Chininmethyljodid abgeschieden; nach weiteren 16 Stunden hatten sich dann in diesem Magma einige Gruppen von grösseren röthlichen Krystallen gebildet, welche durch Auslesen leicht getrennt werden konnten (II). Krystalle I wurden an der Luft unter Verlust von Krystallwasser bald mattglänzend, während II ihren Glanz behielten, allein im Exsiccator unter Verlust von nahezu 4 pCt. Wasser denselben ebenfalls verloren. Im Ganzen enthielten I 7.91 und II 7.47 pCt. Wasser. Durch Umkrystallisiren von I und II aus heissem Wasser wurden durchaus gleichartige zarte, farblose Nadeln erhalten, welche an der Luft rasch verwitterten. Eine Wasserbestimmung von möglichst unverwitterter Substanz ergab 6.24 pCt. Wasser. Erneute Darstellungen von diesem Jodid, welche vor mehreren Jahren vorgenommen wurden, führten zu dem gleichen Resultat, nämlich zu der Formel  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J + 2H_2O$ , welche 25.29 pCt. Jod und 7.13 pCt. Wasser verlangt, während z. B. 25.08 pCt. Jod und 7.23 pCt. Wasser gefunden wurden. Claus und Mallmann<sup>1)</sup> fanden dagegen nur 1 Molekül Krystallwasser. Inzwischen gelang es mir aber, unter etwas abgeänderten Verhältnissen es auch von dieser Zusammensetzung zu erhalten<sup>2)</sup>.

Das neutrale Sulfat dieses Alkaloïdes, durch Digestion des Jodids mit Wasser und der äquivalenten Menge Silbersulfat erhalten, bildet zarte, weisse Nadeln, welche sich in kaltem Wasser sehr schwer lösen und nach  $(C_{20}H_{24}N_2O_2, CH_3)_2, SO_4 + 6H_2O$  zusammengesetzt sind.

Analyse: Ber. Procento:  $H_2O$  12.24,  $SO_3$  9.07.  
Gef. » » 12.02; » 9.13.

Das Hydroxyd entsteht beim Vermischen der wässrigen Sulfatlösung mit der äquivalenten Menge Barytwasser und wird beim Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 76.<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 266, 241.

densten der Lösung im Exsiccator als eine weisse krystallinische Masse erhalten, welche sich in Wasser und Alkohol leicht, nicht in Aether löst. Die wässrige Lösung reagirt stark basisch und wirkt auf die Haut ätzend. Wird die wässrige Lösung des Hydroxyds der kohlen-säurehaltigen Luft ausgesetzt, so scheiden sich aus derselben alsbald lange farblose Nadeln von kohlensaurem Salz ab, das sich sehr schwer in kaltem Wasser löst und auf Zusatz von verdünnter Schwefel-säure Kohlensäure entwickelt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $(C_{20}H_{24}N_2O_2, CH_3)_2, CO_2 + 4H_2O$ .

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  8.88, C 63.7, H 6.66.  
Gef. » » 9.26, » 63.10, » 6.66.

## 2) Einwirkung von Kalilauge auf Chininmethyljodid.

Durch Kochen von Chininmethyljodid mit verdünnter Kalilauge erhielten Claus und Mallmann<sup>1)</sup> eine ölige Base, die sie Methyl-chinin nannten. Wird Chininmethyljodid, ganz gleich ob es 1 oder 2 Mol. Krystallwasser enthält, mit verdünnter Kalilauge gekocht, so tritt bald Trübung der Lösung ein und scheidet sich ein gelbbraunes Oel ab; jedoch bleibt von dieser Substanz auch etwas in Lösung. Durch Benzin wurde nun beides für sich gewonnen. Wurde die kalische Lösung weiter gekocht, so trübte sie sich abermals, wenn auch weniger stark, und wurde auch diese Abscheidung durch Benzin weggenommen. Indem so weiter verfahren wurde, gelangte man bald dahin, dass sich die Lösung beim Kochen, selbst nach Zusatz von etwas Kalilauge, nicht mehr trübte. Die Lösung wurde dann mit Salzsäure gesättigt und verdunstet, wobei eine nicht unbedeutende Menge eines Jodids auskrystallisirte, das noch nicht näher untersucht ist.

Was nun das basische, mittels Benzin gewonnene Product betrifft, so stimmen seine Eigenschaften ganz zu den Angaben, welche Claus und Mallmann über ihr Methylchinin machten. Indess wurde weiter ermittelt, dass sich seine neutrale Sulfatlösung auf Zusatz von Schwefel-säure intensiv gelb färbt und dass diese Substanz die Thalleo-chin-reaction nicht mehr giebt. Da nun das fragliche Derivat in schwefel-saurer Lösung keine blaue Fluorescenz zeigt, so sprechen alle diese Eigenschaften dafür, dass in diesem nach  $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$  zusammengesetzten Körper kein Methylchinin vorliegt, sondern Methyl-chinicin. Wie das Chinicin, so bildet auch dieser Körper mit Oxal-säure ein in zarten Nadeln krystallisirendes neutrales Salz.

Obgleich es für mich ausser Zweifel steht, dass hier nichts anderes als Methylchinicin vorliegt, so werde ich doch noch das Methylchinicin aus Chinicin durch Einwirkung von Jodmethyl u. s. w.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 79.

darzustellen versuchen, um es mit dem betreffenden durch Kalilauge aus Chininmethyljodid erhaltenen Derivat zu vergleichen, zumal ich das Methylchinotoxin, an welches man zunächst im Sinne v. Miller und Rhode's<sup>1)</sup> denken müsste, für einen mit Methylchinicin identischen Körper halte. Es wird daher das Methylchinicin auch durch Umlagerung beim Kochen des Chinins mit Essigsäure, oder wie sich v. Miller und Rhode ausdrücken, durch Aufspaltung des Chinins, und folgende Methylierung darzustellen sein, vorausgesetzt, dass diese Umlagerung nicht direct durch Kochen der Lösung des Chininmethylhydroxyds in Essigsäure bewirkt werden kann.

### 3. Einwirkung von Halogenwasserstoff auf die Hydrobasen.

Den gewöhnlichen vier Chinabasen entsprechen die natürlichen Hydrobasen, so zwar, dass zwischen jedem Paar derselben das gleiche Verhältniss stattfindet, wie sich leicht ermitteln lässt. Es verhält sich also Chinin: Hydrochinin = Conchinin: Hydroconchinin = Cinchonidin: Hydrocinchonidin = Cinchonin: Hydrocinchonin.

Die letztere Base wird zwar nach dem Vorgange von Skraup, nachdem sie eine Reihe von Jahren unter dem correcten Namen Hydrocinchonin bekannt war, gegenwärtig vielfach Cinchotin genannt, allein es dürfte sich doch wohl empfehlen, ihr den ursprünglichen Namen Hydrocinchonin, welchen die Entdecker dieser Base, Caventou und Willm<sup>2)</sup>, ihr gaben, durchaus wieder zukommen zu lassen. Diese vier Hydrobasen enthalten je 2 At. Wasserstoff mehr als die entsprechenden gewöhnlicheren Chinaalkaloide und zwar in der zweiten Hälfte, die ich früher<sup>3)</sup> mit X bezeichnete, angelagert, welche unter gewissen Verhältnissen als Cincholeupon zur Abscheidung gelangen kann. Durch diese Anlagerung, die, wie es scheint, nur die Natur bewirken kann, da die üblichen Hydrirungsversuche der gewöhnlichen Chinabasen nicht zu diesen Basen führen, verlieren diese Basen die Fähigkeit, Halogenwasserstoff zu addiren. Darauf bezügliche Versuche habe ich schon vor mehreren Jahren<sup>4)</sup> mitgetheilt, so dass die neuliche Mittheilung von Pum<sup>5)</sup> etwas Neues nicht enthält. Ich habe dabei hervorzuheben, dass sich nach meinen Beobachtungen Jodwasserstoffsäure bezüglich der Addition ganz so verhält wie Chlorwasserstoffsäure, mit welcher letzterer ich hauptsächlich gearbeitet habe.

So gab Hydrochinin bei der Einwirkung von Salzsäure Chlormethyl und Hydrocuprein, während Hydrocinchonidin in keiner Weise verändert wurde. Es entspricht ferner das bei Hydrocinchonin ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1056.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. Suppl. 7, 247.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 205, 355.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 214, 6, 16; 241, 279.

<sup>5)</sup> Monatsh. f. Chem. 16, 68.

wonnene Resultat <sup>1)</sup> vollkommen dem bei Hydrocinchonidin erhaltenen resp. den inzwischen von P um bei seinem Cinchotin erhaltenen. Ich habe mein bei Hydrocinchonin erhaltenes Resultat nicht mitgeteilt, weil dasselbe, nachdem bekannt war, dass Hydrocinchonidin keine Anlagerung von Salzsäure zulässt, bei Hydrocinchonin als selbstverständlich angesehen werden musste. Auch in betreff des Hydrocinchins wurden bezügliche Versuche ausgeführt, welche, wie zu erwarten war, die Bildung von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  resp.  $\text{CH}_3\text{J}$  ergaben, so wie die einer Base, welche dem Hydrocuprein entspricht. Diese Spaltungsbasis polarisirt nach rechts und zeigt im Uebrigen die Eigenschaften, welche dem Conchinin und Hydroconchinin gemeinschaftlich sind, so die Fällung mit Rhodanwasserstoff u. s. w. Damit wird aber die Zugehörigkeit der neuen Base zu der Gruppe Conchinin-Hydroconchinin erkannt. Ich hoffe über diese Base bald an einem anderen Orte ausführlich berichten zu können.

#### 4. Apochinin.

Wenn Chinin 6—10 Stunden lang mit Salzsäure von 1.125 spec. Gew. auf  $140\text{--}150^\circ$  erhitzt wird, so entsteht, wie ich früher <sup>2)</sup> zeigte, ausser Chlormethyl Apochinin,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ . Lippmann und Fleissner <sup>3)</sup> behaupten nun, dass unter solchen Verhältnissen ein Gemenge von Apochinin, Hydrochlorapochinin und Isochinin entstehe und dass mein Apochinin eine solche Mischung gewesen wäre, die gerade zur Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$  stimmende Resultate gegeben habe.

Nun ist aber in Ann. d. Chem. 205, 324 zu lesen, dass sich das frisch gefällte Apochinin ziemlich gut in Natronlauge löste, aus welcher Angabe Lippmann und Fleissner sofort erkennen dürften, dass ihre Behauptung unzutreffend ist. Weiter möchte ich dazu bemerken, dass das Rohproduct allerdings wiederholt kleine Mengen von Chlor enthielt, namentlich wenn das Erhitzen, wie in einigen Fällen geschah, 10 Stunden lang andauerte, allein das Rohproduct wurde durch Auflösen in Essigsäure und Fällen aus verdünnter Lösung durch Ammoniak gereinigt und enthielt dann die gereinigte Substanz kein Chlor mehr.

Setzt man das Erhitzen fort, wie Lippmann und Fleissner gethan haben, so bezweifle ich durchaus nicht, dass der Chlorgehalt des Apochinins in seiner Rohform mehr und mehr zunimmt, so dass schliesslich eine Reindarstellung des Apochinins ganz unmöglich wird. Die gleiche Beobachtung kann man machen, wenn man eine Salzsäure anwendet, die nur mässig stärker ist als dem spec. Gew. von 1.125

<sup>1)</sup> Bei Hydrocinchonin wurde nach dem 8ständigen Erhitzen auf  $140$  bis  $150^\circ$  nach dem Erkalten nicht der geringste Druck in den betreffenden Röhren bemerkt.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 205, 322.

<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. 16, 34.

entspricht oder wenn man vielleicht die Säure von 1.189 spec. Gew. nimmt. In letzterem Falle bildet sich dann eine gewisse Menge Hydrochlorchinin, das in Natronlauge unlöslich ist und erst beim längeren Erhitzen wieder verschwindet, indem es unter Entwicklung von Chlormethyl in Hydrochlorapochinin übergeht.

Dass sich bei diesem Process ein Isomeres vom Chinin bilden soll, wie Lippmann und Fleissner zur Erklärung ihrer Resultate behaupten, würde wohl noch nachzuweisen sein.

**260. Emil Fromm: Benzylchlorid als Entschwefelungsmittel.  
Ueber einige Abkömmlinge des Cyanamids.**

(Eingegangen am 18. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

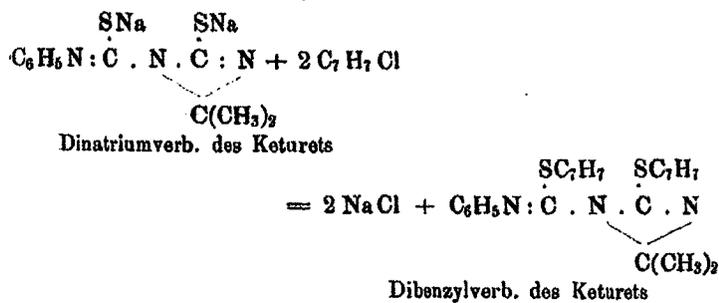
Alkylierungen verlaufen oft bei Verwendung von Jodmethyl glatt und rasch, bei Verwendung von Halogenäthyl, -propyl etc. weniger rasch und unvollständig<sup>1)</sup>. Ganz besonders fallen diese Thatsachen bei der Alkylierung des Trimethyltrimethylentrisulfons in die Augen, welches nach den Beobachtungen von Baumann und Fromm<sup>2)</sup>, durch Jodmethyl und Kalilauge schon in der Kälte quantitativ in sein trimethylirtes Derivat übergeführt wird, während dieselbe Substanz durch Jodäthyl oder Jodallyl und Kalilauge selbst bei Anwendung von Wärme nur zum Theil vollständig alkylirt und durch kohlenstoffreichere Radicale der aliphatischen Reihe gar nicht substituirt werden kann<sup>3)</sup>. Obwohl nun die Reactionsfähigkeit der Halogenalkyle bei jenen Versuchen im Allgemeinen mit steigendem Moleculargewicht abnimmt, ist sowohl von Camp's (l. c. S. 245) als auch von Lomnitz (l. c. S. 1676) eine Ausnahme von dieser Regel für das Benzylchlorid constatirt worden. Das Benzylchlorid nähert sich in seinem Verhalten am meisten dem Halogenmethyl; Alkylierungen verlaufen bei Verwendung von Benzylchlorid meist glatt und quantitativ. Ganz besonders gute Erfahrungen sind bei der Verwendung von Benzylchlorid da zu machen, wo Sulfhydrylgruppen mit Halogenalkyl und Natronlauge alkylirt werden können, so dass es fast den Anschein gewinnt, als wenn der Benzylrest eine gewisse Neigung zum Schwefel besitze. Als Beispiele solcher Benzylirungen am Schwefel, welche quantitativ, rasch und bei niederer Temperatur verlaufen, mögen die

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Fromm, über Disulfone und Trisulfone, Ann. d. Chem. 248, 148, ferner Baumann und Fromm, diese Berichte 22, 2608, ferner Camps, über das Trimethylentrisulfon, diese Berichte 25, 238 ff. und Lomnitz, über das Trimethyltrimethylentrisulfon, diese Berichte 27, 1673.

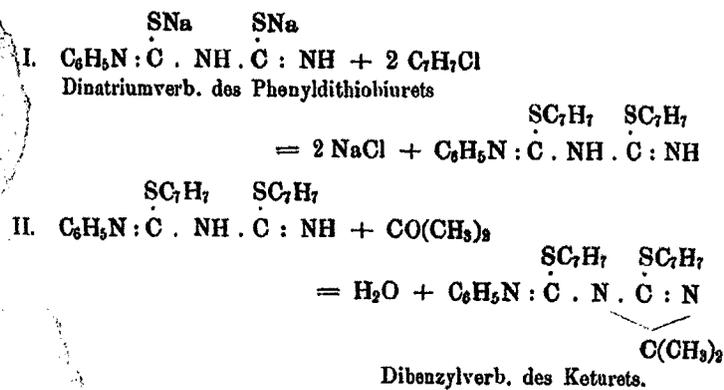
<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 2608. <sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1673.

Alkylierungen dienen, welche ich an den Aldureten und Keturaten des Phenylthiobiurets <sup>1)</sup> und an den Aldureten und Keturaten des Phenylmethylthiobiurets in Gemeinschaft mit Ernst Junius <sup>2)</sup> beschrieben habe.

Eine solche Neigung des Benzylrestes zum Schwefel spricht sich auch in den Reactionen aus, welche in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden sollen. Nachdem die Reaction zwischen Keturaten, das sind die Condensationsproducte der Dithiobiurete und Ketone, Natronlauge und Benzylchlorid bekannt war und in der folgenden Gleichung ihren Ausdruck gefunden hatte:



war es von Interesse, auch auf einem anderen Wege die Synthese der benzylirten Keturate zu versuchen und umgekehrt zu verfahren, d. h. erst zu benzyliren und dann zu condensiren.



Daher unternahm ich es zunächst, Phenylthiobiuret mit Natronlauge und Benzylchlorid in ein Dibenzylproduct zu verwandeln, bin aber schon bei dieser ersten Phase meiner Reaction auf unerwartete Resultate gestossen. Bringt man nämlich Phenylthiobiuret mit überschüssiger Natronlauge und überschüssigem Benzylchlorid in alkoholischer Lösung zusammen, so tritt nach kurzer Zeit unter freiwilliger

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 276, 23, 37 und 41.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1102.

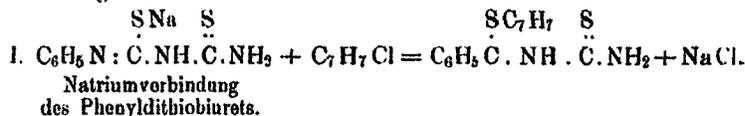
Erwärmung Trübung der Flüssigkeit ein und es entsteht ein reichlicher krystalliner Niederschlag. Eine Prüfung dieser Ausscheidung ergibt, dass dieselbe aus Kochsalz und Benzylsulfid besteht. Das letztere schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 49–50° und liefert bei der Analyse 14.43 pCt. Schwefel, während die Theorie 14.91 pCt. erfordert. Aus den alkalischen Laugen, welche von dieser Ausscheidung abfiltrirt werden, kann durch wässrige Salzsäure ein neuer Körper  $C_{15}H_{13}N_3S$  niedergeschlagen werden, welcher aus Alkohol umkrystallisirt bei 190° schmilzt, sich leicht in alkoholischem Kali und gänzlich in wässriger Lauge löst.

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

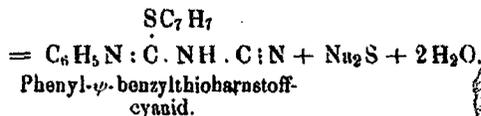
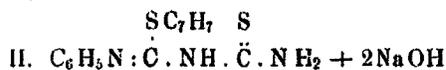
Procente: C 67.45, H 4.87, N 15.69, S 11.98.

Gef. » » 67.78, » 5.24, » 15.73, 15.33, » 12.23.

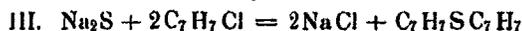
Dieser Körper verdankt seine Entstehung einer Reihe von Reactionen, welche nebeneinander verlaufen und durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht werden:



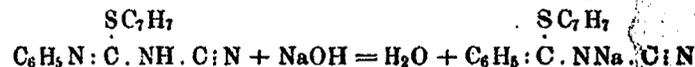
Nach dieser Gleichung ist der Körper an einem Schwefelatom benzyliert worden.



Durch zwei Moleküle Natronlauge wird der benzylierte Verbindung Schwefelwasserstoff entzogen und Natriumsulfid gebildet. Das Alkalisulfid würde aber rückläufig das entstehende Cyanamidderivat wieder schwefeln, wenn nicht überschüssiges Benzylchlorid zugegen wäre, welches nach der Gleichung



allen Schwefel unlöslich als Benzylsulfid zu Boden schlägt. Ein weiterer Ueberschuss von Alkali hält nach der Gleichung

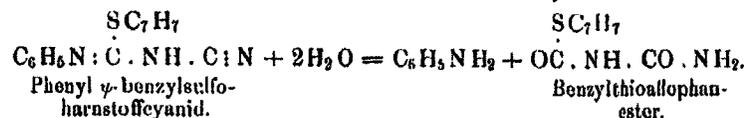


das neu entstandene Product in Lösung. In der That verläuft die Reaction am besten und glattesten, wenn man den obigen Gleichungen entsprechend auf 1 Molekül des Phenylthiobiurets 3 Moleküle Benzylchlorid und 4 Moleküle Natronlauge zur Anwendung bringt. Das neu entstandene Product ist ein Derivat sowohl des Cyanamids als

auch eines substituirten  $\psi$ -Sulfoharnstoffes und man könnte dasselbe als Phenyl- $\psi$ -benzylsulfoharnstoffcyanid bezeichnen. Dass der neuen Verbindung in der That die Formel

$$\begin{array}{c} \text{SC}_7\text{H}_7 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}:\text{NH}:\text{C}:\text{N} \end{array}$$

zukommt, lässt sich leicht durch eine Spaltung derselben mit concentrirter Salzsäure erweisen. Kocht man dieselbe kurze Zeit mit Salzsäure, so nimmt sie 2 Moleküle Wasser auf und spaltet Anilin ab.

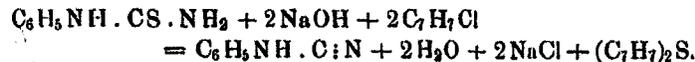


Das Anilin wurde aus der salzsauren Lösung abgeschieden und in Benzanilid zur Identificirung übergeführt; der unlöslich abgeschiedene Körper entspricht der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{SN}_2\text{O}_2$ , schmilzt bei 179—180°, ist löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und alkoholischer Kalilauge und ist nichts anderes als Allophanäurethiobenzylester.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{SN}_2\text{O}_2$ .  
 Procento: C 51.43, H 4.76, S 15.24, N 13.33, O 15.24.  
 Gof. » 52.05, 51.86, » 5.45, 5.1, » 15.24, » 13.57.

Bei der Behandlung mit Ammoniak auf dem Wasserbade zerfällt dieser Allophanäurethiobenzylester leicht unter Abspaltung von Benzylmercaptan einerseits und von Biuret andererseits. Die durch ein nasses Filter filtrirte wässrige Lösung giebt deutlich die Biuretreaction.

Um mich zu überzeugen, ob sich die Reaction, bei welcher Benzylchlorid als entschwefelndes Mittel wirkt, verallgemeinern lässt, habe ich mit dieser Methode noch einige andere Körper entschwefelt. Lässt man auf Phenylsulfoharnstoff je 2 Moleküle Natronlauge und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung einwirken, so vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction, welche der folgenden Gleichung entspricht:

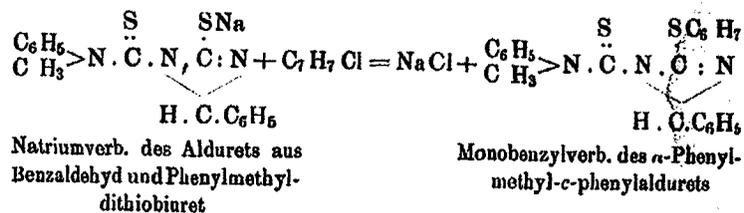


Aus der alkalisch-alkoholischen Lösung scheiden sich unlöslich ab Kochsalz und Benzylsulfid, welches aus Alkohol umkrystallisirt bei 49—50° schmilzt und 14.73 pCt. Schwefel enthält, während von der Theorie 14.91 pCt. gefordert werden. In der alkalisch-alkoholischen Lösung verbleibt das entschwefelte Product. Dasselbe wird durch Salzsäure niedergeschlagen, in wenig wässriger Kalilauge gelöst und mit Essigsäure gefällt. So erhält man rein das von A. W. Hofmann (diese Berichte 8, 266 und 18, 3220) bereits beschriebene Phenylcyanamid (Cyananilid),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}:\text{C}:\text{N}$ , welches bei

47° schmilzt, mit Krystallwasser krystallisirt und desselben nicht ohne Zersetzung beraubt werden kann. Da die Eigenschaften dieses wasserhaltigen Productes, welche A. W. v. Hofmann (l. c.) beschreibt, für die Analyse nicht gerade günstig sind, habe ich das Phenyleyanamid in Alkali gelöst und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Auf diese Weise entsteht glatt eine neue Verbindung, welche alkalilöslich ist. Dieselbe stellt das Benzoylphenyleyanamid dar, schmilzt bei 118°, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, ist wasserfrei und entspricht der Formel  $C_6H_5N(CO C_6H_5) \cdot C : N$ , für welche sich 12.61 pCt. Stickstoff berechnen, während bei der Analyse 12.59 pCt. Stickstoff gefunden wurden.

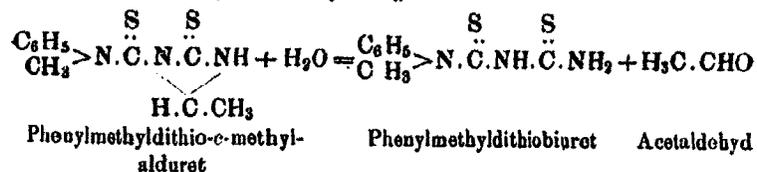
Aehnlich wie diese Reaction verläuft auch die Entschwefelung des Diphenylsulfoharnstoffes mit Benzylchlorid und Natronlauge. Auch hierbei bilden sich Benzylsulfid und Kochsalz, aber das entschwefelte Product  $C_6H_5N : C : N C_6H_5$  besitzt keine sauren Eigenschaften mehr und bleibt daher nicht in der alkalischen Flüssigkeit gelöst. Durch diesen Umstand wird die Schnelligkeit der Durchführung der Reaction sehr beeinträchtigt und das bei dieser Reaction entstandene Carbodiphenylimid bleibt längere Zeit in Berührung mit der wasserhaltigen alkalischen Flüssigkeit. Hierbei nimmt das Carbodiphenylimid leicht ein Molekül Wasser auf und bildet Diphenylharnstoff vom Schmp. 238°, welcher in der That isolirt wurde und 13.04 pCt. Stickstoff bei der Analyse lieferte, während die Theorie 13.21 pCt. Stickstoff verlangt. Also hat auch in diesem Falle eine Entschwefelung des Diphenylsulfoharnstoffes stattgefunden, nur hat das neu entstandene Derivat sich in der Reactionsflüssigkeit selber weiter verändert.

Bei den Studien, welche ich mit Hrn. Dr. E. Junius über die Derivate des Phenylmethyldithiobiurets<sup>1)</sup> gemacht habe, sind wir wider Erwarten einer Entschwefelung durch Benzylchlorid und Alkali begegnet. Während die Condensationsproducte des Phenylmethyldithiobiurets mit Aceton und Benzaldehyd bei der Behandlung mit Benzylchlorid in alkalischer Lösung glatt am Schwefel benzylirt werden, z. B.

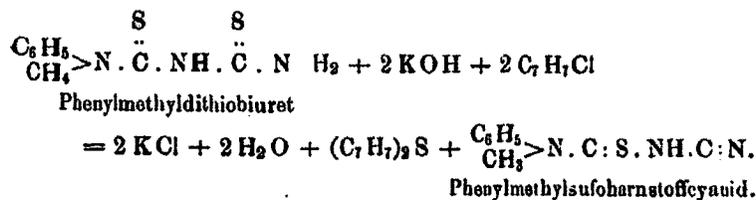


<sup>1)</sup> Vergl. E. Junius, Inaug.-Diss., Würzburg 1895, und diese Berichte 28, 1096 u. 1102.

verhält sich das Condensationsproduct des Phenylmethyldithiobiurets mit Acetaldehyd, das Phenylmethyldithio-*o*-methylalduret ( $\alpha$ -Phenylmethyl-*b, o*-[1,1-äthan]-dithiobiurimin), in anderer Weise. Dasselbe unterliegt bei der Behandlung mit Alkali augenscheinlich in erster Phase einer hydrolytischen Spaltung:



und das dabei zurückgebildete Phenylmethyldithiobiuret wird in zweiter Phase durch Benzylchlorid und Alkali entschweifelt.



Merkwürdig ist dabei, dass das so entstehende Cyanamidderivat nicht so leicht, wie das analoge vom Phenyl-dithiobiuret abgeleitete, weiter benzylirt wird, obwohl die Möglichkeit dazu noch vorhanden ist.

Löst man nämlich das Phenylmethyldithio-*o*-methylalduret in alkoholischem Alkali und setzt Benzylchlorid hinzu, so scheiden sich aus der Flüssigkeit nur Kaliumchlorid und Benzylsulfide aus. Die davon abfiltrirte Lösung wird eingedampft, der Rückstand erst mit Dampf und dann mit Eiswasser behandelt. So resultirt eine mürbe Masse, welche sich leicht in Alkohol löst. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Aether eine neue Verbindung in Nadeln vom Schmp. 210° gefällt. Diese Nadeln entsprechen der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{N} \cdot \text{C} : \text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} : \text{N}$  und sind demnach Phenylmethylsulfoharnstoffcyanid, welches unlöslich in Wasser und wässrigen Alkalien, leicht löslich in Alkohol und schwer löslich in Aether ist.

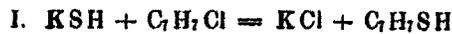
Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{S}$ .

Procente: C 56.54, H 4.71, N 21.98, S 16.75.

Gef. » » 56.81, » 4.98, » 21.71, » 16.70.

Bei allen in dieser Abhandlung beschriebenen Entschweifungsreactionen scheint das Alkali die entschweifende Rolle zu spielen. Diese Reaction ist aber sehr leicht umkehrbar, da aus den Lösungen der Sulfoharnstoffe und Thiobiurete in Alkalien durch Salzsäure die

geschwefelten Producte wieder unverändert ausgefällt werden können. Hierbei wird der grösste Theil der Sulfoharnstoffe und Thiobiurete wiedergewonnen, während nur ein geringer Theil eine Zersetzung erleidet, welche sich durch eine schwache Entwicklung von Schwefelwasserstoff beim Ansäuern der alkalischen Lösungen zu erkennen giebt. Soll die Entschweflung aber eine endgültige sein, so muss der Schwefel dem Alkali entzogen und in unlöslicher Form niedergeschlagen werden und das kann sehr passend und bei niedriger Temperatur durch Benzylchlorid nach einer der Gleichungen



oder



geschehen. Es empfiehlt sich in Mengenverhältnissen, welche der Gleichung II entsprechen, zu arbeiten, da das Benzylsulfid wegen seiner Krystallisirbarkeit und seiner Unlöslichkeit in Alkalien leichter abgetrennt werden kann als das Mercaptan oder dessen Disulfid. Die bei diesen Reactionen beobachtete Neigung der Benzylgruppe zum Schwefel gewinnt an Interesse durch die jüngst von Otto und Gustav Fischer (diese Berichte 28, 879) einerseits und Otto Dimroth und Johannes Thiele (diese Berichte 28, 914) andererseits veröffentlichten Beobachtungen. Diese Forscher erhielten bei der Reduction von *p*-Nitrobenzylacetat und *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid mit Zinnchlorür und Salzsäure und darauffolgendes Entzinnen mit Schwefelwasserstoff statt der erwarteten schwefelfreien Producte *o*- und *p*-Diamidobenzylsulfid. Demnach kommt nicht nur der Benzylgruppe selbst, sondern auch den substituirten Benzylgruppen eine ausgesprochene Verwandtschaft zum Schwefel zu.

Freiburg i. Bg. Chem. Lab. der med. Fac. (Prof. Dr. E. Baumann) im Mai 1895.

#### 261. O. Wallach: Ueber Limonennitrosochloride.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 13. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

In seiner letzterschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> theilt Hr. v. Baeyer durch Dr. Villinger ausgeführte Moleculargewichtsbestimmungen von *d* Limonennitrosochlorid mit<sup>2)</sup>, welche »allerdings nicht genau, aber doch so weit stimmen, dass an dem Vorhandensein einer Bisnitrosylgruppe nicht wohl gezweifelt werden kann«<sup>3)</sup>. Ich möchte in Bezug

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 633.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 652.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 649.

hierauf mittheilen, dass ich schon vor mehr als 5 Jahren zu einem etwas abweichenden Resultat gekommen bin, das bisher allerdings nur an nicht allgemein zugänglicher Stelle veröffentlicht worden ist.

Als ich fand, dass das von Tilden entdeckte Limonennitroschlorid in zwei ganz verschiedenen ( $\alpha$  und  $\beta$ ) Modificationen besteht, handelte es sich darum, die Ursache der Isomerie der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung aufzudecken.

Dass keine chemische Isomerie vorliegt, war leicht zu zeigen<sup>1)</sup>. Es konnte der Unterschied demnach nur auf Stereoisomerie beruhen, oder darauf, dass die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Verbindung verschiedene Moleculargrösse aufweisen<sup>2)</sup>. Das Verhalten der beiden Nitroschloride schien mir am meisten für die Richtigkeit der letzteren Annahme zu sprechen. Ich habe daher s. Z. Hrn. G. Macheleidt veranlasst, die Frage experimentell zu prüfen. Die Ergebnisse sind in dessen Inauguraldissertation<sup>3)</sup> veröffentlicht worden.

Im Lauf des verflossenen Winters habe ich gemeinsam mit Hrn. Timmermann die Nitroschloride des Limonens von Neuem nach einigen Richtungen hin zum Gegenstand der Untersuchung gemacht, auf die ich nachher kurz zurückkomme.

Ich führe zunächst die betreffende Stelle aus Macheleidt's Dissertation aus dem Jahre 1890 (S. 36) an:

»Bestimmung des Moleculargewichts von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Limonennitroschlorid nach der Raoult'schen Gefrierpunktmethode. . . . In Ermangelung eines besseren Lösungsmittels musste Benzol gewählt werden, in welchem bekanntlich nach Raoult und Beckmann viele Stoffe die Neigung zur Bildung doppelter oder noch complicirterer Moleküle zeigen: Gleichwohl liess sich unzweifelhaft ein verschiedenes Verhalten der beiden Verbindungen constatiren, wie nachfolgende Tabellen beweisen:

$\alpha$ -Nitroschlorid.		
g	t	M
0.144	0.140	289.32
0.409	0.383	300.38
1.685	1.330	356.37
$\beta$ -Nitroschlorid.		
g	t	M
0.274	0.195	395.25

Als Lösungsmittel wurde in beiden Fällen 17.42 g Benzol angewandt.

Aus der Formel  $C_{10}H_{16}NOCl$  berechnet sich das Moleculargewicht 201. Während die  $\beta$ -Verbindung auch bei der geringen Concentration deutlich bimolecular ist, befindet sich die  $\alpha$ -Verbindung bei ent-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 270, 172.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1560.

<sup>3)</sup> Göttingen 1890.

sprechender Concentration in einem merklich weit vorgeschrittenen Dissociationszustande und würde bei grösseren Verdünnungen normale Werthe liefern. Man kann hierin wohl eine Bestätigung der Annahme erblicken, dass die  $\beta$ -Verbindung doppelte Moleculargrösse besitzt wie die  $\alpha$ -Verbindung.

Villiger fand nun bei seinen Bestimmungen das Moleculargewicht des Nitrosochlorids bei steigender Concentration:

M	291.7	299.1	326.6	336.6.
---	-------	-------	-------	--------

Es ist aber nicht ersichtlich, ob er die Isomeren getrennt untersucht hat. Daher lassen es die l. c. aufgeführten Werthe unentschieden, ob das  $\alpha$ -Nitrosochlorid wirklich bimolecular ist. Da das für das  $\beta$ -Nitrosochlorid (in Benzollösungen) nach Macheleidt's Bestimmung unzweifelhaft ist, würden Villiger's Zahlen — falls man eben voraussetzen darf, dass er ein Gemenge unter Händen hatte — im Gegentheil ebenfalls einen Beleg dafür abgeben, dass das Limonen- $\alpha$ -Nitrosochlorid monomolecular ist.

Um die Frage womöglich zur bestimmten Entscheidung zu bringen habe ich Hrn. Timmermann jetzt veranlasst, eine neue Versuchsreihe auszuführen. Die  $\alpha$ -Verbindung kam in frisch dargestellten, durchsichtigen Krystallen zur Verwendung, welche vollkommene Garantie der Reinheit boten, die  $\beta$ -Verbindung war sorgfältig von jeder Spur  $\alpha$ -Nitrosochlorid befreit.

Zunächst kam die Siedepunktmethode in Anwendung. Als Lösungsmittel dienten 35.6 g Benzol. Die moleculare Siedepunkterhöhung des Benzols ist 26.7. Die Versuche ergaben:

$\alpha$ -Nitrosochlorid.

g	t	M
0.1770	0.055	241
0.4495	0.145	233

Nun kann man einwenden, dass das gegen erhöhte Temperatur etwas empfindliche  $\alpha$ -Nitrosochlorid beim Siedepunkt des Benzols vielleicht zum Theil zersetzt werde, und dass daher auf die eben mitgetheilten Zahlen nicht viel zu geben sei. Deshalb ist auf die Gefrierpunktmethode zurückgegriffen, diesmal aber unter Anwendung von Phenol als Lösungsmittel und Einhaltung der bei Verwendung dieses Körpers nothwendigen Cautelen. Besonders zu berücksichtigen war ausserdem, dass das Nitrosochlorid, das sich in warmem Phenol mit grüner Farbe löst, nach einiger Zeit durch das Lösungsmittel zersetzt wird, was sich durch Eintreten einer Braunfärbung bemerklich macht. Man muss die Ablesungen daher beendet haben, ehe der Farbumschlag erfolgt und muss für jede Bestimmung frisches Phenol verwenden.

E für Phenol = 36.2.

 $\alpha$ -Nitrosochlorid.

1. 15.9 g Phenol	g	t	M
	0.127	0.158	182
2. 23.25 g Phenol	g	t	M
	0.282	0.243	180
3. 24.83 g Phenol	g	t	M
	0.1281	0.105	176

 $\beta$ -Nitrosochlorid.

1. 28.19 g Phenol	g	t	M
	0.104	0.07	186
2. 23.90 g Phenol	g	t	M
	0.256	0.22	176

Dagegen ergab eine nochmalige Bestimmung für das  $\beta$ -Chlorid in Benzollösung:

18.24 g Benzol	g	t	M
	0.320	0.21	409

Das  $\beta$ -Nitrosochlorid erweist sich also in Benzollösungen — übereinstimmend nach der älteren und neuen Bestimmung — bimolecular, in Phenollösungen monomolecular. Das ganz reine  $\alpha$ -Nitrosochlorid verhält sich in Phenollösungen ebenso wie die  $\beta$ -Verbindung, in Benzollösungen zeigt es sich gegenüber dieser jedenfalls in einem fortgeschritteneren Dissociationsstadium.

Mir scheint, dass diese Resultate ganz gut mit der früher von mir geäußerten Vermuthung in Einklang zu bringen sind, nach welcher  $\alpha$ - und  $\beta$ -Limonennitrosochlorid sich durch verschiedene Moleculargrösse in festem Zustand unterscheiden. Reagiren thun jedoch beide Körper als monomoleculare Verbindungen. Sie geben beide dieselben Derivate<sup>1)</sup>, aber meist in je zwei (chemisch oder sterisch) verschiedenen Modificationen, die ich auch wieder als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindungen unterschieden habe.

Am Beispiel der aus den Nitrosochloriden leicht darstellbaren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrolanilide habe ich früher schon nachgewiesen, dass beide Basen dieselbe Moleculargrösse besitzen<sup>2)</sup>. Die folgenden, gleichfalls von Hrn. Timmermann nach der Siedepunkts- und Gefrierpunktsmethode ausgeführten Bestimmungen zeigen, dass beide Anilide selbst in Benzollösung monomolecular erscheinen.

 $\alpha$ -Limonennitrolanilid, M = 258.

Siedepunktsmethode. Lösungsmittel 35.6 g Benzol,

g	t	M
0.2150	0.058	278
0.3450	0.085	304

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 270, 172.<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 270, 188.

Gefrierpunktmethode. Lösungsmittel bei Best. 1 = 18.4 g,  
bei Best. 2 = 17.6 g Benzol.

	g	t	M
1)	0.101	0.100	267
	0.086	0.088	272

$\beta$ -Limonennitrolanilid, M = 258.

Siedepunktmethode. Lösungsmittel 35,6 g Benzol.

	g	t	M
	0.202	0.06	253
	0.480	0.145	248

Gefrierpunktmethode. Lösungsmittel 35,6 g Benzol.

	g	t	M
	0.104	0.110	263

Hr. Timmermann hat, wie schon bemerkt, im vorigen Semester auch einige Versuche über die Bildungsbedingungen der Limonen-nitrosochloride angestellt und dabei hat sich Folgendes ergeben: Wenn man von der früher von mir mitgetheilten Vorschrift <sup>1)</sup> insofern abweicht, dass man statt einer Salzsäure von 1.155 spec. Gew. eine solche von 1.19 anwendet, um die Reaction zwischen dem Limonen und Alkylnitrit auszulösen, so wird die Entstehung des Reactionsproducts nach zwei Richtungen beeinflusst. Einerseits wird nämlich die Ausbeute an Nitrosochlorid viel geringer, andererseits wird das Verhältniss, in dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrosochlorid entstehen, zu Gunsten des Letzteren in auffallender Weise verschoben <sup>2)</sup>. — Dies Ergebniss stimmt vollkommen mit meinen früheren Beobachtungen, dass, falls man zwecks Gewinnung der Nitrosochloride, die von mir herrührende Methode der Darstellung mit Hilfe von Alkylnitrit benutzt. Bildung und Ausbeute an Nitrosochlorid in jedem einzelnen Fall von der richtigen Dosirung der Salzsäure abhängig ist. Allgemeine Vorschriften lassen sich nicht geben, da fast jede Verbindung bezüglich der Bedingungen, unter denen sie geneigt ist NOCl aufzunehmen, ein etwas anderes Verhalten zeigt. Regel ist nur, dass man die nöthige Menge Salzsäure dem Reactions-gemisch nie zu schnell hinzufügen darf. Ich habe die richtige Dosirung immer dadurch erreicht, dass ich sehr concentrirte Salzsäure mit einer durch einen Vorversuch festgestellten zweckentsprechenden Menge Eisessig verdünnte. Wo die zur Verwendung kommenden Producte gegen Salzsäureüberschuss besonders empfindlich sind, wird die neulich von v. Baeyer vorgeschlagene Modification, statt Salzsäure Acetylchlorid anzuwenden, gewiss auch zu empfehlen sein.

Hr. Timmermann hat auch die Versuche über die Benzoylirung des Limonennitrosochlorids wiederholt. Die früher diesbezüglich gemachten Angaben <sup>3)</sup> konnten vollkommen bestätigt werden, insbesondere

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 252, 109.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 270, 174.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 270, 175.

die, dass das Benzoylirungsproduct aus Nitroschlorid nicht identisch ist mit benzoylirtem Hydrochlorcarvoxim. Ferner ist neu festgestellt worden, dass die Benzoylverbindung aus Nitroschlorid beim Kochen mit Natriumalkoholat Carvoxim liefert, nicht etwa Isocarvoxim, wie man für möglich halten konnte.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch einen anderen Punkt berühren. v. Baeyer schreibt mir die irrthümliche Beobachtung zu <sup>1)</sup>, dass Nitrosopinen beim Erwärmen mit Säuren nicht angegriffen wird. Ich habe aber überhaupt keine Experimentaluntersuchung über das Verhalten des Nitrosopinens nach dieser Richtung ausgeführt, sondern nur gelegentlich eines Vortrages <sup>2)</sup>, um das Nitrosopinen zu charakterisiren, sein Verhalten nach den Angaben <sup>3)</sup> des Entdeckers Tilden geschildert. Uebrigens ist auch die Angabe Tilden's über die verhältnissmässig grosse Beständigkeit des Nitrosopinens, selbst gegen conc. Schwefelsäure, nicht unrichtig. Nur der Schluss, dass die Verbindung durch Säuren überhaupt nicht angreifbar sei, war irrig. Darauf hat schon vor einiger Zeit mein früherer Mitarbeiter Prof. Kremers aufmerksam gemacht. Kremers theilt die bemerkenswerthe Thatsache mit <sup>4)</sup>, dass Nitrosomenthon auch »sehr beständig gegen Schwefelsäure ist, aber mit Salzsäure erwärmt leicht unter Ketonbildung zerlegt wird«, und giebt an, dass Nitrosopinen mit Salzsäure gleichfalls unter Hydroxylaminbildung zerfällt. Gleichzeitig erinnert Kremers daran, dass ich des Auftretens eines Ketons <sup>5)</sup> bei der Zerlegung des Pinylamins Erwähnung gethan habe, das möglicherweise aus dem Nitrosopinen stammt. Der Ansicht v. Baeyer's, dass die Ueberführung des Nitrosopinens in Carvacrol als Beweis gegen die Richtigkeit der Bredt'schen Pinen-Formel verwerthet werden könne, vormag ich mich übrigens nicht anzuschliessen. Da man weiss, dass Pinen durch verdünnte Säuren leicht in Limonen überzuführen ist, wird man auch in Rechnung ziehen müssen, dass Nitrosopinen unter dem Einfluss der Salzsäure erst eine Bindungsverschiebung unter Bildung eines Limonenderivats erleiden könnte, das sich dann in ein Carvon und weiter in Carvacrol verwandelt.

Endlich sehe ich mich veranlasst gelegentlich der Besprechung dieser Gruppe von Verbindungen ganz beiläufig zu erwähnen, dass die Beobachtung, dass intensiv blau gefärbte Körper entstehen, wenn man Substanzen, welche tertiäre Aethylenbindungen aufweisen, mit Oxyden des Stickstoffs in Berührung bringt, nicht von v. Baeyer und Thiele <sup>6)</sup> zuerst gemacht ist. Da meine diesbezüglichen Angaben ganz in Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 646.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1547.

<sup>3)</sup> Jahresb. d. Chem. f. 1875, S. 391.    <sup>4)</sup> Am. Ch. Journ. 7, 16, 405.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 268, 209.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 27, 442, 456. 28, 650.

gessenheit gerathen zu sein scheinen, führe ich einige Sätze aus der betreffenden Abhandlung<sup>1)</sup> hier an.

» . . . Das Mitgetheilte genügt vollkommen, um zu zeigen, dass bei der Aufnahme von  $N_2O_4$  zu ungesättigten Verbindung die Bindung der Bestandtheile durchaus nicht immer in demselben Sinne erfolgt, sondern dass augenscheinlich der Bau des ungesättigten organischen Radicals für die Bildung des einen oder des andern Verbindungstypus bestimmend ist. Dasselbe gilt für die Aufnahme von  $N_2O_3$  . . . Bei dieser Sachlage war es daher in Rücksicht für die auf die Constitution einiger Terpene daraus zu ziehenden Schlüsse natürlich zunächst von Bedeutung, Versuche in Angriff zu nehmen, welche geeignet sind darüber Aufschluss zu geben, wie der Bau eines Moleküls beschaffen sein muss, um zur Bildung von Nitrosaten oder Nitrositen zu disponiren oder unfähig zu sein.

Das Nitrosat bildende Amylen ist wahrscheinlich<sup>2)</sup> Trimethyläthylen  $(CH_3)_2C = CH(CH_3)$ . Was für Verhältnisse werden nun eintreten, wenn man etwa vom Dimethyläthylen ausgeht, oder wenn man in ersterem das tertiäre Wasserstoffatom durch Halogene oder durch Kohlenwasserstoffradicale substituirt?

Um nach dieser Richtung Anhaltspunkte zu erlangen, habe ich zunächst Dibromamylen hergestellt und mit 1 Mol. alkoholischem Kali zersetzt. Wie zu erwarten war, bestand das erhaltene, in Wasser unlösliche schwere Oel aus einem Gemenge. Entgegen vorliegenden Angaben schien die zwischen  $115 - 125^\circ$  siedende Fraction am reichsten an Monobromamylen zu sein. Dies Product zeigte ein sehr eigenthümliches Verhalten. Mischt man es nämlich mit dem doppelten Volum Eisessig und leitet Stickstoffoxyde in die Lösung, so wird dieselbe blau; giesst man dann nach dem vollständigen Sättigen die Flüssigkeit ins Wasser, so scheidet sich ein mit etwas öligen Producten durchtränkter ultramarin-blau gefärbter Krystallbrei ab . . . u. s. f. Ueber die Ersetzung des Broms im Bromamylen durch einen Kohlenwasserstoffrest und über das Verhalten der so entstehenden Körper gegen  $N_2O_4$  soll später berichtet werden<sup>3)</sup> . . . Schliesslich sei noch auf die Wahrscheinlichkeit aufmerksam gemacht, die es hat, dass die Verbindungen, welche Nitrosate oder Nitrosite bilden, sich auch mit Nitrosochlorid vereinigen werden<sup>4)</sup> und zwar

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 241, 312.

<sup>2)</sup> In einer späteren Abhandlung (Ann. d. Chem. 248, 171) habe ich den strengen Beweis dafür geführt.

<sup>3)</sup> Die in Aussicht genommenen Versuche sind nur zum Theil durchgeführt, weil italienische Chemiker denselben Gegenstand in Angriff nahmen.

<sup>4)</sup> Für das Amylen habe ich das gleich darauf (Ann. d. Chem. 245, 246) nachgewiesen. Diese Thatsache scheint Hrn. Tilden entgangen zu sein, da er kürzlich das Amylennitrosochlorid und Amylennitrolpiperidid als neu beschrieben hat. (Journ. Chem. Soc. 1893, 1, 482; 1894, 325.)

zu Substanzen, welche an Stelle der (ONO<sub>2</sub>)- oder (ONO)-Gruppe Chlor enthalten und welche in Folge dessen die charakteristischen Reactionen jener Ester zeigen müssen\*.

262. O. Hinsberg: Ueber einige Derivate des Diphenylsulfons und des Phenylnaphtylsulfons. II.

(Eingegangen am 20. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Vor einiger Zeit theilte ich der Gesellschaft mit<sup>1)</sup>, dass beim Zusammenbringen von Benzolsulfinsäure mit Chinonen (und chinon-ähnlichen Körpern, z. B. Nitrosodimethylanilin etc.) Abkömmlinge der aromatischen Sulfone entstehen.

Bei der näheren Durchforschung der Reaction warf sich zunächst die Frage auf, in wie weit dieselbe allgemein anwendbar ist und es hat sich dabei in Bezug auf Chinone etwa Folgendes ergeben:

Sulfonderivate geben: 1) Benzochinon und die Alkyl- und Halogenderivate desselben, sofern im Benzolkern noch substituierbarer Wasserstoff vorhanden ist.

2) Andere Parachinone, z. B.  $\alpha$ -Naphtochinon.

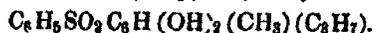
3) Orthochinone, z. B.  $\beta$ -Naphtochinon.

4) Chinonimide, z. B. das Naphtolblau.

Keine Sulfonderivate geben alle Oxy- und Amidoderivate der oben genannten Chinone, z. B. Anilidochinonanilid, Oxy- $\alpha$ -Naphtochinon, Anilidonaphtochinon etc.

Selbstverständlich sind nicht alle Glieder der angeführten Körperklassen der Sulfinsäureprobe unterzogen worden und es ist daher möglich, dass für die erwähnten Regeln in Zukunft noch Ausnahmen constatirt werden.

Dioxymethylpropyldiphenylsulfon,



Man trägt feingepulvertes Thymochinon in eine kalte wässrige Lösung von Benzolsulfinsäure ein und schüttelt während einiger Minuten, wobei sich die Krystalle des Chinons in nahezu farblose Flocken verwandeln. Dieselben werden abfiltrirt und aus mässig verdünnter Essigsäure krystallisirt; man erhält so farblose Kryställchen des anstittuirten Hydrochinons, welche bei 136° schmelzen und schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig sind. Die Verbindung zeigt im Allgemeinen die Eigenschaften des früher be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3259.

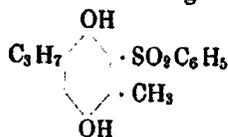
schriebenen Dioxydiphenylsulfons; so löst sie sich in Alkali unter Salzbildung mit gelber Farbe auf und reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}SO_4$ .

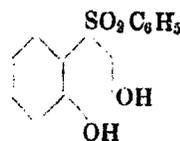
Procente: C 62.74, H 5.88.

Gef. » » 62.62, » 5.92.

Ihre Constitution ist wahrscheinlich analog derjenigen des Chlorhydrothymochinons, welches aus Thymochinon und conc. Salzsäure erhalten wird und ist demnach durch folgendes Schema ausgedrückt:



Dioxyphenylnaphtylsulfon,



Auch die Bildung dieses Körpers vollzieht sich in einfachster Weise, wenn man feingepulvertes  $\beta$ -Naphtochinon in eine kalte wässrige Lösung von überschüssiger Benzolsulfinsäure einträgt und die Mischung einige Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Das in fester Form abgeschiedene Reactionsproduct lässt sich durch mehrfaches Umkrystallisiren aus mässig starker Essigsäure leicht in farblose oder schwach bräunlich gefärbte Prismen umwandeln. Dieselben schmelzen bei ungefähr  $185^\circ$  unter Zersetzung und sind sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}SO_4$ .

Procente: C 64.00, H 4.00, S 10.67.

Gef. » » 63.60, » 3.93, » 10.37.

Die Alkalisalze des Dioxysulfons sind leicht löslich und in Lösungen gelb gefärbt. Fügt man Eisenchlorid zu einer solchen Lösung, so entsteht eine schwarzgrüne Fällung des Eisensalzes. Dementsprechend färbt das freie Dioxysulfon Stoffe, welche mit Eisensalz gebräunt sind — nicht sehr stark — grünlich-schwarz an. Auf Thonerdebeizen werden dagegen nur ganz schwache Färbungen erzeugt.

Dibenzoylverbindung,  $C_{16}H_{10}SO_2(OCOC_6H_5)_2$ .

Dieselbe wird am einfachsten nach dem Verfahren von Baumann-Schotten bereitet. Sie krystallisirt aus Eisessig in farblosen Blättchen vom Schmp.  $178^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{20}SO_6$ .

Procente: C 70.86, H 3.93.

Gef. » » 70.88, » 4.15.

Dimethylaminophenyl-amino-oxyphenylnaphtylsulfon,  
 $C_{10}H_7(OH)(SO_2C_6H_5)NHC_6H_4N(CH_3)_2$ .

Trägt man fein gepulvertes Naphtolblau<sup>1)</sup> (1 Mol. Gew.) in eine wässrige kalte Lösung von Benzolsulfinsäure (1 Mol. Gew.) ein, so backt der blaue Farbstoff nach einiger Zeit zusammen und verändert seine Farbe in Graugrün. Um diese Umwandlung vollständig zu machen, zerreibt man nach einigen Stunden die zusammengebackene Masse im Mörser und lässt sie dann noch mehrere Stunden lang mit der Sulfinsäurelösung zusammen stehen. Zum Schlusse fügt man verdünnte Salzsäure hinzu, lässt die Mischung wieder einige Stunden ruhen und filtrirt nun ab. Die so erhaltene Substanz — das Chlorhydrat des oben angeführten Oxyamidossulfons — wird möglichst rasch auf einem Thonteller getrocknet, sodann in Alkohol gelöst und mit reinem Aether versetzt. Nach einiger Zeit krystallisirt das reine Chlorhydrat aus der ätherisch-alkoholischen Lösung in schwach gelb gefärbten kleinen Prismen aus.

Das Salz zersetzt sich beim raschen Erhitzen bei ca. 220° unter Dunkelfärbung; es ist leicht löslich in Alkohol, mässig löslich in Chloroform, kaum löslich in Aether und Wasser; beim längeren Aufbewahren färbt es sich schwach grün.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{23}N_2SO_3Cl$ .

Procente: C 63.43, H 5.06, N 6.16, S 7.04, Cl 7.73.

Gef. » » 63.73, » 5.38, » 6.45, » 6.60, » 7.80.

Beim Kochen mit Wasser schmilzt das Chlorhydrat zu einem gelblichen Oel zusammen.

Uebergiesst man das feste salzsaure Salz mit verdünntem Ammoniak oder mit Sodalösung, so gehen die nahezu farblosen Krystalle in grüne Blättchen über<sup>2)</sup>, welche die Zusammensetzung des freien Sulfons zeigen:

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{23}N_2SO_3$ .

Procente: N 6.7.

Gef. » » 7.0.

Es muss dahingestellt bleiben, ob diese grüne Färbung dem Sulfon eigenthümlich ist oder ob sie einer beginnenden Oxydation ihr Dasein verdankt. Lässt man nämlich den Niederschlag einige Zeit mit der alkalischen Flüssigkeit in Berührung, so geht die Farbe in Blau

<sup>1)</sup> Ich bin der Firma Durand, Huguenin & Co. in Basel für die Ueberlassung eines schönen Präparates von Naphtolblau zu grossem Dank verpflichtet.

<sup>2)</sup> Arbeitet man mit kleinen Quantitäten im Reagenzrohr, so gestaltet sich der Vorgang wie folgt: Das Chlorhydrat geht zunächst mit schwach grüner Farbe in Lösung; diese Färbung nimmt sehr rasch innerhalb einiger Secunden an Intensivität zu und nun fallen die grünen Kryställchen aus. Auch dies deutet auf eine Oxydation durch den Luftsauerstoff.

über; offenbar hat sich nun durch Oxydation an der Luft das Sulfochinon,  $C_{10}H_5O(SO_2C_6H_5):NC_6H_4N(CH_3)_2$ , gebildet.

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats Kali- oder Natronlauge, so entsteht eine farblose Lösung, welche sich beim Stehen an der Luft roth färbt. Demnach sind die Salze des Sulfons, die Alkalisalze und die mit Säuren entstehenden farblos resp. schwach gelb gefärbt; ob das freie Sulfon grün gefärbt ist, konnte, wie erwähnt, noch nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Genf, Universitäts-Laboratorium.

**283. M. Nencki: Ueber das Vorkommen von Sulfoeyansäure im Magensaft.**

(Eingegangen am 20. Mai, mitgeteilt von Hrn. A. Bistrzycki.)

Im vergangenen Jahre habe ich in einer, gemeinschaftlich mit E. Schoumow-Simanowsky<sup>1)</sup> publicirten Arbeit, mitgeteilt, dass reiner, speichelfreier Magensaft von ösophago- und gastrotomirten Hunden in geringen Mengen Sulfoeyansäure enthält. In der Hoffnung, dass es vielleicht gelingen wird, aus dem Saft die Sulfoeyansäure in für Analysen hinreichenden Mengen zu erhalten, habe ich im Laufe des vergangenen Winters 2.5 L reinen Magensaftes von gleichem Hunde gesammelt. Ueberdies hatte ich 600 ccm Saft von Prof. Pawlow erhalten, herrührend von einem Hunde mit künstlichem Magenblindsack. Ich bemerke, dass in beiden Fällen der Saft vollkommen speichelfrei war. Leider scheiterte mein Vorhaben nicht allein an der geringen Menge der Sulfoeyansäure im Saft, sondern auch in Folge des Umstandes, dass der reine Magensaft, wenn auch in minimaler Menge, noch andere in Aether lösliche Substanzen enthielt, von denen die Sulfoeyansäure nur mit Verlusten getrennt werden konnte. Der frisch erhaltene Saft wurde jedesmal genau mit Soda neutralisirt, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der trockene Rückstand aufbewahrt. Die so von 2.5 L des Saftes gesammelten Rückstände wurden mit Salzsäure zerlegt und die Sulfoeyansäure mit Aether extrahirt. Nach Abdestilliren des Aetherauszuges auf ein kleines Volumen wurde wässriges Ammoniak zugesetzt und die Flüssigkeit 20 Stunden stehen gelassen. Danach bildeten sich in der wässrigen Schicht farblose Krystallnadeln, die das Ammoniaksalz einer organischen, wasserlöslichen Säure waren, die durch Eisenchlorid nicht gefärbt wurde. Auf Platinblech verbrannte das Salz ohne einen charakteristischen Geruch zu entwickeln und zu weiterer Untersuchung reichte die Menge der erhaltenen Krystalle nicht aus. Das Filtrat von den Krystallen wurde zur Trockne verdunstet,

<sup>1)</sup> Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 34, 332.

der Rückstand mit etwas salpetersäurehaltigem Wasser, wobei relativ ziemlich viel Fettsäuren ungelöst zurückblieben, aufgenommen, filtrirt und mit Silbernitrat gefällt. Der getrocknete Silberniederschlag enthielt jedoch nur 61.2 pCt. Ag und 14.3 pCt. S, während die Formel  $\text{CNSAg}$  65.06 pCt. Ag und 19.27 pCt. S verlangt. Offenbar war dem Rhodansilber etwas fettsaures Silber beigemengt und es dürfte zweckmässiger sein, bei Wiederholung des Versuches die Sulfo-cyansäure als Kupferrhodanür auszufällen. Dass jedoch dieser Niederschlag wesentlich aus Rhodansilber bestand, unterliegt keinem Zweifel. Werden etwa 200 ccm des Magensaftes mit Soda neutralisirt und zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt, so geht die Sulfo-cyansäure nahezu vollständig in den Aether über. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Neutralisation mit Ammoniak giebt die wässrige Lösung mit Eisenchlorid intensive Rothfärbung, die durch Weinsäure zum Verschwinden gebracht wird und nach Zusatz von Salzsäure wieder auftritt. Schwefelsaures Kupferoxyd giebt damit eine smaragdgrüne Färbung (Reaction von Colasanti), und durch schwefligsaures Kupferoxydul entsteht in der Lösung ein weisser amorpher, in Wasser unlöslicher, in Ammoniak löslicher Niederschlag von Kupferrhodanür. Aus dem Schwefelgehalte des Silberniederschlages berechnet, würde der Sulfo-cyansäuregehalt im frischen Magensaft etwa 5 mg im Liter betragen. Eine wässrige Lösung von Rhodankalium, die im Liter 5 mg Sulfo-cyansäure enthält, giebt mit Eisenchlorid die gleiche Farbennüance wie durchschnittlich der Magensaft. Je reicher der Magensaft an Pepsin ist, je mehr sich daraus beim Abkühlen auf  $0^{\circ}$  körniges Pepsin ausscheidet, um so intensiver fällt in solchem Saft die Rhodanreaction aus. Ich habe auf gleiche Weise wie den Magensaft 1 kg Blut, 2.5 kg Muskelfleisch und 600 g Leber vom Hunde auf Sulfo-cyansäure verarbeitet. Nur mit dem Blutextracte erhielt ich eine unsichere Reaction. Die Proben mit Muskel und Leber fielen negativ aus. In 300 g pancreatischen Saftes, nach der Methode von Pawlow von 2 verschiedenen Hunden gewonnen, war keine Sulfo-cyansäure nachweisbar, was um so bemerkenswerther ist, als der ebenfalls alkalisch reagirende Mundspeichel bekanntlich Rhodanalkali enthält. Reiner, speichelfreier Magensaft von Ösophago- und gastrotomirten Katzen ist, wie mir Hr. Dr. Rjasantzew mittheilt, ebenfalls rhodanhaltig. Auf das Vorkommen von Rhodan im menschlichen Mageninhalt hat zuerst S. Kehling<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht. Als Quelle des Rhodans im Magen betrachtet er aber irrthümlich den verschluckten Speichel.

Ueber die Entstehung der Sulfo-cyansäure im Thierkörper haben uns zwei kürzlich im Laboratorium von Hofmeister in Prag aus-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, 397.

geführte Untersuchungen von S. Lang und W. Pascheles interessante Aufklärung gebracht. Lang<sup>1)</sup> fand, dass die Nitrile der Fettreihe mit Einschluss der Blausäure im thierischen Organismus in Rhodanverbindungen übergeführt und als solche mit dem Harn ausgeschieden werden und Pascheles<sup>2)</sup> zeigte, dass es Eiweissstoffe sind, resp. der leicht abspaltbare Schwefel derselben, welche bei Körpertemperatur und schwach alkalischer Reaction Cyanalkali leicht in Rhodanalkali überführen. Anlässlich einer noch nicht publicirten Untersuchung über den Ammoniakgehalt des Blutes und der Organe, haben wir gefunden, dass im Thierkörper die grösste Ammoniakmenge in der Magenschleimhaut enthalten ist. Auf Grund von That- sachen, auf die ich hier nicht näher eingehen will, sind wir zu der Annahme berechtigt, dass in den Organen, die die grösste Ammo- niakmenge enthalten auch der intensivste Eiweisszerfall stattfindet. Nun wissen wir, dass durch Hydrolyse aus den Eiweissstoffen reich- lich Amidosäuren der Fettreihe entstehen, welche bei der Oxydation in die, um einen Kohlenstoff ärmeren, Nitrile übergehen, die dann durch den Schwefel des Eiweisses, unter Abspaltung des mit der C:N-Gruppe verbundenen Alkyls, in Rhodan übergeführt werden. Mit Ausnahme des Acetonitrils sind die Homologen der Blausäure heftige Gifte. Die Umwandlung der Nitrile in die relativ viel weniger giftige Sulfoeyansäure würde also den Zweck einer Entgiftung haben. Warum aber die Sulfoeyansäure gerade in den Mundspeichel und Magensaft übergeht, dafür bedarf es noch einer Erklärung. Wie wir<sup>3)</sup> gezeigt haben, kommt der Magenschleimhaut eine bestimmte Selectionsfähigkeit zu. Aus eingeführtem Bromnatrium bildet sie reichlich Bromwasserstoff, sodass der Magensaft bis 0.5 pCt. freie Bromwasserstoffsäure enthalten kann. Aus Jodnatrium wird viel weniger Jodwasserstoff gebildet. In unseren Versuchen enthielt der Magensaft höchstens 0.03 pCt. JH. Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salicylsäure gehen gar nicht in den Magensaft über; selbst wenn das Blut und die Organe damit überladen werden. Wenn daher die Sul- focyansäure auch in noch so geringen Mengen im Magensaft sich findet — ihre Menge beträgt etwa den tausendsten Theil der freien Salzsäure im Saft —, so spricht schon ihr Vorkommen dafür, dass ihr eine bestimmte functionelle Bedeutung bei der Magenverdauung zukommt und es dürfte sich empfehlen, bei Versuchen über Magen- verdauung den Einfluss der Sulfoeyansäure auf den Verlauf derselben zu berücksichtigen.

Petersburg im Mai 1895.

<sup>1)</sup> Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 34, 247.

<sup>2)</sup> Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 34, 281.

<sup>3)</sup> Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 34, 320 u. 336.

## 264. L. Rügheimer und W. Kronthal: Ueber Benzylchinolin.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Die von dem Einen von uns vor einiger Zeit<sup>1)</sup> aufgefundene Methode für Synthese von Pyridinderivaten, bestehend in der Behandlung von Benzoylpiperidin mit Aldehyden, ist auf die Chinolinreihe übertragbar. Wir konnten durch Erhitzen von Benzoyltetrahydrochinolin mit Benzaldehyd ein Benzylchinolin darstellen. Dasselbe krystallisirt aus Ligroin in grossen Tafeln.

Analyse: Ber. für  $C_9H_6N(CH_2C_6H_5)$ .

Procente: C 87.66, H 5.94.

Gef. » » 87.06, » 6.25.

Das Benzylchinolin ist eine sehr schwache Base. Zwar löst es sich beim Erwärmen in überschüssiger verdünnter Salzsäure, und beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz in gut ausgebildeten, rhombisch gestalteten Täfelchen ab; aber das Salz von anhaftender Säure vollständig zu befreien gelang nicht. Beim Stehen über Calciumoxyd beginnt es nach einiger Zeit oberflächlich zu dissociiren, indem es schmierig wird, ja selbst bei mehrmaligem Pressen zwischen Fliesspapier ist dies der Fall. Für die Analyse wurde, so weit als thunlich, die anhaftende Säure durch Abpressen entfernt:

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}N.HCl$ .

Procente: Cl 13.87.

Gef. » » 14.63.

Das Platinsalz erhält man in Form einer hellgelben Abscheidung, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt.

Analyse: Ber. für  $(C_{16}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 22.95.

Gef. » » 23.30.

Das Sulfat scheidet sich aus der heissen Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure in Form seideglänzender Blättchen ab.

Das Pikrat fällt beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Benzylchinolin mit alkoholischer Pikrinsäurelösung und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol vollständig gereinigt werden. Es bildet hellgelbe Nadelchen vom Schmp.  $161.5^\circ$  und ist in Alkohol schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3OH$ .

Procente: C 58.93, H 3.57.

Gef. » » 58.66, » 3.55.

Ausführlichere Mittheilungen über den Gegenstand, sowie andererseits weitere Versuche über die Ausdehnbarkeit der Eingangs erwähnten Methode bleiben vorbehalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2186; 25, 2421; Ann. d. Chem. 280, 36.

265. A. Deninger: Eine Abänderung der Methode von  
Baumann-Schotten.

(Eingeg. am 18. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Monoacetylthiocarbamilid.

Es gelang nicht, Thiocarbamilid nach der Methode von Baumann-Schotten zu acetyliren. Dagegen ging es leicht, als man statt wässriger oder verdünnt alkoholischer Natronlauge Pyridin nahm.

Löst man 25 g Thiocarbamilid in 100 ccm Pyridin, setzt langsam 8 ccm Acetylchlorid hinzu und giesst in Wasser, so scheidet sich eine gelbliche Masse aus, die durch Waschen mit verdünnter Salzsäure fest wird.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man reines Monoacetylthiocarbamilid. Ausbeute gut.

Analyse: Ber. für  $C_{15}N_2H_{14}SO$ .

Procente: C 66.67, H 5.20, N 10.37.

Gef. » » 66.12, » 5.37, » 10.23, 10.40, 10.35.

Das Monoacetylthiocarbamilid bildet grosse viereckige Säulen, welche farblos und durchsichtig sind und bei  $91^\circ C$ . schmelzen.

Das Diacetylproduct konnte bis jetzt nicht rein erhalten werden. Es spaltet beim Umkrystallisiren aus Alkohol eine Acetyl-Gruppe ab und man erhält wieder Monoacetylthiocarbamilid.

Dibenzoylthiocarbamilid.

20 g Thiodiphenylharnstoff werden in 50 ccm Pyridin gelöst und hierzu langsam 22 ccm Benzoylchlorid gegeben.

Das Ganze wird in Wasser gegossen, das Ausgeschiedene mit verdünnter Salzsäure durchgeknetet. Man krystallisirt aus Alkohol um und erhält so gelbe feine Nadeln vom Schmelzpunkt  $160.5^\circ$ . Ausbeute sehr gut.

Analyse: Ber. für  $C_{27}S_2N_2H_{20}O_2$ .

Procente: C 74.31, H 4.58, N 6.42.

Gef. » » 74.20, » 4.88, » 6.73, 6.81, 6.50.

Das Monobenzoylderivat konnte bis jetzt nicht erhalten werden. Es soll aber versucht werden, es darzustellen, um es zu acetyliren, wie das Monoacetylproduct seinerseits benzoylirt werden soll. Sind die beiden Producte gleich, so muss der Thiodiphenylharnstoff symmetrisch constituirt sein, entsprechend der Formel  $CS(NH.C_6H_5)_2$ . Sind aber die Producte verschieden, so spräche dies für die Formel



Der Verfasser ersucht, ihm das Gebiet in dieser Richtung noch einige Zeit zu überlassen.

Dresden. Organ. Labor. d. k. Polytechnicums.

**266. Hans Wislicenus und Ludwig Kaufmann: Amalgamirtes Aluminium mit Wasser als neutrales Reductionsmittel.**  
(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Das Bedürfniss eines practicablen völlig neutralen Reductionsmittels und -Verfahrens von möglichst allgemeiner Anwendbarkeit ist bisher gewiss noch nicht vollkommen befriedigt, wenn auch gerade in jüngster Zeit für specielle Zwecke einige sehr leistungsfähige Vorschriften für Reduction in neutraler Lösung angegeben worden sind <sup>1)</sup>.

Ausgehend von dem Gedanken, dass das in der modernen Industrie immer weitere Bedeutung und vielseitigere Anwendung findende Aluminium die günstigsten stöchiometrischen und chemischen Eigenschaften für diesen Zweck besitzt, sowie von der Beobachtung, dass es in inniger Berührung mit Quecksilber die Fähigkeit gewinnt, sich energisch mit Wasser nach dem Schema



umzusetzen, haben wir noch vor dem Bekanntwerden der erwähnten Arbeiten mit unseren Versuchen begonnen, ein bequemes neutrales Reductionsverfahren hierauf zu begründen.

Die merkwürdige Veränderung der chemischen Eigenschaften des Aluminiums durch die Berührung mit Quecksilber ist vor langer Zeit beobachtet, trotzdem aber bis in die neueste Zeit hinein öfters wieder entdeckt worden, wie aus der unten in zeitlicher Reihenfolge zusammengestellten Literatur <sup>2)</sup> ersichtlich ist.

Dort finden sich vielerlei Vorschriften zur Amalgamirung des Aluminiums. Eine äusserst einfache Methode hat Neesen (l. c.) für die galvanische Ueberziehung von Aluminiumgegenständen mit anderen Metallen ausgearbeitet. Da diese nicht überall bequem zugänglich sein wird, werden wir sie unten kurz angeben.

<sup>1)</sup> Bamberger (diese Berichte 27, 1347, 1548; 28, 245) und Wohl (diese Berichte 27, 1432, 1815) haben bekanntlich der alten, vieldurchforschten »Reduction von Nitroverbindungen« durch die Auffindung des  $\beta$ -Phenylhydroxylamins und seiner Derivate mit Hilfe völlig neutraler Reductionsmittel eine neue, höchst werthvolle Seite abgewonnen.

<sup>2)</sup> Joule, Journ. Chem. Soc. 1, 373; Cailletet, Compt. Rend. 1857; Tissier, Compt. Rend. 49, 54 (1859); Cossa, Zeitschr. f. Chem. 1870, 380, 443; Casamayor, Jahresb. d. r. Chem. 1876; Henze, diese Berichte 11, 677; Krouchkoll, diese Berichte 17, Ref. 162; Baille und Féry, diese Berichte 22, Ref. 589; Schumann, Wied. Ann. 48, 102; Erdmann, Wied. Ann. 48, 780 u. diese Berichte 26, Ref. 139; Neesen, Sitzungsbericht d. Physikal. Gesellsch. 1873, Sitzg. v. 1. Dec.; sowie kleinere Notizen: Jehn, Arch. f. Pharm. 1875; Mylius u. Rose, Z. f. Instr. 1893; Prometheus, 6, 153.

Das so mit Quecksilber präparirte Aluminium zersetzt Wasser unter stürmischer Wasserstoffentwicklung. Selbst durch Wasserdampf der Luft wird es unter starker Selbsterhitzung in weisse Flocken von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  übergeführt.

Schon geringe Spuren von festhaftendem Quecksilber befähigen grosse Mengen von Aluminium zu vollständiger Reaction. Das Quecksilber tritt also hierbei nur als katalytische Substanz auf. Davon haben wir uns überzeugt, indem wir kleine Stückchen von reinem Aluminiumblech präparirten und im Eudiometer mit Wasser zur Umsetzung brachten. Die gewichtsanalytisch ermittelten Mengen von Al und Hg standen ungefähr in einem atomistischen Verhältnis 45 Al:1 Hg, also sehr wenig Quecksilber. Dem aus dem erhaltenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf 1 Al als 3 H berechneten Wasserstoff entsprach das gefundene reducirte Gasvolum vollständig:

Berechnet	Gefunden
I. 38.7 ccm	37.3 ccm Wasserstoffgas bei 0° und 760 mm
II. 28.1 »	28.2 » » » » »

Das Aluminium hatte sich also quantitativ mit Wasser umgesetzt. Die Benöthigung so geringer Mengen Quecksilber resp. Quecksilberchlorid macht das Reductionsmittel selbst für technische Zwecke geeignet, denn der Preis des metallischen Aluminiums, der ja nur noch sinken kann, kommt umso weniger in Betracht, als die beste Verwendungsform des Metalles <sup>1)</sup> die Abfälle der Aluminiumbearbeitungsindustrie, Aluminiumspähne <sup>2)</sup> sind, und als die stöchiometrischen Verhältnisse — hohe Valenz des Aluminiumatoms bei niedrigem Atomgewicht — eine grosse Wirkung mit kleinen Massen zu erzielen gestatten.

Die Reductionskraft ist entsprechend der grösseren Wärmeentwicklung bei der Wasserzersetzung bedeutend stärker als die des gebräuchlichen Natriumamalgams; doch ist die Wirkung leicht durch Köhlen etc. zu beherrschen.

Mit Alkohol reagirt das in seinem Verhalten gegen Wasser den Alkalimetallen ähnliche »activirte« Aluminium absolut nicht, wohl aber schon mit geringsten Spuren in Alkohol enthaltenen Wassers. Der sogenannte absolute Alkohol giebt noch reichliche Wasserstoffentwicklung.

Infolgedessen ist amalgamirt Aluminium ein elegantes Mittel zur vollständigen Entwässerung des Alkohols, wie Natrium für Aether.

<sup>1)</sup> Wir haben für unsere Versuche Aluminium in allen Formen angewandt. Aluminiumstaub kostet pro kg ca. 8—10 Mark.

<sup>2)</sup> Entölte Aluminiumspähne liefert die Al.-J. A. G. in Neuhausen bei Schaffhausen (Schweiz). zu 3.50 Mark pro kg (2.70 Mark roh).

Aber auch wasserhaltiger Aether giebt das Wasser an das Amalgam ab.

Da nun die Wasserzersetzung auch in fast absolutem Alkohol und Aether erhalten bleibt, ist somit eine äusserst elegante neutrale Reductionsmethode in alkoholischer und ätherischer Lösung gegeben. Wo irgend möglich, löst man die zu reducirende Substanz in Aether, sonst in Alkohol (eventuell auch wässrigem Alkohol oder schliesslich Wasser), giebt überschüssiges Amalgam hinein und lässt bei passender Temperatur unter Umrühren Wasser nach Bedarf zutropfen. Meist ist in kurzer Frist die Reduction beendet. Die absolut-ätherische oder alkoholische Lösung des Reductionsproductes lässt sich leicht von dem ausgeschiedenen Aluminiumhydroxyd, welches nur selten einen kleinen Theil der organischen Substanz zurückhält, abfiltriren oder absaugen. Selbstverständlich lässt sich das ganze Verfahren auch auf andere indifferente organische Lösungsmittel oder Gemische von solchen übertragen. Diejenigen wenigstens, die Wasser auch nur in geringstem Grade lösen, lassen den Wasserstoff nicht einfach in molecularem Zustand durchstreichen. Dieser wird vielmehr seinen status nascens in der Reductionskraft äussern.

Die Bereitung des Amalgams nimmt nur wenige Minuten in Anspruch. Entölte Aluminiumspähne werden mit Natronlauge bis zu starker Wasserstoffentwicklung angeätzt und einmal mit Wasser oberflächlich abgespült. Auf das angeätzte, noch schwach mit Natronlauge benetzte Metall lässt man nun eine ca.  $\frac{1}{3}$  procentige Sublimatlösung ca. 1—2 Minuten lang einwirken. Diese gesammten Operationen wiederholt man in Kürze, um dadurch zunächst den nun auftretenden schwarzen Schlamm zu entfernen, spült dann gut und schnell nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether ab und bewahrt, wenn nöthig die präparirte Masse unter leichtsiedendem Petroläther auf. Die letzten Spuren von Wasser haften sehr fest daran und diese können nach kurzer Zeit eine so heftige Reaction bewirken, dass der Petroläther in's Sieden geräth.

Um die Brauchbarkeit und Art der Anwendung für verschiedene Fälle zu zeigen, wollen wir hier in Kürze einige Belegbeispiele anführen, welche die einfache Handhabung und die Vortheile des Verfahrens erweisen.

Die Reduction von Oxallessigester zu inactivem Aepfelsäureäthylester wurde von W. Wislicenus<sup>1)</sup> mittels Natriumamalgam mit Erfolg (Ausbeute ca. 50 pCt.) ausgeführt. Bei gerade gegen alkalische oder saure Agentien so empfindlichen Substanzen gelingt diese Operation nur bei ganz sorgfältigem Arbeiten. Sehr einfach erreicht man eine weit bessere Ausbeute, wenn man Oxallessigester in 5 bis

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2448.

10 Theilen gewöhnlichen Aethers gelöst, nach dem beschriebenen Verfahren behandelt, bis nach Zusatz von etwas Alkohol und Wasser in einer Probe keine Reaction mit Eisenchlorid mehr zu beobachten ist. Der Aether hinterlässt dann, je nach der Reinheit des verwendeten Kahlbaum'schen Oxalessigesters, fast reinen, bei 253 — 255° siedenden Aepfelsäureester unserer Erfahrung nach in einer Ausbeute von 70—80 pCt.

Analyse: Ber. Procente: C 50.53, H 7.37.  
Gef. » » 50.15, » 7.42.

Die Reduction geht selbst bei hitzigem Verlauf nicht weiter.

Für die Reduction der Nitroverbindungen ist Aluminiumamalgam ebenfalls sehr gut geeignet. Lässt man die Reduction von Nitrobenzol in wässrig-alkoholischer Lösung ohne Rücksicht auf Temperaturerhöhung schnell und stürmisch verlaufen, so gewinnt man in kürzester Zeit eine alkoholische Lösung von Anilin.

Die Intensität der Reaction kann jedoch zwecks Gewinnung von Zwischenproducten durch Aenderung der Versuchsbedingungen wie Temperatur und Verhältniss der Alkoholmenge zu der des Wassers geregelt werden.

So gewinnt man  $\beta$ -Phenylhydroxylamin, wenn man 1 Theil Nitrobenzol in ca. 10 Theilen gewöhnlichen Alkohols gelöst, bei 40—50° mittels  $\frac{1}{2}$  Theil amalgamirten Aluminiums vorsichtig reducirt. Nach dem Absaugen vom Aluminiumhydroxyd und Verdampfen des Alkohols verbleibt als bald erstarrendes Oel nahezu reines Phenylhydroxylamin in guter Ausbeute (bisher ca. 38 pCt.). Noch günstiger scheint die Reaction in ätherischer Lösung, in welcher man überdies die Beendigung der Reduction durch Verdunsten kleiner Proben auf dem Uhrglas durch den Geruch erkennen kann, schon bei einer 0° nicht weit übersteigenden Temperatur zu verlaufen.

Auf die gleiche bequeme Weise, wie Nitrobenzol, lassen sich die Nitrophenole zu Amidophenolen schon in alkoholischer Lösung reduciren.

1 Theil *o*-Nitrophenol, gelöst in ca. 10 Theilen gewöhnlichen Alkohols wird mit 2—3 Theilen Wasser und  $\frac{1}{2}$  Theil amalgamirten Aluminiums versetzt und die Masse während der Reaction durch Schütteln oder Rühren in Bewegung gehalten. Nach ca.  $\frac{3}{4}$  Stunden ist die Reduction beendet. Das *o*-Amidophenol kann nun aus seiner alkoholischen Lösung, die man durch Thierkohle entfärbt, direct in sehr reinem Zustand isolirt werden. Die Einfachheit des Verfahrens und die gute Ausbeute (bisher ca. 48 pCt.) machen hierfür die Aluminiummethode besonders empfehlenswerth.

Es sei zum Schlusse noch bemerkt, dass wir die Methode auch auf andere Metalle wie Fe, Zn, Mg zu übertragen versucht haben. Bei

unseren Vorversuchen ergab sich jedoch, dass das Aluminium unserer Erwartung gemäss weitaus am geeignetsten ist. Die Versuche sind indess nicht abgeschlossen <sup>1)</sup>.

Orientirende Reductionsversuche haben wir ferner in verschiedener Richtung angestellt. Die Vortheile des Verfahrens sind besonders bei der Hydrirung ungesättigter (speciell aromatischer) Kohlenstoffkerne, wie bei Resorcin, Phloroglucin, ferner bei der Reduction von Ketonen, Lactonen, Säuren der Zuckergruppe, Diazverbindungen etc. wesentlich. Natriumnitrit wird in kalter concentrirter wässriger Lösung hauptsächlich zu Hydroxylamin, theils bis zu Ammoniak reducirt. Das Hyponitrit konnten wir so bisher nicht erhalten.

Wir sind inzwischen mit der Verwendung des amalgamirten Aluminiums auch in neuen Richtungen beschäftigt und hoffen in einiger Zeit hierüber berichten zu können.

An die Herren Fachgenossen richten wir das Ersuchen, uns in neuen Richtungen einstweilen ungestört vorgehen zu lassen.

Würzburg, Chemisches Universitätslaboratorium.

Nachschrift. Den vorstehenden Bericht hatten wir seit Anfang Februar 1895 publicationsfertig und nur deshalb zurückgehalten, weil das Verfahren seiner technischen Verwerthbarkeit wegen zum Patent angemeldet wurde.

Wir sehen uns nunmehr durch das Erscheinen einer Abhandlung von Lieben im neuesten Heft der Wiener Monatshefte 16, 228, in welcher ein Reductionsversuch mittels Aluminiumamalgams beschrieben wird, zur Publication veranlasst.

<sup>1)</sup> Durch gefällige briefliche Mittheilung erfahren wir von Hrn. Prof. Bamberger und theilen auf seinen Wunsch mit, dass er mit Frl. Knecht eine recht brauchbare Methode zur Ueberführung von  $C_6H_5NO_2$  in  $C_6H_5NHOH$  mittels Zinkamalgam gefunden habe und im Allgemeinen mit der Aufgabe beschäftigt sei, möglichst neutrale Reductionsmittel auf Nitrokörper einwirken zu lassen, worüber er später Näheres mittheilen würde.

267. E. A. Sommer: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Styrol.

(Vorläufige Mittheilung aus dem Chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.)  
(Eingeg. am 22. Mai; mitgeth. von Hrn. E. Täuber.)

Vor einiger Zeit ist von M. Deunstedt und C. Ahrens<sup>1)</sup> gezeigt worden, dass in den aus dem Leuchtgas durch Abkühlung zu erhaltenden Condensationsproducten sich erhebliche Mengen von Styrol befinden. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Deunstedt, dem ich auch das Material für die vorliegende Arbeit verdanke, habe ich die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das so gewonnene Styrol studirt und bin dabei bisher zu den folgenden Resultaten gekommen, die ich schon jetzt trotz ihrer Unvollständigkeit veröffentliche, um mir die ungestörte Fortsetzung der Arbeit zu sichern.

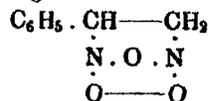
Die Identität des bei 143.5—145° siedenden Styrols wurde durch die Darstellung des Bromides, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>, nach Glaser<sup>2)</sup> festgestellt. Das nach Krystallform, Farbe, Löslichkeit, Schmelzpunkt u. s. w. mit dem aus reinem Styrol gewonnenen Bromide übereinstimmende Dibromstyrol gab bei der Analyse

Ber. Procente: Br 60.6.  
Gef. " " 60.4.

Ebenso zeigte sich das nach dem Verfahren von Blyth und Hofmann<sup>3)</sup> durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Styrol dargestellte Nitrostyrol (Phenylnitroäthylen) in Form, Löslichkeit, Schmelzpunkt u. s. w. mit der von diesen Forschern erhaltenen Verbindung durchaus übereinstimmend.

Denselben Körper hat Gabriel<sup>4)</sup> als Endproduct bei der Einwirkung von Untersalpetersäure auf Zimmtsäure erhalten.

Zum Vergleich wurde dann das Phenylnitroäthylen nach Prieb's<sup>5)</sup> durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure, entwickelt aus arseniger Säure und concentrirter Salpetersäure, in die ätherische Lösung des Styrols dargestellt. Die beim Einleiten der salpetrigen Säure sich ausscheidenden, von Prieb's nicht näher untersuchten, weissen Krystalle vom Schmp. 158°, wurden aus Essigäther umkrystallisirt und erwiesen sich durch die Analyse als α-Styrolnitrosit, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dem nach Angeli<sup>6)</sup> die folgende Constitution zuzuschreiben wäre:



<sup>1)</sup> Jahrbuch der Hamburgischen wissenschaftlichen Anstalten, 1893, 11, 132.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 154, 154.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 53, 297.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 18, 2438.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 225, 319.

<sup>6)</sup> Gazzetta chimica 23, 2, 124—135.

Analyse: Ber. Procente: C 53.33, H 4.41, N 15.56.  
 Gef. » » 52.96, » 4.90, » 15.10.

Dieser Körper wird durch längeres Kochen mit Alkohol in eine Verbindung übergeführt, die aus Wasser in langen, weissen, aber unbeständigen Nadeln vom Schmp. 96° krystallisirt und im Gegensatz zum Ausgangsproduct in Aether und Alkohol ausserordentlich leicht löslich ist; nach der Analyse ist sie das isomere  $\beta$ -Styrolnitrosit.

Analyse: Ber. Procente: C 53.33, H 4.44, N 15.56.  
 Gef. » » 53.40, » 4.82, » 15.65.

In dieselbe Verbindung kann das  $\alpha$ -Nitrosit durch Destillation mit Wasserdampf oder einfaches Kochen mit Wasser übergeführt werden. Die Analyse des ebenfalls aus Wasser umkrystallisirten und bei 96° schmelzenden Körpers ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 53.33, H 4.44.  
 Gef. » » 53.59, 53.50, » 4.9, 4.63.

Ein Parallelversuch mit reinem, aus Zimmtsäure hergestellten Styrol hatte die gleichen Ergebnisse.

Beide Körper scheint übrigens schon Tönnies<sup>1)</sup> in Händen gehabt zu haben; jedoch macht er weder über den Schmelzpunkt, noch über die Löslichkeit und Krystallform u. s. w. irgend welche Angaben.

Im weiteren Fortgange des Prieb'schen Verfahrens zur Darstellung des Phenylnitroäthylens wurde die vom Nitrosit abfiltrirte, dunkelgrüne ätherische Lösung abgedunstet und das zurückbleibende braune Oel mit Wasserdampf übergetrieben; im Destillat war das mit den Wasserdämpfen flüchtige Phenylnitroäthylen, während sich aus dem Kolbenrückstand neben einem gelbbraunen Oel, das sich am Boden absetzte, nach dem Erkalten schöne gelbe Krystalle abschieden, die, aus Benzol umkrystallisirt, bei 232° schmolzen. Eine einmalige Analyse, die aus Mangel an Substanz — der Körper bildet sich nur in geringer Menge — noch nicht wiederholt werden konnte, ergab:

Analyse: Procente C 52.33, H 3.69, N 9.27.

Auch das im Kolben zurückbleibende gelbbraune Oel, das nach längerem Stehen halbfest wird, ist noch nicht näher untersucht worden.

Um festzustellen, ob das Phenylnitroäthylen und der bei 232° schmelzende Körper bereits in dem ursprünglichen Oel vorhanden sind, oder ob sie sich erst durch die Einwirkung des Wasserdampfes bilden, wurde das Prieb'sche Verfahren dahin abgeändert, dass das nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibende braune Oel nicht mit Wasserdampf behandelt wurde, sondern in der Kälte stehen blieb; nach 8—14 Tagen schieden sich zwei Arten von Krystallen aus,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2986.



Analyse: Ber. Procente: C 71.11, H 5.19.  
 Gef. » » 71.00, 70.98, » 5.4, 5.29.

Ueber die Constitution dieser Verbindung werden die schon in Angriff genommenen Versuche Aufklärung geben.

Der nicht in Petroläther lösliche Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol, dann aus Wasser umkrystallisirt und lieferte Krystalle vom Schmp. 200°, aber nur in so geringer Menge, dass eine Analyse bislang unmöglich war.

Endlich wurde die Darstellung des Nitrosats nach Wallach<sup>1)</sup> durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf ein Gemisch von Styrol, Amylnitrit und Eisessig in Angriff genommen. Es bildeten sich in geringer Menge weisse Krystalle vom Schmp. 130° und ein gelbes Oel; mit der näheren Untersuchung auch dieser beiden bin ich beschäftigt.

Hamburg, den 21. Mai 1895.

268. M. Dennstedt und C. Ahrens: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Inden und Cumaron.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.]  
 (Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Die von uns gemachte Beobachtung, dass in den durch Abkühlung aus dem Leuchtgas zu gewinnenden Condensationsproducten in sehr erheblicher Menge Styrol und Inden enthalten sind<sup>2)</sup> und die grosse Analogie, die diese beiden Verbindungen in ihrem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure zeigen, auch ihr sehr ähnlicher Geruch führten uns zu der Vermuthung, dass man es im Inden mit einem homologen Styrol zu thun haben könne, dass ihm also die Formel  $C_9H_{10}$  anstatt  $C_9H_8$  zukomme. Die Analysen des Indens selbst, des Paraindens und anderer Derivate bestätigten jedoch diese Vermuthung nicht, vielmehr führen sie unzweifelhaft zu der Formel  $C_9H_8$ .

Trotzdem ist diese Vermuthung Veranlassung geworden, nach anderen gemeinsamen Reactionen des Styrols und Indens zu suchen.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Styrol und die hierbei stattfindende Bildung von Phenylnitroäthylen ist seit langer Zeit bekannt, wenn auch der Mechanismus der hierbei stattfindenden Reactionen nur oberflächlich studirt ist. Hr. stud. E. Sommer hat eine nähere Erforschung dieser Reactionen im hiesigen Laboratorium

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 245, 243.

<sup>2)</sup> Jahrb. d. Hamburgischen wissenschaftl. Anstalten 1893, 132.

in Angriff genommen und die bisher erlangten Resultate sind in der vorhergehenden Mittheilung zusammengestellt.

Gleichzeitig wurde von uns die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Inden versucht; sie führte zu folgenden Resultaten. Leitet man in eine stark abgekühlte Lösung von Inden (10 g) in Aether (150 g) einen Strom salpetriger Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure  $D = 1.3$ ) ein, so färbt sich der Aether grün und nach einiger Zeit scheidet sich ein weisses Krystallmehl aus. Sobald sich diese Abscheidung nicht weiter vermehrt, wird die Operation unterbrochen, abfiltrirt und sorgfältig mit Aether ausgewaschen. Man erhält so ein weisses Krystallpulver, das gut ausgewaschen sich unverändert hält. Die Analyse führte zu der Formel  $C_9H_8N_2O_3$ ,  $\alpha$ -Indennitrosit.

Analyse: Ber. Procente: C 56.25, H 4.17.  
Gef. » » 56.90, » 4.56.

Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, lässt sich daher durch Umkrystallisiren nicht reinigen, sie schmilzt unter Zersetzung bei  $107-109^\circ$ , schon einige Grade vorher tritt Gelbfärbung ein, beim Erhitzen entwickelt sie scharf riechende, die Schleimhäute stark angreifende Dämpfe.

Dieselbe Verbindung kann nach der Methode von Wallach <sup>1)</sup> durch Einwirkung von Amylnitrit und Eisessig auf Inden erhalten werden, während die Reaction nach dem von Angeli und seinen Mitarbeitern weiter ausgearbeiteten Verfahren der Einwirkung von Kaliumnitrit und Eisessig weniger glatt verläuft; diese Versuche sollen wiederholt werden.

Wird das  $\alpha$ -Indennitrosit mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler gekocht, so löst es sich allmählich auf. Die braune Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten braungefärbte Krystalle, die erst nach Auskochen mit Petroläther und häufigem Umkrystallisiren aus Benzol rein erhalten werden. Leichter gelingt die Reinigung, wenn man die alkoholische Lösung in viel Eiswasser giesst und die dadurch abgechiedene hellgelbe Substanz nach dem Trocknen aus Benzol mehrmals umkrystallisirt. Sie wird so in derben, glänzenden Krystallnadeln erhalten, die bei  $136-137^\circ$  schmelzen. Beim Liegen in Exsiccator über Schwefelsäure werden die Krystalle blind und verlieren an Gewicht. Die Analyse wurde mit solcher an Gewicht constant gewordener Substanz ausgeführt und führte zu der Formel  $C_9H_8N_2O_3$   $\beta$ -Indennitrosit.

Analyse: Ber. Procente: C 56.25, H 4.17.  
Gef. » » 56.98, » 4.28.

Die Verbindung ist in Wasser und Petroläther unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 245, 251.

Lässt man das bei der zuerst beschriebenen Darstellung des  $\alpha$ -Indennitrosits gewonnene ätherische Filtrat, nachdem man es auf dem Wasserbade vorsichtig eingeengt hat, einige Zeit stehen, so scheidet sich zunächst noch etwas  $\alpha$ -Nitrosit, dann aber in sehr geringer Menge ein zweiter, schön krystallisirender weisser Körper ab, der bei  $153^{\circ}$  schmilzt. Die Verbindung ist noch nicht analysirt.

Die ätherischen Filtrate dieses zweiten Körpers hinterlassen nach dem Verdunsten ein dickes braunes Oel, das auch nach längerem Stehen in der Kälte nicht krystallisirt und sich beim Erwärmen auf  $100^{\circ}$  unter lebhafter Entwicklung von nitrosen Dämpfen zersetzt. Eine ähnliche Zersetzung tritt bei der Destillation im Wasserdampfstrom ein, es geht zuerst etwas unverändertes Inden über, dann ein in hellgelben Nadeln krystallisirender Körper von durchdringendem, die Schleimhäute stark angreifendem Geruch, der dem des Phenyl-nitroäthylens, des unter gleichen Bedingungen aus dem Styrol zu erhaltenden Körpers, ausserordentlich ähnlich ist. Die Verbindung kann durch Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von etwas Petroläther leicht gereinigt werden.

Sie stellt so breite, gelbe, glänzende Nadeln dar, die bei  $141^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen und in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Essigäther und Benzol leicht, in Petroläther und Wasser schwer löslich sind.

Die Analyse führte zu der Formel  $C_9H_7NO_2$ .

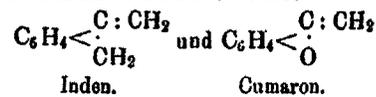
Analyse: Ber. Procente: C 67.08, H 4.35.  
Gef. » » 66.82, » 5.06.

Auch bei der Einwirkung von Amylnitrit und rauchender Salzsäure auf Inden erhält man einen den Wallach'schen Nitroschloriden gleichenden chlorhaltigen Körper als weisses Krystallpulver, das in Benzol schwer, in Chloroform leichter löslich, in Petroläther unlöslich ist; durch Ausfällen mit Petroläther aus der chloroformigen Lösung kann es gereinigt werden. Sowohl auf diesen Körper wie auch auf  $\alpha$ -Indennitrosit wirken Anilin und Piperidin heftig ein.

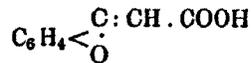
Ganz ähnlich wie das Inden verhält sich auch das Cumaron, das wir jetzt ebenfalls in erheblicher Menge in den Condensationsproducten des Leuchtgases gefunden haben, gegen salpetrige Säure. Leitet man in die ätherische Lösung des Cumarons ebenso, wie wir es bei dem Inden beschrieben haben, salpetrige Säure ein, so erhält man das  $\alpha$ -Cumaronnitrosit als weisses, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Krystallpulver, das unter Zersetzung bei  $114-116^{\circ}$  schmilzt. Aus dem ätherischen Filtrat scheiden sich — die Darstellung gelingt nicht jedesmal — nach vorsichtigem Eindampfen und längerem Stehen in der Kälte lange gelbe Krystallnadeln aus, die sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen lassen und dann unzersetzt bei  $146-147^{\circ}$  schmelzen. Das ätherische Filtrat von diesem

Körper hinterlässt schliesslich ein dickes braunes Oel, das ohne Zersetzung nicht erwärmt werden kann, beim Uebertreiben mit Wasserdampf erhält man eine gelbe Krystallmasse, die nach Aussehen und Geruch dem Phenylnitroäthylen und dem in gleicher Weise aus dem Inden erhaltenen Körper zum Verwechseln ähnlich ist. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol tritt theilweise Zersetzung ein, doch gelingt die Reinigung leicht durch Umkrystallisiren aus Petroläther, worin der Körper selbst beim Erwärmen nur schwer löslich ist; man erhält ihn so in Gestalt hellgelber Krystalle, die unter Zersetzung bei 126° schmelzen.

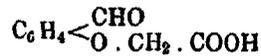
Das analoge Verhalten des Indens und Cumarons gegen salpetrige Säure ist sowohl an sich, wie auch im Vergleich zu dem des Styrols interessant. Ciamician<sup>1)</sup> hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass das Inden den besten Prüfstein für die Bamberger'schen centrischen Formeln abgeben dürfte, da es trotz seiner Aehnlichkeit mit Cumaron nicht als ein doppelt hexacentrisches System angesehen werden könne. Bamberger<sup>2)</sup> hat das Zutreffende dieser Bemerkung nicht bestritten, er meint jedoch, dass die grosse Analogie zwischen Cumaron und Inden experimentell nicht bewiesen sei. Der verlangte Beweis ist nach unserer Meinung durch die vorstehenden Versuche trotz ihrer Unvollständigkeit geführt, wir glauben aber nicht, dass dadurch die Bamberger'schen Ansichten schon endgültig widerlegt sind. Es wäre auch möglich, dass dem Inden und Cumaron andere Constitutionsformeln zuzuschreiben sind; jedenfalls ist das Vorhandensein eines fünfgliedrigen Ringes nicht absolut sicher bewiesen. Für eine andere Anschauung spricht die ausserordentliche Aehnlichkeit des Indens und des Cumarons mit dem Styrol, die in den folgenden Formeln eher zum Ausdruck kommen würde:



Man wäre bei dieser Annahme allerdings gezwungen auch für die Cumarilsäure, der Muttersubstanz des Cumarons<sup>3)</sup>, die entsprechende Formel



anzunehmen, was bei ihrer Bildung aus der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure<sup>4)</sup>



nicht so unmöglich erscheint.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2126.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3427.

<sup>3)</sup> Fittig und Ebert, Ann. d. Chem. 216, 168.

<sup>4)</sup> Rössing, diese Berichte 17, 3000.

Das Inden und das Cumaron träte dann in Analogie mit dem Benzylidenphtalid und Aethylidenphtalid, deren sehr ähnliche Umsetzungen mit salpetriger Säure Gabriel<sup>1)</sup> studirt hat.

Dagegen scheinen geschlossene Ringe mit doppelten Bindungen von der salpetrigen Säure nicht angegriffen zu werden; so wird Cumarin unter den oben angegebenen Bedingungen von salpetriger Säure nicht verändert.

Wir haben die vorstehend geschilderten Versuche trotz ihrer Unvollständigkeit schon jetzt veröffentlicht, um uns ihre ungestörte Fortsetzung noch für einige Zeit zu sichern.

Hamburg, den 21. Mai 1895.

269. Otto Fischer: Notiz über die Bildung von Akridin aus *o*-Nitrodiphenylmethan.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Ueber diesen Gegenstand habe ich mit Schütte und H. Schmidt in diesen Berichten 26, 3085 und 27, 2786 kurze Mittheilungen gemacht. Es wurde darauf hingewiesen, dass die Bildung des Akridins, welches als Nebenproduct bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Benzol bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid entsteht, durch die reducirende Kraft des Aluminiumchlorids zu erklären sei. Es konnte nachgewiesen werden, dass das *o*-Amidodiphenylmethan durch Oxydation in Akridin umwandelbar ist.

Nach einigen neueren Versuchen, bei welchen ich von Hrn. Dr. Fritz unterstützt worden bin, wurde nun constatirt, dass Akridin (resp. Hydroakridin) auch bei andern Reductionsprocessen aus *o*-Nitrodiphenylmethan entsteht, — es wird offenbar das bei der Reduction entstehende *o*-Amidodiphenylmethan bei Anwesenheit von Eisenchlorür oder Zinnsalzen durch unveränderten Nitrokörper theilweise in Akridin übergeführt. Reducirt man z. B. akridinfreies *o*-Nitrodiphenylmethan mit Eisenfeile und Salzsäure, so zeigt die Lösung alsbald die Akridinfluorescenz.

Ebenso ist dies beim Reduciren mit Zinnchlorür der Fall. *o*-Nitrodiphenylmethan<sup>2)</sup> wurde z. B., wie Schütte und ich angegeben haben, (l. c.) reducirt. Das ausgeschiedene farblose Zinndoppelsalz zeigt in alkoholischer Lösung die grünlichblaue Akridinfluorescenz. Wird das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1251, 2436; 19, 837.

<sup>2)</sup> Dasselbe war 3—4 mal mit concentrirter Salzsäure ausgeschüttelt, um jede Spur Akridin daraus zu entfernen.

ausgeschiedene Salz mit heissem Aether gewaschen, so geht Hydroakridin in Lösung. Zuweilen ist das Zinndoppelsalz ganz mit halberstarren Krystallen des Hydroakridins durchtränkt, welche man leicht rein erhalten kann, wenn das Zinnsalz in wässriger Lösung mit Thierkohle gekocht wird, es bleibt das Hydroakridin hierbei in der Thierkohle in deutlich sichtbaren Krystallen zurück und kann derselben durch Auskochen mit Alkohol entzogen werden. Wird andererseits das rohe abgeschiedene Zinndoppelsalz mit concentrirter Natronlauge versetzt und noch heiss mit Benzol extrahirt, so geht neben *o*-Amidodiphenylmethan auch Hydroakridin in Lösung. Wird nämlich der Benzolrückstand mit gespanntem Wasserdampf behandelt, so bleibt ein unflüchtiger Rückstand, welcher sich auch in verdünnten Säuren nicht löst. Derselbe wurde durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol in schönen Krystallen vom Schmelzpunkte 159° erhalten. Mit etwas Bleioxyd erhitzt destillirte daraus Akridin.

Es sei noch bemerkt, dass die Mengen des bei diesem Reducionsverfahren gewonnenen Hydroakridins nicht ganz unbeträchtlich sind, so gaben 20 g *o*-Nitrodiphenylmethan 1 g umkrystallisirtes Hydroakridin. Auch wird bei dieser Reduction nicht alles gebildete Akridin in die Hydroverbindung übergeführt, da man immer beobachtet, dass die letzten mit Wasserdampf übergehenden Tropfen des Amidodiphenylmethans die Akridinreaction zeigen.

Eine Analyse des gewonnenen Hydroakridins gab folgende Werthe:

Ber. Procente: C 86.2, H 6.08.

Gef. " " 86.3, " 6.09.

Was nun aber die Mengenverhältnisse des Akridins anbetrifft, welche bei der Darstellung des *o*-Nitrodiphenylmethans entstehen, so sei bemerkt, dass diese sehr von der Art des Arbeitens abhängen. Wird das Gemisch von *o*-Nitrobenzylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid direct erwärmt, so bildet sich ziemlich viel Akridin. So wurden in einem Falle aus 50 g Nitrobenzylchlorid aus dem mit Wasserdampf übergetriebenen *o*-Nitrodiphenylmethan durch concentrirte Salzsäure 4 g Akridin extrahirt. Arbeitet man dagegen nach dem Vorschlage W. Städel's (*Ann. d. Chem.* 288, 157) indem man zunächst kalt operirt, so wird nur sehr wenig Akridin gebildet (etwa der vierte Theil, wie bei dem anderen Verfahren).

Zum Schlusse sei noch auf ein Versehen in der letzten Abhandlung von H. Schmidt und mir aufmerksam gemacht (diese Berichte 27, 2739.) Es ist dort das *o*-Cyandiphenylmethan beschrieben, welches aus *o*-Amidodiphenylmethan nach der Reaction von Sandmeyer entsteht. Dasselbe haben wir in Benzylbenzoesäure und letztere in Anthranol übergeführt. Es war nun übersehen worden, dass das *o*-Cyandiphenylmethan schon von H. Cassirer (diese Berichte 25, 3018) auf anderem Wege erhalten und auch in ähnlicher Weise unter-

sucht worden ist<sup>1)</sup>. Cassirer erhielt das *o*-Cyandiphenylmethan fest, während wir es anfangs nicht fest erhielten. Der letzte strenge Winter hat nun auch unser Präparat erstarren machen, so dass wir die Beobachtungen Cassirer's vollkommen bestätigen können.

270. Otto Fischer: Ueber *p*-Diamidobenzylsulfid.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Vor Kurzem (diese Berichte 28, 879) wurde mitgetheilt, dass das Reductionsproduct von *p*-Nitrobenzylacetat beim Entzinnen mit Schwefelwasserstoff *p*-Diamidobenzylsulfid vom Schmp. 104—105° gebe. Dieselbe Beobachtung machten gleichzeitig auch Dimroth und J. Thiele (diese Berichte 28, 914). G. Fischer und ich theilten auch mit, dass *p*-Amidobenzylalkohol, in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Diamidobenzylsulfid liefere.

Es war durch diesen Sachverhalt der früher als *p*-Amidobenzylalkohol angesehenen Körper als schwefelhaltig erkannt. Es sind nun bereits einige der früher mitgetheilten Abkömmlinge des Diamidobenzylsulfids nach dieser veränderten Sachlage controlirt worden, so dass nunmehr vollständige Klarheit herrscht. Auch die in unserer letzten Arbeit angedeutete Synthese des Diamidobenzylsulfids aus *p*-Nitrobenzylchlorid mit Schwefelalkali ist inzwischen ausgeführt worden und hat dasselbe Product geliefert.

Das Chlorhydrat ist nach der Analyse von Dimroth und Thiele nach der Formel  $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2HCl$  zusammengesetzt.

Für das Bromhydrat fand H. Melzer folgenden Gehalt:

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2HBr$ .

Procente: Br 39.4.

Gef. » » 39.1.

Die Diacetylverbindung und Dibenzoylverbindung zeigen die von G. Fischer und mir angegebenen Eigenschaften und sind nach den Formeln  $C_{18}H_{20}N_2O_2S$  und  $C_{22}H_{24}N_2O_2S$  zusammengesetzt, wie auch Dimroth und Thiele fanden.

Es blieben somit von den von G. Fischer und mir angeführten Verbindungen noch die Benzylidenverbindungen zu controliren übrig.

Dieser Aufgabe hat sich Hr. H. Melzer unterzogen, welcher auch die Synthese des *p*-Diamidobenzylsulfids aus *p*-Nitrobenzylchlorid ausgeführt hat. Es wurden dabei stets sowohl das aus Nitrobenzylacetat, sowie auch das aus *p*-Nitrobenzylchlorid und Schwefelalkali

<sup>1)</sup> Hr. Prof. Jabriel machte mich freundlichst hierauf aufmerksam.

gewonnene Sulfid mit den betreffenden Aldehyden condensirt und die correspondirenden Präparate mit einander verglichen. Es wurde überall Identität nachgewiesen.

Was nun zunächst die Darstellung des *p*-Dinitrobenzylsulfids betrifft, so ist es höchst wahrscheinlich, dass J. Strakosch dasselbe schon unter Händen gehabt hat (diese Berichte 5, 698). Strakosch beschreibt die Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf alkoholisches Schwefelammon und behauptet, dabei das *p*-Nitrobenzylmercaptan,  $C_6H_4(NO_2)CH_2SH$ , vom Schmelzpunkt  $140^\circ$  erhalten zu haben. Nach den im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen entsteht dabei jedoch als Hauptproduct das *p*-Dinitrobenzylsulfid vom Schmp.  $159^\circ$ . Es fand sich, dass, einerlei, ob man alkoholisches Schwefelammon anwendet, oder ob man *p*-Nitrobenzylchlorid mit alkoholischem Ammoniak versetzt und Schwefelwasserstoff einleitet<sup>1)</sup>, immer hauptsächlich *p*-Dinitrobenzylsulfid und nur wenig Mercaptan entsteht. Dasselbe ist auch der Fall, wenn man mit Kaliumsulfhydrat oder mit Kaliumsulfid operirt.

Das *p*-Dinitrobenzylsulfid ist in Alkohol schwer löslich und lässt sich am zweckmässigsten aus Benzol krystallisiren. Man erhält dabei schöne glänzende Blättchen vom Schmp.  $159^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_2O_4S$ .

Procente: C 55.26, H 3.95, S 10.5.

Gef. » » 55.6, » 4.3, » 10.64.

Zur Ueberführung in das *p*-Diamidobenzylsulfid wurde der feingepulverte Nitrokörper mit Alkohol aufgeschlämmt und nun mit Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis Lösung eingetreten war. Dann wurde der Alkohol abgedampft, der Rückstand in heissem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entziunt.

Die Lösung des salzsauren Salzes schied mit Natronlauge das Amidosulfid in silberglänzenden Blättchen ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren bei  $105^\circ$  schmolzen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_2S$ .

Procente: C 68.8, H 6.65.

Gef. » » 68.5, » 7.0.

Die Benzylidenverbindungen dieses aus *p*-Nitrobenzylsulfid gewonnenen Amidosulfids wurden in derselben Weise dargestellt, wie dies für das aus *p*-Nitrobenzylacetat entstehende Amid angegeben ist (diese Berichte 24, 729).

Die Benzylidenverbindung wurde in Uebereinstimmung mit der früheren Angabe in weissen sternförmigen Nadeln vom Schmp.  $95^\circ$  erhalten.

<sup>1)</sup> Nach letzterer Methode haben Gabriel und Posner das *o*-Dinitrobenzylsulfid aus *o*-Nitrobenzylchlorid gewonnen (diese Berichte 27, 3521).

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{21}N_2S$ .

Procente: S 7.6.

Gef. » » 8.0.

Die *o*-Oxybenzylidenverbindung (aus Salicylaldehyd) schmilzt etwas höher, wie früher angegeben, nämlich bei  $176-177^\circ$ . Sie ist in reinem Zustande nicht röthlich, sondern bildet goldgelbe Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: S 7.08.

Gef. » » 7.2.

Die entsprechende Verbindung aus Zimmtaldehyd bildet, wie früher angegeben, weisse Blättchen, deren Schmelzpunkt ebenfalls etwas höher, wie früher gefunden wurde, nämlich bei  $158-159^\circ$  (statt  $155^\circ$ ) liegt.

Analyse: Ber. Procente: S 6.8.

Gef. » » 7.0.

Von sonstigen Derivaten des *p*-Diamidobenzylsulfids hat Hr. F. Bofinger noch folgende analysirt.

Die *p*-Nitrobenzylidenverbindung, aus *p*-Nitrobenzaldehyd (2 Mol.) und *p*-Diamidobenzylsulfid (1 Mol.) durch  $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen auf  $120^\circ$  erhalten, bildet, aus Eisessig krystallisirt, gelbe bei  $173^\circ$  schmelzende Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Aether.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{23}N_4SO_4$ .

Procente: C 65.88, H 4.31, N 10.98, S 6.27.

Gef. » » 65.59, » 4.60, » 11.06, » 6.00.

Der Sulfoharnstoff des *p*-Diamidobenzylsulfids bildet ein in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliches, gelblich-weisses, krystallinisches Pulver, welches durch mehrstündiges Kochen des Sulfids mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung gebildet wird. Die Substanz schmilzt über  $220^\circ$  und ist alkaliumlöslich. Es reagirt nur 1 Mol. Schwefelkohlenstoff mit 1 Mol. des Sulfids.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}N_2S_2$ .

Procente: C 62.94, H 4.89, N 9.79, S 22.37.

Gef. » » 63.00, » 5.25, » 10.24, » 21.46.

Da die Verbindung weder Säure noch Basis ist, dürfte sie den 13 gliedrigen Ring  $S \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \\ \text{CH}_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \end{matrix} C:S$  enthalten.

Phtalid des Diamidobenzylsulfids. Erbitzt man 1 Mol. des Sulfids mit 2 Mol. Phtalsäureanhydrid etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $130$  bis  $140^\circ$ , so erhält man nach dem Erkalten eine feste, gelbliche Masse, welche zunächst mit Sodalösung behandelt und dann aus siedendem Eisessig umkrystallisirt wurde. Das Phtalid bildet grosse, gelbliche Nadeln, welche fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin

sind, schwerlöslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Sie schmelzen bei 225°.

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{20}N_4SO_4$ .

Procente: C 71.4, H 3.97, N 5.55, S 6.35.

Gef. » » 71.1, » 4.28, » 5.66, » 6.13.

*p*-Dibenzylsulfidtetrazo- $\alpha$ -naphthol. Dieser Azofarbstoff wird in bekannter Weise gewonnen. Es fällt ein violetter Niederschlag aus, welcher, aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform umkrystallisirt, kleine dunkelrothe Krystalle mit grünlichem Reflex bildet. Dieselben schmelzen bei 198° unter Zersetzung, sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und Eisessig. Kalium- und Natriumsalz sind in Wasser leicht löslich. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist violett.

Der Analyse gemäss liegt die Verbindung  $S(CH_2C_6H_4N:N-C_{10}H_6OH)_2$  vor.

Analyse: Ber. Procente: C 73.65, H 4.69, N 10.1, S 5.77.

Gef. » » 73.4, » 5.0, » 10.1, » 5.5.

*p*-Dibenzylsulfidtetrazo- $\beta$ -naphthol. Wird ebenfalls in bekannter Weise gewonnen und bildet aus Alkohol-Chloroform schönrothe Blättchen vom Schmp. 237°. Dasselbe ist schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser und wässriger Kalilauge. In conc. Schwefelsäure löst sich der Azofarbstoff prachtvoll kirschroth.

Analyse: Ber. für  $C_{34}H_{26}N_4SO_2$ .

Procente: C 73.65, H 4.69, N 10.1, S 5.77.

Gef. » » 73.47, » 5.1, » 10.2, » 5.5.

*p*-Dibenzylsulfidtetrazo-resorcin. Durch Einwirkung von Resorcin auf die schwefelsaure Lösung des Bisdiazodibenzylsulfids bei Gegenwart von essigsauerm Natron erhält man einen braungelben Niederschlag, welcher aus siedendem Alkohol als braunes, krystallinisches Pulver gewonnen wurde. Er ist sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig und schmilzt unter Zersetzung bei 211°. In conc. Schwefelsäure löst sich der Azofarbstoff mit gelbbrauner Farbe, ebenso in verdünntem Alkali.

Der Analyse gemäss besitzt er die Zusammensetzung  $C_{26}H_{22}N_4SO_4$ .

Analyse: Ber. Procente: C 64.19, H 4.53, N 11.53, S 6.58.

Gef. » » 63.9, » 4.8, » 11.52, » 6.3.

*p*-Toluidin aus *p*-Diamidobenzylsulfid. Das Sulfid hält den Schwefel nicht besonders fest gebunden, so wird schon mit Silberlösung Schwefelsilber abgeschieden. Auch bei energischer Reduction, z. B. nach Bamberger mittels Amylalkohol und Natrium, wird der Schwefel eliminirt und *p*-Toluidin gebildet, welches durch Ansäuern des Reactionsgemisches und Abtreiben des Amylalkohols als salzsaures Salz gewonnen wurde. Die Base wurde durch Destillation

mit verdünnter Natronlauge in schönen weissen Blättchen von den bekannten Eigenschaften gewonnen.

*p*-Diamidodiphenylmethan aus *p*-Diamidobenzylsulfid. Auch bei Condensation mit Anilin, Toluidin u. s. w. wird der Schwefel leicht aus dem Molekül entfernt und es verhält sich das Sulfid wie ein Amidoalkohol. *p*-Diamidobenzylsulfid wurde z. B. durch zweistündiges Erhitzen auf 150—160° mit dem doppelten Gewicht Anilin und mit etwa ebensoviel Chlorzink in *p*-Diamidodiphenylmethan übergeführt. Die feste Schmelze wurde mit Wasserdampf vom Anilin befreit, dann der abgeschiedene Niederschlag abfiltrirt, mit Natronlauge übersättigt und mit Aether extrahirt.

Es wurde nach dem Verdampfen des Aethers ein hellgelbes Oel erhalten, welches bald krystallinisch erstarrte. Aus Ligroin gewann man farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 88°. Dieselben erwiesen sich als schwefelfrei.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{14}N_2$ .

Procente: C 78.78, H 7.07.

Gef. » » 78.6, » 7.29.

### 271. N. Zelinsky und W. Rudewitsch: Synthetische Versuche in der Hexamethylenreihe.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Im weiteren Verfolg der Untersuchungen über auf synthetischem Wege erhaltene cyclische Grenzkohlenwasserstoffe, über welche der Eine von uns <sup>1)</sup> vor einiger Zeit berichtet hat, sind wir jetzt, ausgehend von den symmetrischen Diäthylpimelinsäuren zu einem neuen gesättigten Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_{10}H_{20}$  gelangt, der seiner Bildungsweise nach als 1.3-Diäthylhexamethylen anzusehen ist.

Zur Darstellung der Diäthylpimelinsäuren haben wir die nachstehenden Methoden verwandt:

1. Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriumcyanbutter-säureester.
2. Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriumäthylmalon-säureester.
3. Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumpentantetracarbonsäure-ester <sup>2)</sup>.

Die erste Methode lieferte uns die grösste Ausbeute an Diäthylpimelinsäuren, wenngleich die Darstellung genügender Quantitäten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 780; 24, 4002.

<sup>2)</sup> Nach dieser letzteren Methode haben Perkin und Prentice (Chem. Soc. 59, 835) eine Diäthylpimelinsäure erhalten.

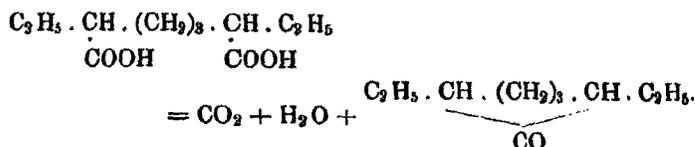
des Ausgangsmaterials —  $\alpha$ -Cyanbuttersäureester — zeitraubend und umständlich ist. Nicht so befriedigend war die Ausbeute nach der Methode 3 (Perkin'sche Methode), während die zweite eine dazwischen liegende Ausbeute ergab. Ueber die erhaltenen Diäthylpimelinsäuren werden wir demnächst a. d. O. ausführlicher berichten. Die rohen Diäthylpimelinsäuren (ca. 70 g) wurden im Vacuum destillirt und die bei 25 mm Druck zwischen 235—240° aufgefangenen Fractionen mit  $2\frac{1}{2}$  Th. Calciumhydroxyd der Destillation im Kohlen säurestrom unterworfen; hierbei wurden 25 g Rohdestillat erhalten, aus welchem durch Fractionirung 11 g eines bei 205—207° (767 mm) siedenden Oeles isolirt werden konnten.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{18}O$ .

Procente: C 77.92, H 11.69.

Gef. » » 77.94, » 11.67.

Diese als Diäthylketo-hexamethylen anzusehende Verbindung war nach folgender Gleichung entstanden:



Das spec. Gew. dieses Ketons beträgt  $d_{20}^{20} = 0.9067$ .

Die unter 205° und oberhalb 207° siedenden Antheile wurden mit Hydroxylamin behandelt und aus dem flüssigen Oxim eine weitere Menge des bei 205—207° siedenden Ketons regenerirt.

15 g des Ketons wurden in Aether gelöst, Wasser zugesetzt und behufs Reduction Natrium in kleinen Stücken zugefügt (wie dies Wislicenus und Baeyer beim Penta- und Hexamethylenketon angewandt haben), wobei 14 g des entsprechenden Alkohols als eine constant bei 209—211° siedende Verbindung erhalten wurden. Dieser Körper erstarrte zum Theil nach kurzer Zeit. Da die Vermuthung nahe lag, dass hierbei ein Gemisch zweier stereoisomerer Alkohole entstanden sei, so analysirten wir zunächst das durch Schmelzen wieder homogen gemachte farblose Gemisch.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{20}O$ .

Procente: C 76.92, H 12.32.

Gef. » » 76.69, » 12.59.

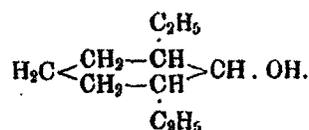
Andrerseits wurden die krystallinischen Antheile abgepresst und aus Aether umkrystallisirt. Sie schmolzen in reinem Zustande bei 77—78°, waren leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Aus letzterem wurden sie in Gestalt gut ausgebildeter, seidenglänzender Nadeln erhalten, welche sowohl im Geruch, wie im Aussehen lebhaft an Menthol erinnerten.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{20}O$ .

Procente: C 76.92, H 12.82.

Gef. » » 76.28, » 12.86.

Der flüssige sowie der krystallinische Alkohol muss folgende Constitution haben:



Beim Behandeln der Fraction 209—211° (Krystalle und Flüssigkeit) mit Jodwasserstoffsäure (1.96) entstand nach kurzem Erwärmen auf 100° das Jodid (21 g), das mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung der Reduction unterworfen wurde. Auf diese Weise erhielten wir leicht den zugehörigen Kohlenwasserstoff, der in üblicher Weise successiv mit conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure behandelt und nach dem Waschen und Trocknen durch mehrmalige Destillation über Natrium in folgende Fractionen zerlegt wurde:

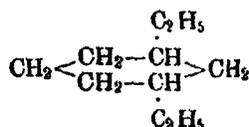
I.	155—169°	. . . . .	1 g
II.	169—171°	. . . . .	4 »
III.	171—305°	. . . . .	0.5 »

Die Analyse der II. Hauptfraction ergab:

Ber. für  $C_{10}H_{20}$  Procente: C 85.71, H 14.29.

Gef. » » 85.46, » 14.38.

Somit stellt dieser Kohlenwasserstoff seiner Bildung nach 1.3-Diäthylhexamethylen oder Metadiäthylhexahydrobenzol von der Constitution



dar. Das 1.3-Diäthylhexamethylen ist eine wasserhelle Flüssigkeit mit reinem Petroleumgeruch; der Siedepunkt liegt bei 169—171° (760 mm). Der Kohlenwasserstoff färbt sich augenblicklich bei der Behandlung mit Bromdämpfen. Sein spec. Gewicht beträgt  $d_4^{22} = 0.7957$ .

Mit Hilfe des Abbe'schen Refractometers wurde der Brechungsindex  $n = 1.4388$  bei 20° gefunden. Daraus berechnet sich das Molecularbrechungsvermögen zu 46.13 nach der Lorentz'schen Formel, während die theoretisch berechnete Molecularrefraction für den gesättigten Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{20}$  46.03 beträgt.

Vergleichshalber lassen wir hier die tabellarische Zusammenstellung der Siedepunkte und specifischen Gewichte von einigen Kohlenwasserstoffen  $C_{10}H_{20}$  verschiedenen Ursprungs folgen:

Kohlenwasserstoff	aus:	Siedepunkt	spec. Gewicht	Autor
Hexahydrocymol	Harzöl	171–173°	0.8116 (17°)	Renard
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	Terpendihydrochlorid	170°	0.8060 (15.5°)	Montgolfier
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	Terpinhydrat	168–170°	0.797 (15°)	Schtschukarew
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	Campher	167–169°	0.8114 (15°)	Starodubsky
Menthonaphten	Menthol	169–170.5°	0.796 (15°)	Berkenheim
Dekanaphten	Naphta	168–170°	0.794 (15°)	Markownikow, Zubkow
1.3-Diäthylhexamethylen	Diäthylpimelinsäuren	169–171°	0.7957 (d <sub>4</sub> <sup>20°</sup> )	Zelinsky und Rudewitsch <sup>1)</sup>

Die weitere Untersuchung soll die Natur unseres Kohlenwasserstoffs näher begründen und namentlich feststellen, ob uns auch hier stereometrische Isomerieverhältnisse entgegengetreten werden.

Moskau, Mai. Universitäts-Laboratorium.

## 272. Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler: Ueber Pinen.

(Eingegangen am 30. Mai.)

Pinen ist vielfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, welche eine grosse Anzahl bemerkenswertheater Umwandlungen dieses Kohlenwasserstoffs kennen gelehrt, aber noch immer nicht zu einer befriedigenden Aufklärung seiner Constitution geführt haben. Um weiteren Einblick in die Atomgruppierung des Pinens zu erlangen, haben wir dasselbe seit längerer Zeit methodisch abgebaut. Wir geben im Folgenden einen kurzen allgemeinen Ueberblick über die dabei erhaltenen Resultate, um auf dieser Grundlage durch einfache Formeln die theoretischen Anschauungen erläutern zu können, welche sich aus unserer Pinenarbeit ergeben. Später werden wir von dem so gewonnenen Standpunkte aus die Einzelheiten unserer Untersuchung eingehend erörtern und in mehreren Mittheilungen in dieser Zeitschrift veröffentlichen.

Wenn es sich darum handelt, die Structur einer organischen Verbindung zu ermitteln, braucht man, falls sie optisch activ ist, nicht ängstlich darauf zu achten, dass von den, verschiedene Configurationen zeigenden Stereoisomeren eine völlig einheitliche zum Abbau verwendet wird. Zu den nachstehenden Versuchen hat

<sup>1)</sup> Rudewitsch fand neuerlich für Dekanaphten (aus Naphta)  $d_{40}^{20} = 0.7929$ .

ein Pinen gedient, welches durch Aussieden aus französischem Terpentinöl gewonnen worden ist. Ein so vorbereitetes Ausgangsmaterial kann ausser stereoisomeren Pinenen noch kleine Mengen anderer Terpene etc. enthalten. Bei den damit angestellten Versuchen sind demgemäss nur diejenigen Verbindungen als directe Abbauproducte des Pinens angesprochen worden, welche bei den einzelnen Reactionen als Hauptproducte entstanden sind.

#### Oxydation des Pinens mit Kaliumpermanganat.

Will man den Abbau einer organischen Verbindung durch Oxydation bewirken, ohne dass sich vor dem Eintreten oder während dieses Processes intramoleculare Umlagerungen vollziehen, so verwendet man dazu zweckmässig Chamäleonlösung. Auf einen normalen Abbau des äusserst leicht veränderlichen Pinens darf nur dann mit einiger Sicherheit gerechnet werden, wenn die erste Oxydation in neutraler oder schwach alkalischer Lösung geschieht, da, wie bekannt, dieser Kohlenwasserstoff bei Anwesenheit von Wasser durch saure Agentien alsbald weitgehend verändert wird, gegen alkalische Agentien aber verhältnissmässig beständig ist.

#### Pinonsäure.

Eine nach der Formel  $C_{10}H_{16}O_3$  zusammengesetzte, bisher unbekannte, gesättigte Ketonsäure bildet sich als Hauptproduct, zu 50–60 pCt. vom Gewicht des angewandten Rohpinens, wenn man 300 g Pinen mit 2 L Wasser emulsionirt und in die Emulsion, welche sich in einem mit gutem Rührwerk versehenen Behälter befindet, unter stetem Umrühren und guter Kühlung nach und nach 700 g in 6 L Wasser gelöstes Kaliumpermanganat tropfen lässt. Die vom Mangansuperoxydhydrat getrennte Flüssigkeit wird auf 2 L eingedampft, unter starker Kühlung mit Kohlenensäure gesättigt und alsdann, behufs Entfernung unveränderten Pinens und der bei der Oxydation entstandenen neutralen oder schwach sauren Körper, entweder wiederholt ausgeäthert oder mit Wasserdampf destillirt, wobei Pinen und die Nebenproducte in den Aether, bezw. das Destillat übergehen. Der auf die eine oder andere Weise behandelten Lösung wird die gebildete Pinonsäure nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether entzogen. Bei dem Abdestilliren desselben bleibt ein zähflüssiges, farbloses oder nahezu farbloses Oel zurück, welches durch wiederholtes Aufnehmen in Sodalösung und Ausschütteln der erhaltenen Lösungen mit Aether gereinigt wird. Pinonsäure siedet unter 22 mm Druck bei 193–195° und unter Atmosphärendruck bei 310–315°. Im letzteren Falle tritt immer eine geringe Zersetzung ein. Die unter vermindertem Druck gesiedete, sorgfältig gereinigte Pinonsäure hat bei der Elementaranalyse gut auf die Formel  $C_{10}H_{16}O_3$  stimmende Werthe gegeben. Sie ist eine gesättigte Ketonsäure, welche scharf ausgeprägte saure

Eigenschaften besitzt. Sie wird nicht durch eine Auflösung von Brom in Alkalilauge unter Abspaltung von Bromoform, bezw. Tetrabromkohlenstoff in eine Dicarbonsäure umgewandelt. Pinonsäure liefert aber unter der Einwirkung von Hydroxylamin ein gut krystallisirendes Ketoximsäurederivat,  $C_{10}H_{16}O_3(:NOH)$ . Dieses lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser und mechanisches Sondern der dabei anschliessenden, verschieden gestalteten Krystalle in zwei gleich zusammengesetzte Modificationen zerlegen, von denen die eine unter Wasserabgabe bei  $125^\circ$ , die andere ohne Wasserabgabe um  $160^\circ$  schmilzt. Die unter abweichenden Bedingungen dargestellte Pinonsäure hat bei allen damit vorgenommenen Zersetzungen das gleiche Verhalten gezeigt und darf demnach als eine einheitliche Verbindung angesprochen werden, soweit nur ihre chemische Structur in Frage kommt. Der Uebergang der Pinonsäure in zwei isomere Ketoximsäuren deutet jedoch auf die Möglichkeit hin, dass sie aus einem Gemisch von zwei stereoisomeren Ketonsäuren besteht; indess ist auch der Fall nicht ausgeschlossen, dass eine Pinonsäure von einheitlicher Configuration in zwei stickstoffisomere Oximsäuren umgewandelt wird.

Gleichgültig, ob die eine oder andere Eventualität zutrifft, verdient die Pinonsäure ein besonderes Interesse, weil nach den Bedingungen ihrer Entstehungsweise mit Sicherheit angenommen werden darf, dass sie, abgesehen von den durch die Anlagerung von drei Sauerstoffatomen bewirkten, leicht übersehbaren Veränderungen, die 10 Kohlenstoffatome des Pinens noch in gleicher Anordnung wie dieser Kohlenwasserstoff enthält.

Wir haben begreiflicher Weise nicht unterlassen, die bei der Darstellung der Pinonsäure aus Pinen entstandenen Nebenproducte ebenfalls genau zu untersuchen, und gedenken die chemische Natur dieser Körper später in einer besonderen Mittheilung zu erörtern. An dieser Stelle sehen wir davon ab, weil die Beziehungen der dabei in Betracht kommenden Verbindungen zum Pinen nicht ebenso klar wie die der Pinonsäure zum Pinen zu Tage liegen, und wenden uns alsbald den Abbauprodukten der Pinonsäure zu.

#### Oxydation der Pinonsäure mit Salpetersäure.

Pinonsäure wird von Salpetersäure von 1.18 Vol.-Gew. beim Erwärmen unter Entwicklung rother Dämpfe heftig angegriffen. Man fügt, nachdem die Einwirkung nachgelassen hat, weitere Mengen starker Salpetersäure hinzu, erwärmt von Neuem und dampft, wenn eine merkbare Reaction nicht mehr eintritt, zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure unter wiederholtem Zusatz von Wasser auf dem Dampfbade ein. Der dabei erhaltene Syrup erstarrt allmählich zu einem Brei von Krystallen, welche aus Terebinsäure  $C_{10}H_{16}O_2$ , gemengt mit etwas Oxalsäure, bestehen. Die so dargestellte, durch Abpressen

isolirte Terebinsäure ist durch Waschen mit absolutem Aether, Aufnehmen in Chloroform und Fällen dieser Lösung mit Ligoïn, sowie durch Umkrystallisiren aus Wasser unschwer zu reinigen und schmilzt alsdann bei 174°.

Wenn man die Oxydation der Pinonsäure mit Salpetersäure nicht genügend weit getrieben hat, so erhält man schliesslich einen Syrup, welcher nur äusserst schwierig krystallisirt und ausser Terebinsäure noch andere Oxydationsproducte der Pinonsäure enthält. Die Anwesenheit von Terebinsäure in diesem Syrup ist leicht zu constatiren, wenn man denselben der trockenen Destillation unterwirft. Man erhält dabei ein öliges Destillat, welches den charakteristischen Geruch der unter diesen Bedingungen aus der Terebinsäure entstehenden Brenzterebinsäure,  $C_8H_{10}O_2$ , zeigt.

#### Oxydation der Pinonsäure mit Chromsäure.

Ausser Terebinsäure erhält man noch andere Säuren, wenn man den Abbau der Pinonsäure durch Oxydation mit Chromsäure bewirkt. Zu dem Ende wird ein Gemisch aus 50 g Pinonsäure, 150 g Kaliumbichromat, 750 g Wasser und 125 g Schwefelsäure im Oelbade bis zur völligen Reduction der Chromsäure erhitzt. Man fügt sodann noch 100 g Schwefelsäure hinzu und destillirt im Dampfströme, bis die ausgeschiedenen Chromverbindungen gelöst und die gebildeten leicht flüchtigen Säuren verjagt sind. Die letzteren bestehen zumeist aus Essigsäure. Aus der mit Wasserdampf behandelten Flüssigkeit werden die darin vorhandenen, mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen organischen Säuren durch acht- bis zehnmaliges Ausschütteln mit Aether gewonnen. Sie bilden ein dickflüssiges Oel, welches erst nach langem Stehen einige Krystalle absetzt. Die einzelnen Bestandtheile des Säuregemisches sind mittels des nachstehenden Verfahrens von einander zu trennen. Man nimmt das Säuregemisch in Wasser auf, fügt im grossen Ueberschuss eine Lösung von neutralem Kupferacetat hinzu und erhitzt die Flüssigkeit mindestens eine halbe Stunde lang zu lebhaftem Sieden. Dabei scheidet sich ein in heissem Wasser unlöslicher Kupferniederschlag ab. Bei gewöhnlicher Temperatur und unter Anwendung von zu wenig Kupferacetat erfolgt keine Ausscheidung.

Die gut gewaschene Kupferfällung wird durch Schwefelsäure zersetzt und die dabei erhaltene Lösung wiederholt ausgeäthert. Den Aetherrückstand nimmt man in Chloroform auf; dieses lässt die unten abgehandelte Isocamphoronsäure, von welcher nur kleine Mengen in den Kupferniederschlag übergehen, ungelöst. Beim Abdunsten des Chloroforms erhält man eine Säure, welche durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Ligoïn in weissen, bei 128—129° schmelzenden Nadeln gewonnen wird und

identisch mit der, unseres Wissens zuerst von W. Thiel<sup>1)</sup> durch Oxydation von Campholensäure dargestellten, sogenannten Isooxycamphersäure,  $C_{10}H_{16}O_6$ , ist.

Diese Säure ist zweibasisch, wie bereits W. Thiel gezeigt hat und wie auch wir sowohl durch Titrieren mit Natronlauge als auch durch die Analyse ihres Silbersalzes nachgewiesen haben; sie ist gleichzeitig eine Ketonensäure, denn sie geht unter der Einwirkung von Hydroxylamin in eine Oximsäure über und wird durch eine Lösung von Brom in Natronlauge unter Abspaltung von Tetrabromkohlenstoff quantitativ in die bereits kurz erwähnte dreibasische Isocamphoronsäure umgewandelt. In der derzeitigen Entwicklungsphase der Campher- bzw. Pinenchemie erscheint es uns angezeigt, von der Bildung neuer Namen möglichst Abstand zu nehmen. Da indessen die soeben erwähnte, nach der Formel  $C_{10}H_{16}O_5$  zusammengesetzte Säure durch unsere Versuche mit Sicherheit als Ketodicarbonsäure charakterisirt worden und der Name Isooxycamphersäure demnach unzutreffend ist, schlagen wir, um Missverständnisse zu vermeiden, vor, sie bis auf Weiteres als Isoketocamphersäure zu bezeichnen.

Die von dem soeben abgehandelten Kupferniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, welcher derselben im Wesentlichen nur unveränderte Pinonsäure entzieht. Die davon befreite Lösung giebt jedoch nach starkem Ansäuern mit Schwefelsäure an Aether bei acht- bis zehnmaliger Extraction noch erhebliche Mengen anderer organischer Säuren ab. Den beim Abdestilliren des Aethers erhaltenen Syrup nimmt man in Wasser auf und dampft die Flüssigkeit behufs Verjagens der vorhandenen Essigsäure unter mehrfacher Erneuerung des Lösungsmittels auf dem Dampfbade ein. Man erhält dabei schliesslich einen nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrenden Rückstand, welcher aus Terebinsäure und Isocamphoronsäure besteht. Beide Säuren sind durch Behandlung mit Chloroform von einander zu trennen. Die Isocamphoronsäure,  $C_9H_{14}O_6$ , bleibt dabei ungelöst, während die Terebinsäure,  $C_7H_{10}O_4$ , vom Chloroform aufgenommen wird. Auf Zusatz von Ligroïn scheidet sie sich aus dieser Lösung in Krystallen ab. Die Isocamphoronsäure wird durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Essigäther und Chloroform in wohl ausgebildeten, bei  $166-167^{\circ}$  schmelzenden Krystallen erhalten. Sie ist dreibasisch, wie neuerdings auch W. Thiel<sup>2)</sup> dargeihan hat, und geht unter der Einwirkung von Acetylchlorid allem Anschein nach in eine Anhydrosäure über. Die Isocamphoronsäure ist übrigens eine schon seit längerer Zeit bekannte Verbindung. J. Kachler<sup>3)</sup> hat sie unter den Producten der mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 922.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 922.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 191, 143.

Salpetersäure bewirkten Oxydation des Camphers neben Camphersäure, Camphoronsäure u. s. f. aufgefunden und unter dem Namen Hydrooxycamphoronsäure beschrieben. Wir nennen die Säure, wie W. Thiel, Isocamphoronsäure, weil sich aus ihrer Bildung aus Isoketocamphersäure (Isooxycamphersäure) ergibt, dass sie kein Derivat der Camphoronsäure ist.

#### Oxydation der Pinonsäure mit Kaliumpermanganat.

Die Pinonsäure ist eine gegen alkalische Oxydationsmittel ziemlich beständige Verbindung. Ein weiterer Abbau der Pinonsäure erfolgt indessen, wenn man die Auflösung der Pinonsäure in Sodalösung mit überschüssiger, etwa 4 procentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt und das Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Man verwendet auf 1 Mol. Pinonsäure 6—8 Mol. Kaliumpermanganat. Die vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Kohlensäure gesättigt, durch Abdampfen concentrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Der bei dem Abdestilliren des Aethers erhaltene Rückstand bildet einen dickflüssigen Syrup. Bei Verarbeitung roher Pinonsäure haben wir einige Male beobachtet, dass aus dem Syrup Isophthalsäure in geringer Menge (bis zu 1.7 pCt. vom Gewicht der angewandten Pinonsäure) auskrystallisirt, welche ungelöst zurückbleibt, wenn man den Aetherrückstand in Chloroform aufnimmt. Die Isophthalsäure kann unter den von uns innegehaltenen Versuchsbedingungen nur durch Oxydation einer der rohen Pinonsäure beigemengten aromatischen, bezw. hydrirten aromatischen, metaalkylirten Säure entstanden sein. Das erwähnte Auftreten von Isophthalsäure unter den Oxydationsproducten der rohen Pinonsäure ist daher für die Beurtheilung der Constitution der Pinonsäure ohne Interesse, verdient aber immerhin Beachtung, wenn es sich darum handelt, die Verunreinigungen des rohen Pinens zu ermitteln oder den äusserst eigenartigen Umwandlungen nachzugehen, welche dieser Kohlenwasserstoff unter verschiedenen Bedingungen erleidet.

Wenn man aus dem Chloroformauszug der bei der Oxydation der Pinonsäure mit Kaliumpermanganat erhaltenen Producte das Lösungsmittel allmählich verdunstet, so krystallisirt alsbald eine im reinen Zustande bei 147° schmelzende, nach der Formel  $C_8H_{12}O_6$  zusammengesetzte, unseres Wissens bisher unbekannt dreibasische Säure, welche in ihrem chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit Tricarballoylsäure zeigt, welche wir nach ihrer Bildungsweise als eine an ein und demselben Kohlenstoffatom dimethylirte Tricarballoylsäure ansprechen und demgemäss als Dimethyltricarballoylsäure bezeichnen. Bei dem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet sie Wasser ab und unter 16 mm Druck geht um 225° Anhydridimethyl-

tricarballylsäure über, welche in der Vorlage zu prachtvollen, bei  $142.5^{\circ}$  schmelzenden, weissen Krystallen erstarrt.

Die von der auskrystallisirten Dimethyltricarballylsäure abgesaugte chloroformhaltige Mutterlauge wird, wenn sich daraus nach längerem Stehen Krystalle nicht mehr absetzen, vorsichtig im luftverdünnten Raume destillirt, wobei eine deutliche Abspaltung von Wasser und, wie es scheint, auch von Kohlensäure stattfindet. Von dem unter 22 mm Druck übergehenden zähflüssigen Oele werden die bis  $205^{\circ}$  und die zwischen  $205-230^{\circ}$  übergehenden Antheile gesondert aufgefangen. Wenn man die höher siedende Fraction in Chloroform aufnimmt und das Lösungsmittel allmählich verdunsten lässt, so findet eine reichliche Krystallauscheidung einer nach der Formel  $C_9H_{12}O_6$  zusammengesetzten, bei  $143.5^{\circ}$  schmelzenden Lactonsäure statt. Diese wird durch Erwärmen mit der berechneten Menge Kalilauge in das dreibasische Kaliumsalz der nach der Formel  $C_9H_{14}O_7$  zusammengesetzten correspondirenden Oxysäure umgewandelt. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Kaliumsalzes das dreibasische Silber-salz,  $C_9H_{11}Ag_3O_7$ .

Wir haben schon erläutert, dass die nach der Formel  $C_9H_{14}O_6$  zusammengesetzte Isocamphoronsäure ein normales Abbauprodukt der Pinonsäure ist; wir dürfen demgemäss die soeben erwähnte Oxysäure von der Formel  $C_9H_{14}O_7$  als ein Oxydationsprodukt der Isocamphoronsäure ansprechen. Wir bezeichnen daher die Oxysäure als Oxyisocamphoronsäure und die entsprechende Lactonsäure von der Formel  $C_9H_{12}O_6$  als Isocamphoransäure.

Auch die Oxyisocamphoronsäure, allerdings im unreinen Zustande, hat, wie es scheint, bereits J. Kachler<sup>1)</sup> unter den Producten der mittels Salpetersäure bewirkten Oxydation des Camphers aufgefunden. J. Kachler hat ferner<sup>2)</sup> durch Erhitzen von Isocamphoronsäure mit Brom eine bei  $226^{\circ}$  schmelzende, mit der Isocamphoransäure isomere Säure von der Formel  $C_9H_{12}O_6$  erhalten. Die bei  $226^{\circ}$  schmelzende Säure ist wahrscheinlich die ungesättigte dreibasische Säure (Isocamphorensäure), welche zu der Isocamphoransäure, einer zweibasischen Lactonsäure, in analogem Verhältniss steht, wie die ungesättigte zweibasische Teraconsäure zu der einbasischen Lactonsäure: Terebinsäure. Es erscheint uns daher angezeigt, die von Kachler dargestellte, bei  $226^{\circ}$  schmelzende Säure als Isocamphorensäure von der isomeren Isocamphoransäure zu unterscheiden.

Wir haben dargethan, dass die von der auskrystallisirten Dimethyltricarballylsäure abgesaugte chloroformhaltige Mutterlauge durch Destillation unter 22 mm Druck in eine bis  $205^{\circ}$  und eine von  $205-230^{\circ}$  siedende Fraction zu zerlegen ist, und als wesentlichen Be-

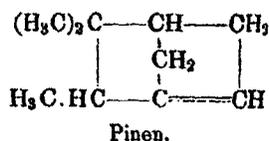
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 191, 153.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 191, 152.

standtheil der höher siedenden Fraction soeben die Isocamphoransäure  $C_9H_{12}O_8$  charakterisirt. Die niedriger siedende Fraction löst sich in Wasser. Diese Lösung erstarrt nach wochenlangem Stehen zu einem Brei von Krystallen, welche, durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, bei  $141^\circ$  schmelzen und aus einer nach der Formel  $C_7H_{12}O_5$  zusammengesetzten Säure bestehen. Diese Säure geht bei dem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in eine Säure von der Formel  $C_7H_{12}O_4$  über, deren Schmelzpunkt wir bislang bei  $145^\circ$  beobachtet haben und welche wir als Trimethylbernsteinsäure ansprechen, da sie, abgesehen von dem noch etwas zu niedrig gefundenen Schmelzpunkt, alle Eigenschaften dieser Säure zeigt. Wir bezeichnen demgemäss die nach der Formel  $C_7H_{12}O_5$  zusammengesetzte, bei  $141^\circ$  schmelzende zwei-basische Oxysäure als Oxytrimethylbernsteinsäure. Es ist besonders interessant, dass J. Kachler<sup>3)</sup> auch diese Säure bereits unter den Oxydationsproducten des Camphers aufgefunden hat.

Merkwürdig ist, dass die Schmelzpunkte der durch den Abbau von Campher und Pinen erhaltenen Säuren trotz völlig verschiedener Zusammensetzung vielfach nahe bei einander liegen. Da die Reindarstellung der einzelnen Säuren meist grosse Schwierigkeiten bietet, ist es nicht auffallend, dass die Schmelzpunkte derselben von verschiedenen Forschern häufig bei etwas verschiedenen Temperaturen beobachtet worden sind. Dazu kommt, dass ein und dieselbe Säure je nach den Bedingungen der Schmelzpunktsbestimmung in dieser Gruppe zuweilen abweichende Schmelzpunkte zeigt. Auf dieses Verhalten ist neuerdings von verschiedenen Seiten (siehe z. B. K. Auwers und A. Oswald, Ann. d. Chem. 285, 304, Schmelzpunkt der Trimethylbernsteinsäure) hingewiesen worden. Wir geben daher die in dieser Mittheilung angeführten Schmelzpunkte mit dem sich aus dieser Sachlage ergebenden Vorbehalt.

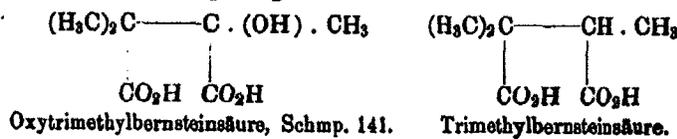
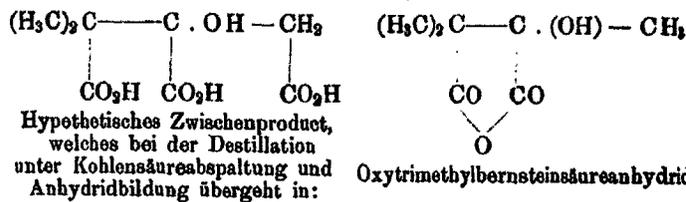
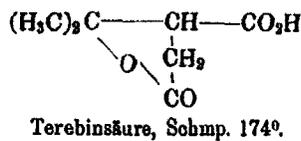
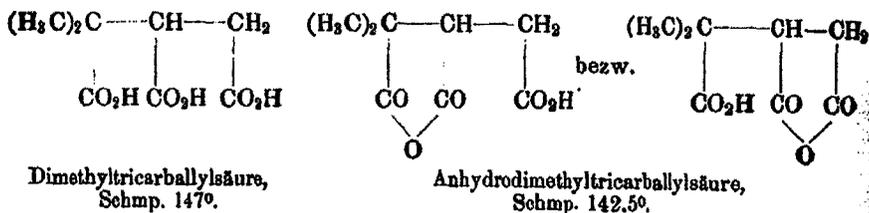
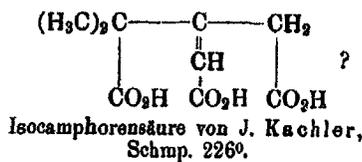
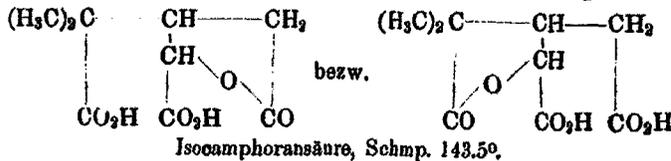
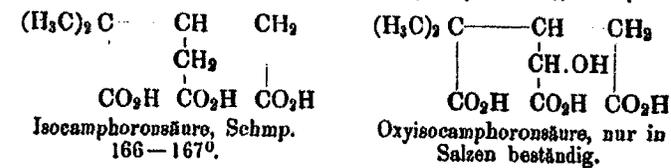
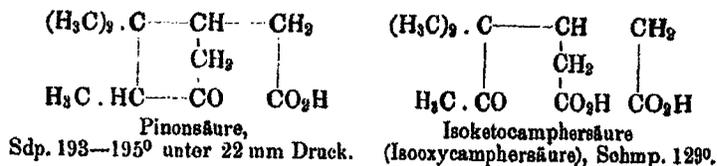
Die Entstehung der beschriebenen Pinenderivate lässt sich in einfacher Weise deuten, wenn man dabei von der Pinenformel ausgeht, welche der von dem Einen von uns neuerdings<sup>4)</sup> aufgestellten Campherformel entspricht.

Die Constitutionsformeln, welche sich auf diesem Wege für die einzelnen, im Vorstehenden erörterten directen Pinenabkömmlinge ergeben, sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich:



<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 191, 153.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 18, 1079.



Die vorstehend angeführten directen Abbauproducte des Pinens bestätigen von Neuem die nahen Beziehungen dieses Kohlenwasserstoffs zum Campher, welche sich bereits seit langer Zeit aus den auf verschiedenen Wegen und zum Theil mit grosser Leichtigkeit zu bewirkenden Umwandlungen der Pinene in Borneole bezw. Ester der Borneole ergeben haben. Aus den von uns nachgewiesenen Abbauprodukten des Pinens ist unseres Erachtens mit Sicherheit zu schliessen, dass bei den andererseits ebenfalls vielfach beobachteten Uebergängen der Pinene in Hydrocymole bezw. Hydrocymolabkömmlinge immer intramoleculare Umlagerungen eintreten. Diese haben die Aufklärung der chemischen Structur des Pinens bisher verhindert; es ist daher von besonderem Interesse, sie genau zu verfolgen. Mehrere sich von Dihydrocymolen ableitende Verbindungen befinden sich unter den bei der Darstellung bezw. weiteren Verarbeitung der Pinensäure erhaltenen Nebenproducten, welche das scharfe Erkennen der eigentlichen Abbauproducte des Pinens auch uns sehr erschwert haben. Diese Nebenproducte treten allerdings in wahrnehmbaren Mengen nicht auf, wenn man reines, aus Pinennitroschlorid nach der Wallach'schen Vorschrift<sup>1)</sup> bereitetes inactives Pinen auf die beschriebene Weise abbaut. Die Beschaffung grosser Quantitäten reinen inactiven Pinens aus dem krystallisirten Pinennitroschlorid bietet jedoch einige Schwierigkeiten, wesshalb wir davon nur begrenzte Mengen haben verarbeiten können. Um sicher zu gehen, haben wir es für angezeigt gehalten, die Entstehungsbedingungen der bei der Oxydation der rohen Pinene erhaltenen Hydrocymolderivate ebenfalls weiter zu verfolgen, und gedenken, über die dabei erhaltenen Resultate demnächst zu berichten.

Wir sind Hrn. Dr. R. Schmidt, welcher in den Werkstätten der Herren Haarman und Reimer in Holzminden zum Zweck der Controlle und weiteren Ausbildung einen grossen Theil der in dieser Mittheilung beschriebenen Versuche im grösseren Maassstabe wiederholt hat, und ebenso Hrn. Dr. J. Helle in Greifswald, dessen thatkräftiger Mitwirkung bei Ausführung unserer Experimentaluntersuchungen wir uns seit mehreren Jahren zu erfreuen haben, für die uns geleistete Hilfe zu besonderem Danke verpflichtet.

Berlin und Greifswald, im Mai 1895.

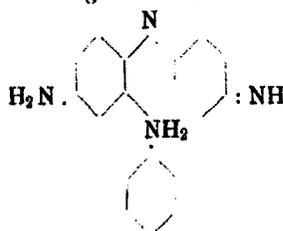
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 252, 132; 258, 344.

## 278. R. Nietski: Beiträge zur Constitution der Safranine.

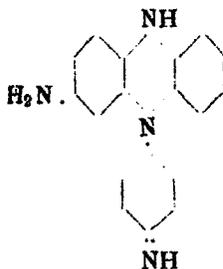
(Eingegangen am 25. Mai.)

Unter obigem Titel publicirte Hr. G. J. Jaubert<sup>1)</sup> in zwei Abhandlungen die Resultate einer Arbeit, durch welche er eine definitive Lösung der Frage nach der Constitution der Safranine herbeizuführen glaubt.

Jaubert hat gefunden, dass sich die Metamido- bzw. Hydroxylderivate des Diphenylamins mit Paradiaminen zu Körpern der Safranreihe zusammenoxydiren lassen und zieht daraus den Schluss, dass diesen Farbstoffen die symmetrische Constitution zukommt. Hr. Jaubert befindet sich hier in einem Irrthum, denn die Synthese aus den metasubstituirten Diphenylaminen ist ebensowenig wie die Bildung der Körper aus dem Paradiamidodiphenylamin oder bei dem Zusammenoxydiren von Paradiaminen mit Monaminen im Stande, für die eine oder andere Formel einen Beweis zu liefern. Wenn wir den einfachsten Fall dieser Art, die gemeinschaftliche Oxydation des bis jetzt noch nicht bekannten *m*-Amidodiphenylamins mit Paraphenyldiamin zu Phenosafranin ins Auge fassen und dabei das als Zwischenproduct auftretende Indamin nach folgendem Schema formuliren:



so scheint es ganz klar, dass bei der Condensation zum Safranin der Orthostickstoff im Sinne der punktirten Linie in den ursprünglichen Paradiaminrest eingreifen muss. Kehrt man aber die Formel des Indamins in folgender Weise um:



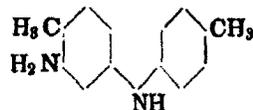
so scheint ein Eingreifen des chinoïden Stickstoffs in den nur einmal substituirten Kern (im Sinne der hier punktirten Linie) ebenso

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 270 u. 508.

plausibel. Die Bildung unsymmetrischer Safranine ist also hier, wie bei allen anderen Reactionen ebenso möglich wie die der symmetrischen. Ich habe bald nach dem Bekanntwerden des Patentes der Farbenfabriken vorm. (Bayer & Co., welches die Synthese von Metaamidoditoly- und Tolyphenylaminen zum Gegenstand hat, mit Hilfe dieser Körper Safranine dargestellt und hoffte, wenn auch auf anderem Wege, eine Lösung der Safranfrage herbeizuführen. Wenn ich hier meine noch sehr unvollständigen Versuche und die noch auszuführenden Reactionen kurz skizzire, so geschieht es hauptsächlich, weil ich die Erfahrung machen musste, dass der Trugschluss, welchen Hr. Jaubert aus seinen Versuchen zieht, von den meisten Fachgenossen nicht als solcher erkannt worden ist und weil seitdem für Viele die symmetrische Safranin-formel als bewiesen gilt.

Wenn wir für die beiden möglichen Auffassungen die obigen Beispiele beibehalten, so unterscheiden sich die hier stattfindenden Prozesse dadurch, dass im ersten Falle der Diphenylaminstickstoff in den Paradiaminrest, im zweiten der bindende Indaminstickstoff in den freien Benzolkern eingreift. Für das Zustandekommen eines symmetrischen Safranins ist es demnach durchaus nöthig, dass das benutzte Paradiamin noch ersetzbare Wasserstoffatome im Kern enthalte, während bei Besetzung der vier freien Stellen nur unsymmetrische Safranine gebildet werden können. Ein Paradiamin mit besetzten Stellen ist das von Nef beschriebene Diamidodurool, ferner das Diamidochlorpsendocumol von Nietzki und Schneider. Leider besitzen beide Körper eine nur geringe Beständigkeit und zeigen grosse Neigung durch Oxydationsmittel in die betreffenden Chinone überzugehen.

Ich habe Diamidodurool mit dem aus *m*-Tolylendiamin durch Erhitzen mit Paratoluidin dargestellten *m*-Amidoditolyamin:



mit grosser Vorsicht zusammenoxydirt.

Es bildete sich hier ein Farbstoff, dessen rothe Färbung zu Anfang auf ein Safranin schliessen liess. Der Mangel an Fluorescenz, sowie der Uebergang in eine gelbe Base bei der Behandlung mit Alkali, liess jedoch vermuthen, dass hier eine Stickstoffabspaltung stattgefunden hatte. Die Analyse bestätigte diese Annahme, es war hier offenbar ein Stickstoffatom durch Sauerstoff ersetzt worden.

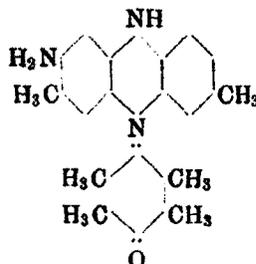
Der Körper bildet ein schwerlösliches Nitrat, welches durch Umkrystallisiren gereinigt und analysirt wurde.

Die Ausbeute an Farbstoff ist eine sehr schlechte, da bei grösster Vorsicht stets Durolechinon auftritt, das Material ist kostspielig und daher

kam es, dass das bisher vorhandene Nitrat nur zu einigen Analysen reichte, welche zeigen, dass das bei 100° getrocknete Salz noch wasserhaltig ist, abgesehen von diesem Wassergehalt aber gut auf die Formel  $C_{24}H_{25}N_3OHNO_3$  stimmen. Der Wassergehalt würde  $\frac{1}{2}$  Molekül betragen.

Analyse: Ber. f.  $C_{24}H_{25}N_3OHNO_3$  Proc.: C 66.36, H 5.99, N 12.90.  
 » mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  » » 65.09, » 6.09, » 12.64.  
 Gef. » » 65.06, 64.97, » 6.02, 6.22, » 13.30.

Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass hier ein Repräsentant der Klasse vorliegt, welche Hr. Jaubert mit dem Namen »Safraninone« belegt, und die Bildung lässt hier nur die unsymmetrische Formel <sup>1)</sup>:



zu. Wenn es aber unsymmetrische Safraninone giebt, so ist die Existenz unsymmetrischer Safranine zum mindesten wahrscheinlich.

Ich setze diese Versuche fort und möchte zunächst für die hier beschriebene Verbindung und ihre Analogen noch mehr analytisches Material beibringen.

Im Interesse der Sache wäre übrigens erwünscht, wenn auch Hr. Jaubert sich entschliessen würde, die Zusammensetzung seiner Substanzen durch beweisende Analysen festzustellen.

Auch auf anderem Wege liesse sich die Frage, ob Safranin symmetrisch oder unsymmetrisch ist, mit Hilfe der *m*-Amido- oder Oxydiphenylamine lösen. So müssten aus Dimethyl-*m*-Amidodiphenylamin und Paraphenylendiamin einerseits und Metaamidodiphenylamin und Dimethylparaphenylendiamin andererseits dargestellte Safranine identisch sein, wenn die Constitution symmetrisch, verschieden wenn sie unsymmetrisch ist.

Was die von mir früher angenommene inzwischen von Schraube<sup>2)</sup> angezweifelte Verschiedenheit der aus Dimethylparaphenylendiamin und Anilin, sowie aus Paraphenylendiamin Anilin und Dimethylanilin

<sup>1)</sup> Ich möchte hier zunächst auf die Frage, ob diese Körper Hydroxyle oder Chinonwasserstoff, ferner ob die Safranine nur Amido- oder auch eine Imidgruppe enthalten, nicht näher eingehen. Hier scheinen, je nachdem Base oder Salz vorliegt, tautomere Formen aufzutreten.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg.

dargestellten Safranin betrifft, so sind mir allerdings in letzter Zeit manche Zweifel darüber aufgetaucht. Die von Hrn. Schraube aufgestellte Vermuthung, dass mein Product mit Phenosafranin verunreinigt war, muss ich zunächst als entschieden unrichtig zurückweisen. Der Körper, welchen ich nach der zweiten Methode erhielt, war durchaus einheitlich, aber nachträglich ausgeführte Analysen stimmten fast besser auf ein Mono- als auf ein Dimethylsafranin, obwohl das angewandte Dimethylanilin monofrei war. Es scheint demnach fast, als ob unter Umständen eine theilweise Aboxydation der Methylgruppe stattfände.

Ich habe bisher viele vergebliche Versuche gemacht, um das zu den oben angedeuteten Versuchen erforderliche Dimethyl-*m*-Amidodiphenylamin, sowie das *m*-Amidodiphenylamin selbst, darzustellen, hoffe aber hier schliesslich zu dem erwünschten Resultat zu gelangen.

Die Bildung von Safranin aus *m*-Amidodiphenylaminen aber lässt noch einen Schluss auf eine andere Körperklasse ziehen; auf die Mauveine und das Indazol, welche ihrer Entstehung nach echte Safraninderivate sein sollten.

Das Indazol bildet sich durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Diphenylmetaphenyldiamin, dem Phenylderivat des *m*-Amidodiphenylamins, während das einfachste Mauvein aus diesem durch Condensation mit Nitrosoanilin entsteht.

Fischer und Hepp zählen diese Körper gegenwärtig zu den Indulinen und schliesslich dürfte man vielleicht doch zu dem Schluss gelangen, dass beide Körperklassen zu identificiren wären.

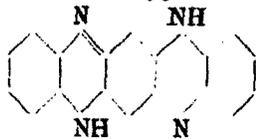
Basel. Universitätslaboratorium.

#### 274. R. Nietski: Ueber Fluorindine.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Im diesjährigen 3. Hefte dieser Berichte<sup>1)</sup> sprechen die Herren O. Fischer und E. Hepp ihre Missbilligung darüber aus, dass ich mir erlaubt habe, in meinem Lehrbuch über organische Farbstoffe einige Bedenken gegen die von ihnen aufgestellte Constitutionsformel der Fluorindine zu äussern.

Ich habe dort gesagt, dass das einfachste rein aromatische Fluorindin gemäss der Fischer und Hepp'schen Constitutionsformel



<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 293.

als die erste Hydroverbindung eines Triphendiazins

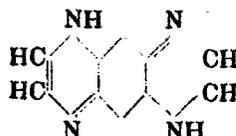


aufgefasst werden müsse<sup>1)</sup>.

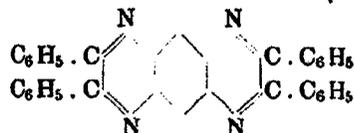
Die Herren Fischer und Hepp behaupten nun, dass derartige Diorthodiazine nicht existenzfähig wären, scheinen dabei aber ganz zu übersehen, dass ich schon vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. E. Müller einige Repräsentanten dieser Klasse aus dem symmetrischen Tetramidobenzol dargestellt und beschrieben habe<sup>2)</sup>.

Dieses Tetramidobenzol condensirt sich sehr leicht mit zwei Molekülen eines Orthodiketons, da aber Orthochinone der Benzolreihe nicht vorliegen und  $\beta$ -Naphthochinon auf die Base oxydirend wirkt, mussten wir uns bei Darstellung solcher Körper auf Benzil, Diacetyl und Phenanthrenchinon beschränken.

Da nun die Herren Fischer und Hepp als einfachstes Fluorindin den Körper

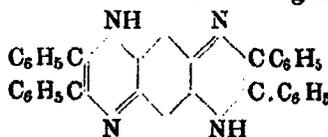


betrachten, werden sie wohl nichts dagegen haben, wenn ich für den aus Tetramidobenzol und Benzil erhaltenen Körper



den Charakter eines Diorthodiazins in Anspruch nehme.

Dieses Diazin stünde nach der Auffassung der Herren Fischer und Hepp augenscheinlich in naher Beziehung zu einem Fluorindin:



denn auf jeden Fall müssen bei völliger Reduction beide Körper dieselbe Lenkoverbindung liefern.

<sup>1)</sup> Ich gehe hier absichtlich auf die Vertheilung der Stickstoffvalenzen ebenso wenig ein, wie auf die Kohlenstoffbindungen im Benzolkern, und halte Isomeren, welche auf einer verschiedenen Vertheilung der Doppelbindungen beruhen, wenigstens innerhalb eines Ringes für ausgeschlossen.

<sup>2)</sup> R. Nietzki und E. Müller, diese Berichte 24, 444.

In der That geht das obige Diazin bei mässiger Reduction in einen blauen Farbstoff über. Man hat nur nöthig, die Substanz in heisser Eisessiglösung mit Zinnchlorür oder etwas Zinkstaub zu versetzen, so schlägt die gelbe Farbe in eine prachtvoll grünblaue um. Der entstehende Farbstoff lässt sich in Form seines Chlorhydrats krystallinisch erhalten. Dieses Salz löst sich in Alkohol schwierig mit rein blauer Farbe, durch Alkalien schlägt dieselbe in Violet um. Der Körper ist kein Fluorindin, denn es fehlt ihm die wesentlich charakteristische Eigenschaft, die Fluorescenz, vollständig. Dass er aber nichts anderes ist, als das erste Hydroproduct des Azins, beweist der Umstand, dass er sich durch Oxydation leicht in dieses zurückführen lässt. Die violette Lösung der Base geht schon beim Stehen an der Luft in die gelbe des Azins über. Die Oxydation gelingt aber momentan durch alkalische Ferricyankaliumlösung.

Dem Körper kommt mithin die Constitution zu, welche die Herren Fischer und Hepp für das entsprechende Fluorindin beanspruchen, denn Isomerien, welche auf einer verschiedenen Lage der Doppelbindung im Azin- oder Benzolring beruhen, halte ich, wie schon erwähnt, für unwahrscheinlich. Die Thatsache, dass die Fluorindine bei der Oxydation keine derartigen Azine liefern, beweist meiner Ansicht aber, dass ihnen eine andere Constitution zukommt, als die von Fischer und Hepp angenommene.

Die Behauptung der HHrn. Fischer und Hepp, dass Chinon-dianilid und Azophenin sich mit demselben Recht zu Orthodiazinen oxydiren lassen müssten, wie Fluorindine, erscheint mir unverständlich, denn hier ist ein geschlossener Stickstoffring garnicht vorhanden.

Was nun die angeblichen synthetischen Beweise für die Fluorindine betrifft, so halte ich sie für hinfällig. Orthodiamine, sowie das *o*-Diamidphenazin geben Fluorindine, gleichviel, ob sie mit einander oder in Form ihrer Salze für sich erhitzt werden. Die gemischten Fluorindine sind bis jetzt ebensowenig analysirt wie das Chlorfluorindin, welches Kehrman aus Chlordioxychinon und *o*-Phenylendiamin erhielt. Alle diese Bildungen spielen sich bei relativ hoher Temperatur ab, also unter ähnlichen Umständen wie in der Rosanilin- oder Indulinschmelze, und können daher für die Constitution der Verbindungen nicht als allein beweisend gelten.

Ich muss hier noch auf eine Bemerkung eingehen, welche die HH. Fischer und Hepp am Schluss des theoretischen Theils ihrer Abhandlung machen. Sie schreiben dort wörtlich:

»Wir vermuthen, dass Hr. Nietzki diese Körper garnicht in Händen gehabt hat u. s. w. Dies geht 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«. 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 dunkel orangeroth, die Lösung der Salze ist violetteroth etc. . . .

Ich habe mich im Allgemeinen bemüht, beim Schreiben meines Buches die vorliegenden Angaben soviel als möglich zu kontrolliren, bei jedem einzigen der dort behandelten Körper ist dieses aber wohl kaum ausführbar und ich musste mich deshalb doch theilweise auf die Literaturangaben verlassen. In diesem Falle rühren nun die einzigen vorliegenden Angaben von den HHrn. Fischer und Hepp her. Letztere schreiben in ihrer Abhandlung <sup>1)</sup> von der Homofluorindinbase wörtlich:

»Sie (die Base) löst sich in Alkohol mit rothvioletter Farbe und ertheilt diesem Mittel eine prächtig gelbrothe Fluorescenz. Die Lösungen der Salze sind schön blau und fluoresciren sehr stark braunroth. Es gleicht im Uebrigen vollkommen dem Fluorindin aus Azophenin«.

Es war allerdings ein Fehler von mir, dass ich diese Angaben der HHrn. Fischer und Hepp nicht kontrollirt habe. Ich hätte sonst vielleicht auch beobachtet, dass die betreffende Base nicht violett, sondern orange, die Salze nicht blau, sondern violett sind, diese Unterlassung dürfte aber, bei der grossen Zahl der beschriebenen Körper, verzeihlich erscheinen.

Am wenigsten sind wohl aber die HH. Fischer und Hepp berechtigt, mir die Citation ihrer unrichtigen Angaben zum Vorwurf zu machen.

Was schliesslich die Nomenclatur der Verbindungen betrifft, so muss ich auf der ausgesprochenen Ansicht beharren, dass der Name »Homofluorindin« für den einfachsten aromatischen Repräsentanten der Körperklasse nicht glücklich gewählt ist.

Basel, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2792.

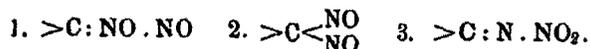
275. Roland Scholl und Georg Born:  
 Ueber die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Ketoxime.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Vor einer Reihe von Jahren<sup>1)</sup> hat der Eine von uns in der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf ätherische Ketoximlösungen eine neue Methode zur Darstellung der Pseudonitrole aufgefunden, deren Anwendbarkeit damals an drei Beispielen geprüft und bestätigt wurde. Zur Bestimmung der Gültigkeitsgrenzen dieser Reaction haben wir seit 1 $\frac{1}{2}$  Jahren eine grössere Reihe von Versuchen angestellt.

Während in den meisten Fällen der Erwartung gemäss die Pseudonitrole erhalten werden konnten, hat die Untersuchung des Pinakolinoxims und des Campherioxims zu nicht vorauszusehenden Ergebnissen geführt. Aus letzterem erhielten wir bei einem vorläufigen Versuche einen krystallinischen, wasserlöslichen Körper, welcher offenbar mit dem von Ferd. Tiemann soeben<sup>2)</sup> beschriebenen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Campheroximlösung erhaltenen salpetersauren Campherimin identisch ist, während wir unter den Einwirkungproducten von Stickstofftetroxyd auf Pinakolinoxim,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3 = \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$ , in Aether ein nur im Vacuum unzersetzt destillirendes Oel von der empirischen Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$  aufgefunden und zur Ermittlung seiner Constitution näher untersucht haben<sup>3)</sup>.

Da dieses Oel, mit freiem Hydroxylamin behandelt, Pinakolinoxim, bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig als Hauptproduct Pinakolin liefert, ist seine Formel  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$  aufzulösen in  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$ . Für die Gruppe  $>\text{C}(\text{N}_2\text{O}_2)$  kamen nun folgende drei Formulierungen in Frage, nämlich:



Im ersten Falle lag der Salpetrigäther des Pinakolinoxims vor, aus welchem durch Verseifen Pinakolinoxim zurückgewonnen werden sollte. Die Beständigkeit unseres Körpers gegen siedendes alkoholisches Natron lässt die Annahme dieser Atomgruppierung hinfällig erscheinen.

Die zweite mögliche Annahme würde den Körper als nahen Verwandten der Pseudonitrole  $>\text{C} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{NO} \end{array}$  erscheinen lassen. Er

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 508.      <sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1079.

<sup>3)</sup> Die Constitution der Pseudonitrole ist neuerdings von Behrend und Tryller (Ann. d. Chem. 283, 212) erörtert worden. Die genannten Autoren haben sich für die alte Nitronitrosoformel entschieden. Wir sind auf Grund ähnlicher und anderer Ueberlegungen, welche wir demnächst darlegen werden, zu derselben Schlussfolgerung gelangt.

Scholl.

enthielte demnach, wenn man nicht zu Formulierungen wie  $>C \begin{matrix} \cdot N \cdot O \\ \cdot N \cdot O \end{matrix}$

oder  $>C \begin{matrix} \cdot N \\ \cdot O \\ \cdot N \end{matrix} O$  seine Zuflucht nähme, zwei wahre Nitrosogruppen

und sollte das typische Verhalten, also den scharfen Geruch und die bei der verflüssigten Form intensive Färbung wahrer Nitrosokörper zeigen. Die Verbindung  $C_6H_{12}N_2O_2$  stellt aber eine völlig farblose Flüssigkeit von schwachem, wenig ausgeprägtem, nicht unangenehmem Geruche dar. Unter den Oxydationsproducten eines Dinitrosokörpers hätte man ferner ein Dinitromethanderivat  $>C \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}$  erwarten dürfen.

Aus unserer Substanz entsteht bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig, neben Pinakolin als Hauptproduct, in ganz geringer Menge ein krystallinischer, äusserst flüchtiger Körper vom Schmp. 172°, über dessen Constitution wir zwar noch nichts Positives mittheilen können, aus dessen Analyse jedoch zweifellos hervorgeht, dass kein Dinitrokörper vorliegt. Diese Thatsachen lassen sich mit der Formulierung 2. nur schwer vereinbaren und wir werden zu der Annahme gedrängt, dass der Körper  $C_6H_{12}N_2O_2$  als Pinakolinnitrimin von der Constitution  $(CH_3)_3C \begin{matrix} CH_3 \\ \cdot C : N \cdot NO_2 \end{matrix}$  ausgesprochen werden müsse. In Uebereinstimmung damit befindet sich die leichte Rückverwandlung desselben durch freies Hydroxylamin in Pinakolinnoxim, die Entstehung von Pinakolin als Hauptproduct der Oxydation, die Beständigkeit gegen alkoholisches Natron und die physikalischen Eigenschaften. Jedenfalls scheint uns die Formel eines Nitrimins gegenwärtig der beste und einfachste Ausdruck der Thatsachen zu sein.

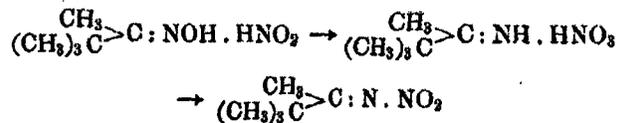
In dem letzten uns zugekommenen Heft 8 dieser Berichte haben Angeli und Rimini<sup>1)</sup>, sowie Ferd. Tiemann<sup>2)</sup> zwei durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Campheroxim und Camphenonoxim erhaltene Körper  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  und  $C_{10}H_{14}N_2O_2$  beschrieben, welche zu unserem Pinakolinnitrimin in nahen Beziehungen zu stehen scheinen. Während Angeli und Rimini ohne experimentelle Begründung diese beiden Substanzen den Pseudonitrolen an die Seite stellen und für die Gruppe  $>CN_2O_2$  die Formulierungen  $>C:N \cdot O \cdot NO$  und  $>C \begin{matrix} NO \\ NO \end{matrix}$  in Betracht ziehen, hat Tiemann, gestützt auf eine Reihe von Beobachtungen, für die Verbindung  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  die Formel eines Camphenylnitramins,  $C_9H_{14} \begin{matrix} CH \\ \cdot C \cdot NH \cdot NO_2 \end{matrix}$ , wahrscheinlich gemacht. Die Uebertragung dieser Annahme auf unser Pinakolin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1077.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1079.

derivat würde zur Formel:  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C.NH.NO}_2 \\ \diagup \\ (\text{CH}_3)_3\text{C} \end{matrix}$  des Nitramins eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes führen. Wir haben daher nach Erscheinen der Tiemann'schen Abhandlung unseren Körper auf sein Verhalten gegen Permanganat und Soda, unter Zusatz von wenig Alkohol geprüft und gefunden, dass wenigstens innerhalb der gültigen Versuchszeit, keine Oxydation stattfindet, derselbe somit keine Kohlenstoffdoppelbindung enthalten kann.

Zur Erklärung des inneren Reactionsverlaufes beim Uebergang des Pinakolinoxims in Pinakolinnitrimin schliessen wir uns der von Tiemann für das Camphenylnitramin geäusserten Ansicht an. Danach würde das zunächst gebildete nicht fassbare Oximnitrit sich zu dem Iminnitrat umsetzen, aus welchem durch Wasserabspaltung das Nitrimin entstände:



Diese Annahme findet in unserem Falle darin eine Stütze, dass sich bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf die ätherische Lösung von Pinakolinoxim stets etwas Ammonnitrat bildet, dessen basischer Bestandtheil wahrscheinlich einer Spaltung des Pinakolinnitrat's seine Entstehung verdankt.

Wir sind natürlich bemüht gewesen, die neue Reaction auch auf andere Oxime auszudehnen. Dabei sind wir bei Versuchen mit Acetoxim  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$  zu einem Körper  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5$  gelangt, welcher aus 2 Mol. Acetoxim unter den Bedingungen der Bildung des Propylpseudonitrols neben letzterem entstanden, in seiner Zusammensetzung interessant genug erscheint, um auch seinerseits zu einer weiteren und gründlichen Erforschung der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf die Oxime einzuladen. Nähere Anhaltspunkte zur Beurtheilung seiner Constitution sind noch nicht gewonnen und er soll einstweilen mit allem Vorbehalt als symmetrisches Tetramethylidinitroazoxymethan



angesprochen werden, weil sich diese Auffassung als die einfachste und nächstliegende geltend macht.

*Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Pinakolinoxim*

Das aus Pinakolin<sup>1)</sup> erhaltene Pinakolinoxim ist in kaltem Wasser im Gegensatz zu Janny's Angabe<sup>2)</sup> so gut wie unlöslich, mit siedendem Alkohol sehr leicht flüchtig, kann indess durch Verdunsten des letzteren bei gewöhnlicher Temperatur nahezu vollständig zurückgewonnen werden, wodurch sich die Ausbeute bei seiner Gewinnung erheblich vergrößert.

25 g Pinakolinoxim (Methylpseudobutylketoxim) in 250 g Aether wurden mit 18.8 g Stickstofftetroxyd versetzt und so lange in kaltem Wasser stehen gelassen, bis in einer herausgenommenen Probe durch Einleiten trockenen Salzsäuregases kein unverändertes Oxim als Chlorhydrat mehr ausgefällt wurde, was nach etwa 2<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden der Fall war, während welcher Zeit die Lösung eine grüne Farbe annimmt. Gleichzeitig scheiden sich kleine Mengen eines weissen krystallinischen wasserlöslichen Körpers aus, der sich als Ammoniumnitrat erwies. Derselbe entwickelte nämlich mit Natronlauge in der Kälte Ammoniak, gab mit Eisenpyritrol und conc. Schwefelsäure die Salpetersäurereaction, während er angesäuerte JodkaliumstärkeLösung erst nach Zufügen eines Körnchens Zinks zu bläuen vermochte.

Nachdem vom Ammonnitrat abfiltrirt, wird die durch gelöste Stickstoffoxyde grün gefärbte Aetherlösung mit Natronlauge gewaschen, wodurch ihre blaue Farbe hervortritt, welche auf die Anwesenheit des nicht isolirbaren asymmetrischen Trimethylpropylpseudo-nitrols  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$  hindeutet.

Das beim Verdunsten des Aethers erhaltene blaugefärbte Oel wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, wobei es sich entfärbt, dann wieder mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen und Verdunsten des letzteren, da unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbar, im Vacuum fractionirt. Es wurden 2 Hauptfractionen erhalten. Der erste bei 30—49° (Temperatur des Bades 50—71°, Barom. 10—11 mm) übergegangene Antheil siedete bei gewöhnlichem Drucke der Hauptmenge nach zwischen 104—106°, dem Siedepunkt des Pinakolins, war stickstofffrei und erwies sich durch die Analyse als reines zurückgebildetes Pinakolin  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ :

Analyse: Ber. Procente: C 72.00, H 12.00,  
Gef. » » 71.83, » 12.09.

<sup>1)</sup> Die bisher gebräuchliche Methode zur Darstellung von Pinakolin durch Kochen von Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure führt zu recht mangelhaften Ausbeuten. Wie ich mit Hrn. Schibig gefunden habe, erhöhten sich dieselben beträchtlich, wenn man wasserfreies Pinakon mit conc. Schwefelsäure bei 0° behandelt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 2730.

Die Ausbeute betrug 3.7 g, doch ist anzunehmen, dass sich beträchtliche Mengen desselben bei der Destillation im Vacuum verflüchtigt haben.

Der zweite Hauptantheil der fractionirten Destillation im Vacuum ging zwischen 81—87° über (Temp. des Bades 95—101°, Barom. 10 mm) und siedete nochmals fractionirt bei 81—83° (Temp. des Bades 95—99°, Barom. 10 mm). Er bildet als farbloses Oel das Hauptproduct der Reaction, zeigt weder basische noch saure Eigenschaften und ergab bei der Analyse und bei Moleculargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode in Benzollösung zur Formel  $C_6H_{12}N_2O_2$  eines Pinakolinnitrimins  $(CH_3)_3C \begin{matrix} CH_3 \\ > \\ C : N \cdot NO_2 \end{matrix}$  führende Werthe:

Analyse: Ber. Procente: C 50.00, H 8.32, N 19.44.  
 Gef. » » 50.18, 50.06, » 8.27, 8.25, » 19.08, 19.26.  
 Moleculargewicht: Ber. 144  
 Gef. 139.7, 144.3.

#### Umwandlung in Pinakolinoxim.

0.5 g Pinakolinnitrimin wurden mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 1.6 g Kalihydrat in wenig Wasser und Alkohol gelöst und eine Stunde lang im Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, dann der Alkohol abdestillirt und die rückständige wässrige Lösung nach dem Neutralisiren ausgeäthert. Sowohl im abdestillirten Alkohol wie im Aether ist Pinakolinoxim in beträchtlicher Menge (0.222 g) enthalten. Nach dem Trocknen und Abdunsten der Lösungsmittel blieb dasselbe in beiden Fällen in völlig reinem Zustande vom Schmp. 75° zurück und ergab bei der Analyse auf die Formel  $C_6H_{12}NOH$  stimmende Werthe.

Analyse: Ber. Procente: N 12.57.  
 Gef. » » 12.20.

#### Einwirkung von Natriumalkoholat.

0.6 g Pinakolinnitrimin wurden mit einer Lösung von 0.4 g Natrium in 12 g absol. Alkohol eine Stunde lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, hierauf mit Wasser verdünnt und der Alkohol abdestillirt. Das Ausgangsmaterial blieb unverändert zurück. — Die

#### Oxydation des Pinakolinnitrimins

hat wegen Substanzmangels bisher zu keinem abschliessenden Ergebnisse geführt. Da es sich gegen schwache Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid und Ferricyankalium, ganz indifferent verhält, wurde die Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung, und zwar sowohl in der Wärme als in der Kälte, durchgeführt.

Bei dem ersten Versuch in der Wärme (auf dem kochenden Wasserbade) wurden 5 g Substanz in 30 g Eisessig in einem am

Rückflusskühler stehenden Kolben gelöst und in kleinen Portionen 4.6 g Chromsäure in Eisessiglösung aus einem Tropftrichter zugefügt, wobei jedesmal schwache Gasentwicklung wahrzunehmen war. Sobald die nach dem Eintragen einer neuen Menge Chromsäure rothbraun gewordene Farbe der Lösung in grün umgeschlagen, fährt man mit Eintragen fort und ist nach  $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$  Stunden zu Ende. Man giesst hiernach in die 5 fache Menge Wasser, neutralisirt — wegen der Flüchtigkeit des einen Reactionproductes unter guter Kühlung mit Eiswasser — mit Natronlauge und behandelt mit Wasserdämpfen. Die übergegangene, aus 2 Schichten bestehende Flüssigkeit wird ausgeäthert und das nach dem Trocknen und vorsichtigen Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel im Vacuum fractionirt.

Der zweite Versuch wurde mit denselben Mengen bei Zimmertemperatur durchgeführt, indem die Eisessiglösung der Substanz mit der ganzen Chromsäuremenge in Eisessig auf einmal versetzt wurde. Nach 18—20 Tagen war die rothbraune Farbe in Grün übergegangen. Alsdann wurde wie bei Versuch 1 verfahren.

In beiden Fällen sind die Endproducte dieselben. Bei der Destillation im Vacuum geht bei  $25$ — $30^{\circ}$  (Temp. des Bades  $40$ — $55^{\circ}$ , Barom. 11 mm) eine Flüssigkeit über, welche den charakteristischen Geruch und, bei gewöhnlichem Drucke fractionirt, den Sdp.  $103$ — $105^{\circ}$  des Pinakolins zeigt und leicht in Pinakolin oxim vom Schmp.  $75^{\circ}$  übergeführt wird. Im Fractionirkölbchen zurück bleibt ein weisser krystallinischer Körper in ausserordentlich geringer Menge ( $0.211$  g aus  $11.5$  g  $C_6H_{12}N_2O_2$ ), dessen chemische Natur festzustellen aus diesem Grunde noch nicht gelungen ist. Er zeigt den Schmelzpunkt  $172^{\circ}$ , ist sehr leicht löslich in Aether und Pinakolin, äusserst flüchtig und sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur. Stickstoffbestimmungen desselben

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}N_2O_2$ .

Procente: N 15.90.

Gef. » » 20.46, 20.62.<sup>1)</sup>

zeigen, dass derselbe kein Dinitromethanderivat von der Formel  $CH_3 \cdot C(NO_2)_2 \cdot C(CH_3)_3$  sein kann.

*Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Acetoxim.*

37 g Acetoxim in 370 g Aether wurden mit 23.1 g Stickstofftetroxyd versetzt und die Lösung etwa 3 Stunden bis zur intensiven Blaufärbung in kaltem Wasser stehen gelassen. Hierauf wurde mit Natronlauge gewaschen und nun im Scheidetrichter über Natronlauge zur Beseitigung des gebildeten Propylpseudonitrols so lange unter

<sup>1)</sup> Die zweite Bestimmung wurde von Hrn. Schibig mit neuer Substanz durchgeführt.

vorsichtigem portionenweisem Zusatz einer wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin geschüttelt, bis vollständige Entfärbung eintrat, d. h. bis alles vorhandene Pseudonitrol zu Acetoxim reducirt war<sup>1)</sup>. Hierzu bedurfte es etwa 5 g salzsauren Hydroxylamins. Nachdem wir zur Entfernung des so gebildeten Acetoxims noch einige Mal mit Natronlauge gewaschen, wurde aus der getrockneten ätherischen Lösung der Aether abdestillirt. Zurück blieben mehrere Gramme einer grünen Flüssigkeit, aus welcher sich nach dem Erkalten alsbald farblose, prachtvoll ausgebildete rhomboëdrische Krystalle ausschieden. Die Ausbeute ist sehr gering; aus 50 g Acetoxim entstehen nur 0.65 g dieses schönen, im Gegensatz zu den Pseudonitrolen, völlig geruchlosen Körpers vom Schmp. 97°, welcher sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton, Eisessig, in Ligroin und Petroläther dagegen nur in der Wärme etwas löst, weshalb sich letzteres zum Umkrystallisiren besonders eignet. Sowohl die Elementaranalyse als auch Moleculargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode in Benzollösung führten zu der empirischen Formel  $C_6H_{12}N_4O_5$ .

Analyse: Ber. Procents: C 32.72, H 5.45, N 25.45.

Gef. » » 32.56, 32.48, » 5.54, 5.37, » 25.12, 25.39.

Moleculargewicht: Berechnet 220.

Gefunden 218.6, 222.3.

Der neue Körper ist somit nicht das erwartete Nitrimin, sondern aus zwei Mol. Acetoxim nach der empirischen Gleichung:



entstanden und soll bis auf Weiteres mit allem Vorbehalte betrachtet werden als sym. Tetramethyldinitroazoxymethan



Da angenommen werden konnte, dass diese Verbindung nicht als directes Product der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Acetoxim entstanden sei, sondern dass sie sich erst beim Behandeln des hierbei erhaltenen Propylpseudonitrols mit freiem Hydroxylamin als zweites Reductionsproduct neben Acetoxim gebildet habe, wurde ein Versuch mit reinem Propylpseudonitrol angestellt. Auch aus diesem erhielten wir in der That bei entsprechender Behandlung (Lösen in Aether und Schütteln mit freiem wässrigem Hydroxylamin) denselben Azoxy-

<sup>1)</sup> Diese Methode zur Umwandlung der Pseudonitrole in Ketoxime habe ich schon vor mehreren Jahren in Gemeinschaft mit K. Landsteiner aufgefunden, aber noch nicht veröffentlicht. Vergl. Beilstein III. Aufl. 1, 1029. Scholl.

körper, aber in so geringer Menge, dass die Vermuthung nahe liegt, er sei dem als rein betrachteten Propylpseudonitrol schon vor der Behandlung mit Hydroxylamin als Verunreinigung beigemischt gewesen.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

276. M. Scholtz: Ueber den Aldehyd der Piperinsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Wie die Condensation des Piperonals mit Acetaldehyd zum Piperonylacrolein:  $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CHO}$  geführt hatte<sup>1)</sup>, so musste sich, wenn sich Piperonylacrolein wiederum mit Acetaldehyd condensiren liess, die Darstellung des der Piperinsäure entsprechenden Aldehyds:  $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CHO}$  ermöglichen lassen. Nachdem verschiedene Versuche, diese Condensation herbeizuführen, resultatlos verlaufen waren, erwies sich schliesslich das folgende Verfahren als erfolgreich. 5 g Piperonylacrolein wurden in 50 g Alkohol gelöst, 10 g Aldehyd hinzugefügt und die Mischung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Sodann wurden unter sorgfältiger Kühlung und fortwährendem Schütteln 4 g 10 pCt. Natronlauge hinzugefügt. Vermeidet man die Kühlung, so erwärmt sich die Mischung und wird braun, arbeitet man aber in der Kälte, so wird die Lösung nach kurzer Zeit ziegelroth, während sich ein ebenso gefärbtes Oel abscheidet. Nach 24 Stunden wurde die über dem Oel stehende Flüssigkeit abgegossen und das Oel durch mehrmaliges Durchschütteln mit Wasser gewaschen. Schliesslich wurde es in Aether gelöst und die ätherische Lösung mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfat geschüttelt. Die ausgeschiedene krystallinische Verbindung wurde abgesaugt und durch Schwefelsäure zerlegt. Es schied sich hierbei ein anfangs öliges, bald erstarrender Körper ab, der aus Alkohol umkrystallisirt, in rothen Blättchen erhalten wird. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 89–90°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ .

Procente: C 71.28, H 4.95.

Gef. » » 71.46, » 5.27.

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt der Aldehyd dieselbe blutrothe Färbung, wie die Piperinsäure.

Wird die alkoholische Lösung des Aldehyds mit Phenylhydrazin versetzt, so entsteht nach kurzer Zeit ein braunrother, scheinbar

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2958.

amorpher Niederschlag. Derselbe löst sich in heissem Alkohol nur in sehr geringer Menge und hinterbleibt beim Verdunsten des Alkohols in ziegelrothen Wäzchen. Besser eignet sich zum Umkrystallisiren der Verbindung Eisessig, aus dem man sie in rothen Nadeln erhält.

Wie die Analyse zeigt, liegt das Phenylhydrazon des Piperinsäurealdehyds vor.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}O_2 : N_2HC_6H_5$ .

Procente: C 73.97, H 5.47, N 9.58.

Gef. » » 73.69, » 5.72, » 9.78.

Das Phenylhydrazon beginnt bei  $180^\circ$  sich zu schwärzen und schmilzt bei  $190-192^\circ$ .

Berichtigung:

Jahrgang 28, Heft 9, S. 1137, Z. 18 v. o. lies: »200 g« statt »500 g«.



## Sitzung vom 10. Juni 1895.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst sodann das auswärtige Mitglied, Hr.  
Dr. Gust. Komppa aus Helsingfors.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Wedekind, E., } München;  
Coblitz, F., }  
Baum, F., }  
Bleier, O., } Heidelberg;  
Ettlinger, J., }  
Fischer, R., }  
Mead, J., } Madison;  
Hunkel, C., }  
Blaskopf, R., Kuttenberg i. Böhmen;  
Foggie, J., Dundee;  
Loth, R., Coepenick;  
Richter, Dr. M. M., Hamburg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die  
Herren:

Stein, Dr. M., Saccharin-Fabrik Salbke-Westerhüsen (durch  
C. Fahlberg und R. List);  
Luboldt, Dr. W., Königstr. 1, Dresden-Neustadt (durch  
W. Hempel und R. Möhlau);  
Merte, Dr. W., Marktstr. 32, I, Wiesbaden (durch H. Rein-  
hardt und C. Albrecht);  
Kuhn, Karl, Kolonnadenstr. 32, } Leipzig (durch P. F.  
Sänger, Dr., Nürnbergerstr. 52, } Schmidt u. B. Rassow);  
Dienstbach, M., Heugasse 3, Heidelberg (durch L. Gatter-  
mann und K. Auwers);  
Wetherbee Fay, Irving, I. Chem. Univers.-Labor., Berlin  
(durch P. Rehländer und G. Pinkus);  
Bürgin, Hans, } Chem. Institut Genf (durch C. Graebe  
Goldenberg, M. W., } und F. Kehrmann).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. Lfrg. 47. Hamburg und Leipzig 1895.  
 758. Schmidt, F. W. Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. München und Leipzig 1895.  
 741. Bunge, N. Cursus der chemischen Technologie. 2. Lfg. Kiew 1895. (Russisch.)

Der Vorsitzende:  
 i. V.:  
 C. Liebermann.

Der Schriftführer:  
 A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 277. E. Winterstein: Erwiderung.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Auf E. Gilson's Aeusserungen im 7. Heft dieser Berichte und auf die in einer anderen Publication von ihm gemachte Andeutung, dass ich erst durch seine Arbeiten veranlasst worden sei zu prüfen, ob bei der Spaltung der Pilzcellulose Glucosamin sich bilde, habe ich Folgendes zu erwidern: Im August 1893 theilte ich mit<sup>1)</sup>, dass Pilzcellulosepräparate bis zu 3.9 pCt. Stickstoff einschlossen und dass dieser Stickstoff nicht in Form von Eiweiss, Platin oder Nuclein vorhanden sein konnte; ich zeigte ferner, dass unter den Spaltungsproducten der Pilzcellulose auch Essigsäure, die bekanntlich auch bei Spaltung des Chitins entsteht, sich findet. Die Vermuthung, dass ein chitinähnlicher Körper vorliegen könne, veranlasste mich schon damals zu untersuchen, ob aus der Pilzcellulose salzsaures Glucosamin zu gewinnen sei, wobei ich nach Ledderhose's Angaben anhaltend mit concentrirter Salzsäure kochte. Auf diese Weise habe ich wenigstens aus den damals verwendeten Pilzcellulosepräparaten kein salzsaures Glucosamin erhalten können<sup>2)</sup> und daher die obige Vermuthung in meiner Arbeit nicht ausgesprochen. Die Darstellung von salzsaurem Glucosamin gelang mir erst, nachdem ich das Verfahren so modificirt hatte, wie in meinen Arbeiten angegeben ist.

<sup>1)</sup> Ber. d. D. Bot. Gesellsch. 11, 441.

<sup>2)</sup> Was erklärlich ist, wenn man bedenkt, dass die Pilzcellulose neben einer stickstoffhaltigen Substanz beträchtliche Mengen von Kohlenhydraten einschliesst.

Da die im August 1893 von mir mitgetheilten Thatsachen bis dahin unbekannt waren<sup>1)</sup>, so erwartete ich, dass man mir die weitere Untersuchung der stickstoffhaltigen Membransubstanz der Pilze überlassen werde. Ein volles Jahr später erschien aber eine Abhandlung, in welcher Gilson sich mit dieser Substanz beschäftigt, ohne auch nur ein Wort von meiner Abhandlung zu sagen. Ich habe also ein Jahr früher als Gilson über jene stickstoffhaltige Substanz eine Publication gemacht; auch ist aus Obigem ersichtlich, dass ich nicht durch Gilson's Angaben erst veranlasst wurde, die Darstellung von salzsaurem Glucosamin aus der Pilzcellulose zu versuchen und dass demgemäss die von ihm gemachte Andeutung unberechtigt ist. Wollte ich Gleiches mit Gleichem vergelten, so könnte ich ihm sagen, dass es leicht war, im Jahre 1894 auf den Gedanken zu kommen, es könne die Membran der Pilze einen chitinähnlichen Körper einschliessen, nachdem ich 1893 nachgewiesen hatte, dass die Pilzcellulose einen vom Eiweiss, Plastin und Nuclein verschiedenen stickstoffhaltigen Complex enthält und neben anderen Producten bei der Spaltung Essigsäure liefert.

Was schliesslich die Priorität in der Darstellung von salzsaurem Glucosamin betrifft, so giebt Gilson in der am 9. November 1894 in der Société chimique de Paris verlesenen Notiz an, dass er aus den Membranen der Pilze salzsaures Glucosamin erhalten hat, doch theilt er nicht das geringste Detail seiner Versuche mit. In der am 15. November bei der D. Chem. Gesellsch. eingegangenen Mittheilung habe ich dagegen schon die Einzelheiten einer eingehenden Untersuchung, des aus der Pilzcellulose dargestellten salzsauren Glucosamins aufgeführt<sup>2)</sup>. Ich führe jenes Datum (15. November) hier an, weil Gilson in seiner Mittheilung für seine Abhandlungen meistens den Einsendungstermin, für die meinigen dagegen nur den Zeitpunkt des Erscheinens im Druck angiebt.

<sup>1)</sup> In seiner Arbeit »La Cristallisation de la Cellulose etc.« berichtet Gilson nur über eine mikrochemische Untersuchung der Membransubstanz der Pilze, auf Grund deren er zu ähnlichen Schlussfolgerungen gelangt, wie sie früher schon von De Bary und Anderen ausgesprochen wurden. Weder hat Gilson einen Stickstoffgehalt der Pilzmembran nachgewiesen, noch macht er überhaupt Angaben über die chemische Zusammensetzung dieser Membran. Uebrigens ist diese Arbeit erst kurz vor meiner oben citirten Arbeit im Druck erschienen.

<sup>2)</sup> Es sei noch bemerkt, dass ich Hrn. E. Gilson am 3. November brieflich mittheilte, dass es mir gelungen sei, aus der Pilzcellulose ein bemerkenswerthes stickstoffhaltiges Spaltungsproduct zu erhalten, dessen Bearbeitung er mir überlassen möge (womit das salzsaure Glucosamin gemeint war).

Auf Grund dieser Thatsachen mögen sich die Fachgenossen selbst ein Urtheil darüber bilden, was von den Prioritätsansprüchen Gilson's zu halten ist.

Was ich im Vorigen gesagt habe, bezieht sich selbstverständlich nicht auf das Mycosin; dass Gilson diese Substanz, deren Identität mit dem Chitosan später nachgewiesen wurde, früher als ich aus den Pilzmembranen dargestellt hat, ist in meinen Abhandlungen angegeben<sup>1)</sup>.

### 278. Alfred Werner und F. Bial: Ueber Hydroxylaminisobuttersäure.

(Eingegangen am 6. Juni.)

Im Anschluss an die früher mitgetheilten Versuche über Hydroxylaminessigsäure und  $\alpha$ -Hydroxylaminpropionsäure mögen im Folgenden kurz die bei der Darstellung von  $\alpha$ -Hydroxylaminisobuttersäure gemachten Beobachtungen beschrieben werden.

#### Einwirkung von $\alpha$ -Bromisobuttersäureäther auf Benzenylamidoxim.

Erhitzt man 1 Mol. Benzenylamidoxim mit 1 Mol.  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäther und 2 Mol. Alkali in alkoholischer Lösung während 4 Stunden auf dem Wasserbad, so entstehen drei verschiedene Producte, die folgendermaassen getrennt werden können. Der Alkohol wird verdampft, der Rückstand enthält die drei Verbindungen, nämlich

benzenylamidoximisobuttersaures Kali, 
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2 \quad \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{---} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{---} \text{COOK} \end{array}$$

benzenylamidoximisobuttersäuresoanhydrid, 
$$\text{H}_5\text{C}_6 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{NH} \\ \text{---} \text{CO} \\ \text{---} \text{N} \quad \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{---} \text{O} \end{array}$$
, und

Benzenylamidoximisobuttersäureäthyläther, 
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2 \quad \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{---} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{---} \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$$

Zur Entfernung der beiden ersten Körper schüttelt man den Rückstand mit verdünnter Natronlauge aus, wobei der grösste Theil desselben gelöst wird.

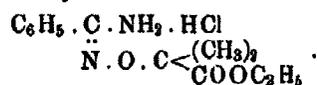
Das unlösliche Oel wird abgehoben und mit verdünnter Salzsäure behandelt, als unlöslicher Rückstand bleibt etwas Dibenzylazoxim,



<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 168; Ber. d. D. Bot. Gesellsch. 18, 68.

Die salzsaure Lösung wird zur Reinigung ausgeäthert und aus derselben wird dann der freie Amidoäther durch Zusatz von Soda-lösung ausgeschieden. Da die so erhaltene Verbindung nicht voll-ständig rein war, musste sie durch Darstellung des salzsauren Salzes gereinigt werden.

Salzsaurer  $\alpha$ -Benzenylamidoximisobuttersäureäthyläther,



Der erhaltene ölige Aether wird in möglichst wenig conc. Salz-säure gelöst; nach kurzer Zeit erstarrt die Lösung zu einem festen weissen Körper, der durch Umkrystallisiren in schönen Krystallen vom Schmp. 154—155° erhalten wird.

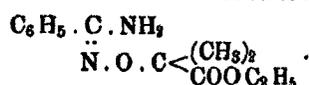
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ .

Procente: N 9.7.

Gef. " " 10.00.

Das salzsaure Salz ist in Alkohol löslich, unlöslich dagegen in Benzol und Ligroin.

$\alpha$ -Benzenylamidoximisobuttersäureäthyläther,



Eine abgewogene Menge des reinen salzsauren Salzes wird mit der äquivalenten Menge Kalilauge erwärmt und die abgeschiedene ölige Verbindung in Aether aufgenommen. Nach Verdunsten der durch Chlorcalcium entwässerten ätherischen Lösung blieb ein Oel zurück, welches nach Stehen im Vacuum zu einer festen weissen Masse erstarrte, die durch Waschen mit Alkohol gereinigt wurde.

Die Verbindung stellt dann einen bei 37—38° schmelzenden weissen Körper dar.

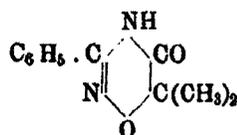
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: N 11.2.

Gef. " " 11.3.

In Aether und Benzol ist derselbe leicht löslich, weniger in Alkohol, scheinbar gar nicht in Ligroin.

Benzenylamidoximisobuttersäureesoanhydrid.



Dieses Esoanhydrid bildet das Hauptproduct der Einwirkung von Benzenylamidoxim auf  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthyläther.

Zur Isolirung aus der alkalischen Lösung säuert man diese mit verdünnter Salzsäure an. Die Verbindung fällt zunächst ölig aus, bald erstarrt dieselbe jedoch zu einer weissen, krystallinischen Masse, die abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Die prachtvollen grossen Tafeln, die man dabei erhält, zeigen den Schmp. 112°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{12}N_2O_2$ .

Procente: C 64.70, H 5.88, N 13.72.

Gef. » » 64.57, » 5.99, » 13.91.

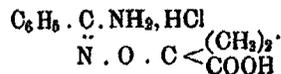
Das Esoanhydrid ist in Wasser und Ligroin unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Aether und Benzol. Seine sauren Eigenschaften bedingen die Löslichkeit in Alkali.

Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure (5 Stunden im geschlossenen Rohr auf 120–130°) gelingt es, das Esoanhydrid unter Anlagerung von Wasser in salzsaure Amidosäure zu verwandeln.

Der Röhreninhalt wird in Wasser gegossen; zur Entfernung von Benzoësäure und unveränderten Esoanhydrids schüttelt man die Lösung verschiedene Mal mit Aether aus und concentrirt dieselbe zum Schluss unter Vermeidung stärkeren Erhitzens (das letztere bewirkt Rückverwandlung in Esoanhydrid).

Die im Vacuum eindunstende Lösung scheidet nach einiger Zeit schöne, farblose, prismatische Krystalle ab, die aus kaltem Wasser umkrystallisirt bei 182–185° schmelzen.

Sie sind salzsaure  $\alpha$ -Benzenylamidoximisobuttersäure,



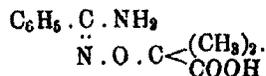
Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{15}N_2O_3Cl$ .

Procente: C 51.06, H 5.80, N 10.84.

Gef. » » 50.77, » 5.76, » 10.9, 10.7.

In Wasser ist das salzsaure Salz leicht löslich, ebenso in Alkohol, unlöslich in Aether.

$\alpha$ -Benzenylamidoximisobuttersäure,



Diese Verbindung wird am besten aus ihrem schon beschriebenen Aether dargestellt. Der letztere wird mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis stehen gelassen und die Lösung dann vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es fällt ein krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltrirt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Die zarten, fächerförmig vereinigten Nadeln zeigen den Schmp. 111–112°, welcher identisch ist mit dem Schmelzpunkt des Eso-

anhydride, was wahrscheinlich durch einen Uebergang in das letztere bedingt wird.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{14}N_2O_3$ .

Procente: C 59.46, H 6.31.

Gef. » » 59.35, » 6.32.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol, unlöslich in Ligroin.

$\alpha$ -Benzenylchloroximisobuttersäure,

$C_6H_5 \cdot C \cdot Cl$

$\ddot{N} \cdot O \cdot C \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$

Zur Darstellung dieser Verbindung verwendet man die salzsaure Lösung der Benzenylamidoximisobuttersäure, welche bei der Einwirkung von Salzsäure auf Isoanhydrid entsteht.

Diese Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur durch langsames Zufügen einer Natriumnitritlösung diazotirt. Der Chlorkörper scheidet sich nach kurzer Zeit als weisse, schön krystallinische Masse ab. Die entstandene Verbindung wird durch mehrmaliges Ausspritzen mittels Wasser aus der Eisessiglösung in weissen Blättchen vom Schmp.  $81^\circ$  erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{12}NO_3Cl$ .

Procente: C 54.65, H 4.96, N 5.79.

Gef. » » 54.51, » 4.98, » 5.80.

Die Säure ist sehr leicht löslich in Eisessig, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heissem Wasser.

$\alpha$ -Benzenylbromoximisobuttersäure,  $C_6H_5 \cdot C \cdot Br$   
 $\ddot{N} \cdot O \cdot C \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$

Diese Verbindung wird auf analogem Wege dargestellt wie der Chlorkörper. Das Isoanhydrid wird durch 3stündiges Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf  $110^\circ$  in bromwasserstoffsäure Benzenylamidoximisobuttersäure verwandelt.

Die letztere Verbindung wird durch Eindunsten der wässrigen Lösung und Umkrystallisiren aus Wasser in grossen Krystallen erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{12}N_2O_3Br$ .

Procente: N 9.42.

Gef. » » 9.28.

In Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die stark verdünnte wässrige Lösung dieses bromwasserstoffsäuren Salzes wird durch Zufügen von Natriumnitritlösung diazotirt; es scheidet sich ein weisser Körper ab, welcher nach dem Lösen in Eisessig und Ausfällen der Lösung mit Wasser Blättchen vom Schmp.  $80^\circ$  darstellt.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{19}NO_3$  Br.

Procente: Br 27.97.

Gef. » » 28.19.

Die Substanz ist in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig leicht löslich, unlöslich in Wasser.

Aethylbenzhydroximisobuttersäure,  $C_6H_5 \cdot C \cdot OC_2H_5$   
 $N \cdot O \cdot C \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$

Man stellt diese Verbindung durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Chlor- oder Bromisobuttersäure in alkoholischer Lösung dar.

Nach Abdunsten des Alkohols wird der halb feste Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert. Es scheidet sich ein Oel ab, welches in Aether aufgenommen und getrocknet wird. Die ätherische Lösung lässt ein Oel zurück, welches nicht fest wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{17}NO_4$ .

Procente: C 62.15, H 6.77.

Gef. » » 61.84, » 6.88.

Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

$\alpha$ -Hydroxylaminisobuttersäure,  $(CH_3)_2C \begin{matrix} ONH_2 \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$ .

Durch Erhitzen der soeben beschriebenen Hydroximsäure mit halb verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade und Eindampfen wird dieselbe in Benzoäther und salzsaure  $\alpha$ -Hydroxylaminisobuttersäure gespalten. Benzoäther und Benzoessäure werden durch Ausäthern entfernt. Die wässrige Lösung scheidet beim Eindunsten schöne Prismen vom Schmp. 160—162° ab; sie sind das salzsaure Salz der  $\alpha$ -Hydroxylaminisobuttersäure.

Analyse: Ber. für  $C_4H_{10}NO_3Cl$ .

Procente: C 30.80, H 6.63.

Gef. » » 30.7, » 6.5.

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Zur Darstellung der freien  $\alpha$ -Hydroxylaminisobuttersäure wurde folgendermaassen verfahren.

1 Mol. salzsaures Salz wird mit etwas mehr als 2 Mol. frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt, wobei sofort Abscheidung von Chlorsilber eintritt.

Aus der abfiltrirten Lösung des  $\alpha$ -hydroxylaminisobuttersauren Silbers wird das Silber durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und nach Entfernen des Schwefelsilbers eingedunstet. Es bleibt ein Körper zurück, der aus Wasser umkrystallisirt in Krystalldrusen vom Schmp. 137° erscheint. Die Verbindung ist die freie  $\alpha$ -Hydroxylaminisobuttersäure.

Analyse: Ber. für  $C_4H_9NO_3$ .

Procente: C 40.3, H 7.56.

Gef. » » 40.2, » 7.57.

In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, in Aether, Benzol und Ligroin unlöslich.

Das salpetersaure Salz krystallisirt in schönen Nadeln vom Schmp.  $140^\circ$  und ist in Wasser leicht löslich; das schwefelsaure Salz erscheint in Blättchen vom Schmp.  $185-188^\circ$  und ist in Wasser weniger löslich als das Nitrat.

Zürich, Universitätslaboratorium.

279. Wyndham R. Dunstan und Francis H. Carr: Ueber die Constitution des Aconitins.

Erwiderung an Hrn. Martin Freund.

(Eingeg. am 13. Mai.)

Ungern nehmen wir mit den Herren Freund und Beck die Erörterung wieder auf über das Vorrecht hinsichtlich der Bestätigung der neuen Ansicht in Bezug auf die Constitution des Aconitins, aber die jüngste Erwiderung auf unseren Anspruch, welche Hr. Freund (diese Berichte 28, 192) nach Verlauf von einem Jahr sich veranlasst sah zu machen, gebietet uns, die Aufmerksamkeit auf die Thatsache zu lenken.

In den Proceedings der Chemical Society, welche Mittheilung machen über die Sitzung vom 18. Januar 1894, haben wir drei kurze Abhandlungen veröffentlicht, auf welche Hr. Freund sich in ganz unrichtiger Weise bezieht. Die erste Abhandlung beweist, dass das von Wright aus Aconitumwurzel dargestellte Alkaloid, »Picroaconitin« genannt, nicht eine reine Substanz ist, sondern hauptsächlich aus »Isaconitin« besteht, welches wir früher als Benzoylaconin (Trans. Chem. Soc. 1893, 68, 448) nachgewiesen hatten. Die zweite Abhandlung zeigt, dass wenn Aconitin bis zu seinem Schmelzpunkt erhitzt wird, es mit Verlust eines Moleküls Essigsäure ein neues Alkaloid, Pyraconitin, bildet.

Die dritte Abhandlung ergiebt Bildung von Essigsäure sowohl durch Umwandlung von Aconitin in »Isaconitin« beim Erhitzen seines Salzes mit Wasser, als auch durch Bildung von Aconin, wenn Aconitin vollständig hydrolysirt wird, und deshalb spaltet sich unter diesen beiden Bedingungen wahrscheinlich die Acetylgruppe vom Aconitin ab. Die procentischen Verhältnisse von Kohlenstoff und Wasserstoff in »Isaconitin« sind nach der alten Formel  $C_{33}H_{45}NO_{19}$  oder nach

der neuen  $C_{21}H_{43}NO_{11}$ , sowie in Aconin, wenn wir die zwei entsprechenden Formeln  $C_{26}H_{41}NO_{11}$  und  $C_{24}H_{29}NO_{10}$  gebrauchen, nahezu dieselben, so dass der Beweis der Abspaltung einer Acetylgruppe von Aconitin durch die Analysen dieser Producte nicht geliefert werden konnte; die Ausscheidung der Acetylgruppe macht nur wenig Differenz in den Procentverhältnissen der Zusammensetzung.

Der nöthige Beweis konnte jedoch gebracht werden durch sorgfältige Bestimmung der bei diesen Umsetzungen abgespaltenen Essigsäure; zu der Zeit als diese kurzen Abhandlungen geschrieben wurden, waren noch keine quantitativen Bestimmungen von der nöthigen Genauigkeit gemacht worden. Aus diesem Grunde war es uns unmöglich mehr zu thun, als den Schluss, zu welchem wir gelangt waren, anzugeben, und mussten wir daher die alte Formel für »Isaconitin« in der ersten Publication beibehalten<sup>1)</sup>; aber wir deuteten am Schluss der dritten Abhandlung darauf hin, dass wenn sich diese Ansicht als richtig erweisen sollte, »die Nomenclatur und Formeln der Aconitin-derivate einer gänzlichen Revision bedürften.«

Da wir wünschten, diesen Beweis durch Ausführung der nöthigen Bestimmungen der Essigsäure zu vervollständigen, legten wir der Chemical Society nur zwei vollständige Abhandlungen für die Verhandlungen vor, behielten aber die dritte zurück, bis diese Bestimmungen ausgeführt waren. In etwa 14 Tagen waren dieselben beendet und sie bewiesen, dass genau ein Molekül Essigsäure abgespalten wird, wenn Aconitin sich in »Isaconitin« oder in Aconin umwandelt. Aconitin muss daher, wie wir in unserer dritten kurzen Abhandlung angedeutet haben und welche, wie bereits erwähnt, in den Proceedings veröffentlicht wurde, ein Acetylderivat sein, das seine Acetylgruppe unter diesen Bedingungen verliert.

Die am 19. Februar 1894 (S. 433) herausgegebenen Berliner Berichte enthielten eine kurze Abhandlung der Herren Freund und Beck, ihren ersten Beitrag zu der Literatur von Aconitin, in welchem sie darlegten, dass Aconitin beim Hydrolysiren Essigsäure abgibt, aber nicht die Menge der gebildeten Essigsäure bestimmten, noch irgend welchen experimentellen Beweis für ihre Behauptung, dass Aconitin Acetylbenzoylaconin ist, gaben. Unsere Abhandlungen in den »Proceedings« waren ihnen zweifellos bekannt, was aus der Thatsache hervorgeht, dass sie sich auf die erste über »Picroaconitin« beziehen, obgleich sie die zwei folgenden Abhandlungen gänzlich ignoriren, welche nicht nur den Schluss bringen, sondern auch die experimentellen Beweise liefern. Dieser Vorfall schien uns so unbillig, dass wir sogleich an den Präsidenten der Chemical Society einen kurzen Bericht unserer quantitativen Bestimmungen einschickten, zu gleicher Zeit aber

<sup>1)</sup> Hr. Freund hat diesem Umstand eine ganz irrige Auslegung beigelegt.

seine Aufmerksamkeit auf die Publicationen der Herren Freund und Beck zogen. Der Präsident bestimmte, diesen Bericht der im Druck begriffenen Märznummer des Journals (1894) beizulegen, in welchem bereits die zwei ersten Abhandlungen erschienen waren. Diese dritte Abhandlung bringt den einzig vollständigen Beweis, der bis jetzt geliefert wurde, dass Aconitin Acetylbenzoylaconin ist, und enthält die Resultate der Essigsäurebestimmungen. Unsere nahezu zwei Monate vorher in den Proceedings erschienene kurze Abhandlung bestätigt, dass wir mit diesen Ausführungen beschäftigt waren.

Zu gleicher Zeit schickten wir an die Deutsche chemische Gesellschaft eine Erklärung bezüglich unserer Ansprüche auf Priorität, welche in den Berichten vom 19. März 1894 (S. 664) erschien.

Hr. Freund (diese Berichte 27, 720) sucht in seiner ersten Erwiderung<sup>1)</sup> auf diese Erklärung das Nichtbeachten unserer kurzen Abhandlungen in den Proceedings dadurch zu rechtfertigen, dass die Bildung von Essigsäure bereits 1892 durch die Herren Ehrenberg und Purfürst bemerkt wurde und die Arbeit dieser Forscher die Grundlage seiner Untersuchungen bildete.

Die Herren Ehrenberg und Purfürst folgern ohne quantitativen Beweiss, dass Aconitin zuerst Benzoesäure verliert, Picraconitin bildend, ferner Picraconitin Methylalkohol verliert, Napellin bildend, und endlich Napellin mit Verlust von Essigsäure Aconin erzeugt. Die Herren Freund und Beck bekennen, dass gerade diese offenbar irrigen Beobachtungen und Schlüsse sie zu dem so sehr verschiedenen Resultat, dass Aconitin Acetylbenzoylaconin ist, geführt haben und dass es Essigsäure aber nicht Benzoesäure unter Bildung von »Picraconitin« verliert. Thatsächlich verwerfen sie jede Beobachtung und jeden Schluss, zu welchem die Herren Ehrenberg und Purfürst gekommen sind, mit Ausnahme der Vermuthung, dass die Essigsäure wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct des Aconitins ist; dass das sich so verhält, wurde zuerst von uns bewiesen und in unseren zwei kurzen Abhandlungen niedergelegt. Darauf beziehen sich die Herren Freund und Beck nicht, obwohl es mehr als einen Monat vorher veröffentlicht war.

Nach diesem klaren Bericht über den Sachverhalt können wir dreist unseren Anspruch auf Priorität gegen die Kritik des Hrn. Freund behaupten.

Die Herren Freund und Beck haben vorgeschlagen, die Aconitinformel, welche wir als  $C_{33}H_{45}NO_{12}$  angeben, in  $C_{34}H_{47}NO_{11}$  abzuändern, und Hr. Freund fühlt sich gekränkt, dass sein Vorschlag von

<sup>1)</sup> Hr. Freund erklärt, er habe jetzt erst erwidert (diese Berichte 28, S. 192), ein Hinweis auf seine Abhandlung in den Berichten vom 19. März 1894 wird seine Entschuldigung in Frage stellen.

uns nicht berücksichtigt wurde<sup>1)</sup>. Gegenwärtig wäre irgend welche Discussion über die genaue Formel des Aconitins zwecklos und die Frage muss eine offene bleiben, bis einfachere Derivate von Aconitin dargestellt und analysirt sind. Gleichzeitig wollen wir bemerken, dass die kürzlich durch uns ausgeführten Analysen von Aconitinderivaten keinen Grund zur Annahme der Formel geben, welche Hr. Freund zu früh beantragt hat; im Gegentheil bestimmen sie uns, derjenigen den Vorzug zu geben, welche wir schon längst vorgeschlagen haben (s. Proc. Chem. Soc. 18. Februar 1895; Journ. Chem. Soc. Mai 1895).

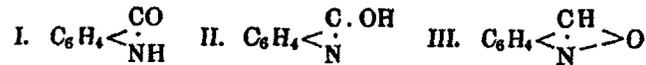
Die Herren Freund und Beck haben auch zu beweisen gesucht, dass die isomeren Formen von Aconitinaurichlorid, sowie von Aurichlorbenzaconin, von einem von uns und Hrn. H. A. D. Jowett (Trans. Chem. Soc. 1894) beschrieben, nicht bestehen, aber es zeigte sich (Proc. Chem. Soc. 18. Februar 1895) bei nochmaliger Untersuchung dieser Verbindungen, dass unsere ursprünglichen Beobachtungen richtig sind.

Research Laboratory, Pharmaceutical Society, London, 10. Mai 1895.

280. P. Friedlaender und W. Schreiber: Ueber einige Derivate des Anthranils.

[Mittheil. aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 7. Juni.)

Vor längerer Zeit beschrieb der Eine von uns zusammen mit R. Henriques<sup>2)</sup> ein Reductionsproduct des *o*-Nitrobenzaldehyds von der Zusammensetzung  $C_7H_5NO$ , dessen Constitution — namentlich in Folge des leichten Uebergangs der Verbindung in Anthranilsäure — durch die Formeln I und II



ihren einfachsten Ausdruck zu finden schien. Maassgebend für die Annahme der Formel I schien uns damals die Beobachtung, dass das Acetylderivat des Anthranils sich durch Wasseraufnahme leicht in Acetantranilsäure aufspalten lässt, mithin Acetyl an Stelle von Wasserstoff an Stickstoff gebunden enthalten muss. Auch die Bildung einer Anthranilcarbonsäure, welche P. Friedlaender und S. Wleügel<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Unsere neue Formel für Benzaconin,  $C_{21}H_{45}NO_{11}$ , ist nicht, wie Hr. Freund behauptet, allein auf die Analyse des Aurichlorderivats (dessen Existenz er, nebenbei erwähnt, bestreitet) begründet, sondern stützt sich hauptsächlich auf den Beweis, dass gerade ein Molekül Essigsäure die Bildung von Aconitin begleitet.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 2105.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 16, 2227.

aus Anthranil und Chlorkohlensäureäther erhielten und welcher die entsprechende Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{N} \end{matrix} \cdot \text{COOH}$  zugetheilt wurde, schien mit dieser Auffassung durchaus zu harmoniren. Die Verbindung erwies sich als verschieden von der merkwürdigen Anthroxancarbonsäure, dem Oxydationsproduct des Anthroxanaldehyds, welchen A. Schilling<sup>1)</sup> und S. Wleügel<sup>1)</sup> neben Anthranil unter den Zersetzungsproducten der *o*-Nitrophenyloxacrylsäure beobachteten, und für welche die Constitution  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \text{N} \end{matrix} > \text{O}$  sehr wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Nach neueren Beobachtungen wird man indessen den Argumenten, welche uns damals für die Aufstellung der Anthranilformel fast zwingend erschienen, keinen so grossen Werth mehr beilegen dürfen.

Anthranilcarbonsäure erwies sich nach den Untersuchungen von E. v. Meyer<sup>2)</sup>, Th. Bellmann<sup>3)</sup>, R. Dorsch<sup>4)</sup>, W. Panaotovic<sup>5)</sup> und G. Schmidt<sup>6)</sup> als zweifellos identisch mit der von H. Kolbe<sup>7)</sup> durch Oxydation von Isatin dargestellten Isatosäure. Dieselbe Verbindung erhielten ferner St. Niementowski und Br. Rosanski<sup>8)</sup> aus Anthranilsäure und Chlorameisensäureäther. Fasst man diese Beobachtungen zusammen, so ist in der That die von den letztgenannten Forschern für Isatosäure (Anthranilcarbonsäure) aufgestellte Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO}-\text{O} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix}$ , welche namentlich ihre Bildung aus Isatin verständlich macht, nicht unwahrscheinlich.

Auf die Constitution des Anthranils selbst scheint uns durch die schönen Untersuchungen von E. Bamberger über aromatische Hydroxylaminderivate ein neues Licht geworfen. Fasst man das Anthranil als das innere Anhydrid der Anthranilsäure auf, so bleibt der Mechanismus seiner Bildung aus *o*-Nitrobenzaldehyd schwer verständlich, da es nicht gelingt, die Verbindung durch Wasserabspaltung aus Anthranilsäure zu erhalten. Nimmt man dagegen an, dass *o*-Nitrobenzaldehyd bei der Einwirkung von Zinn und Eisessig zunächst in  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COH} \\ \text{NH} \cdot \text{OH} \end{matrix}$  übergeht, so ist es leicht begreiflich, dass sich hieraus durch Wasserabspaltung eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_7H_5NO$  bildet, nachdem E. Bamberger gezeigt hat, dass sich Phenylhydroxylamin mit Benzaldehyd in derselben Weise ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2222.      <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 30, 484.

<sup>3)</sup> ibid. 33, 18.      <sup>4)</sup> ibid. 33, 32.      <sup>5)</sup> ibid. 33, 57.

<sup>6)</sup> ibid. 36, 370.      <sup>7)</sup> ibid. 30, 467.

<sup>8)</sup> Diese Berichte 22, 1672.

einigt<sup>1)</sup>. Die Bildung eines Hydroxylaminderivates durch das genannte Reduktionsmittel ist nicht weiter auffallend, wenn dasselbe auch in anderen Fällen die Nitrogruppe meist in die Amidogruppe überführt, da es hier durch Anhydridbildung gewissermassen fixirt und geschützt wird. Uebrigens führen, wie wir schon früher fanden auch andere Reduktionsmittel, besonders glatt auch Zinkstaub allein, *o*-Nitrobenzaldehyd in Anthranil über.

Wir sind deshalb der Ansicht, dass das Anthranil nicht als das Anhydrid der Anthranilsäure, sondern des isomeren Phenylhydroxylaminaldehyds zu betrachten ist und halten die Formel III für die wahrscheinlichste, ohne übrigens angesichts der offenbar sehr labilen Lagerung der Atome grosses Gewicht darauf zu legen. Die Vorgänge, die zur Bildung von Anthranil führen, dürften übrigens auch für die Erklärung einiger bisher räthselhafter Synthesen der Indigoreihe von Wichtigkeit sein.

Die naheliegenden experimentellen Consequenzen aus Obigem zu ziehen haben wir unterlassen, weil E. Bamberger<sup>2)</sup> bereits die Untersuchung der isomeren Hydroxylaminaldehyde angekündigt hat und wir möchten hier nur noch berichtigend bemerken, dass Anthranil von Mineralsäuren nicht verharzt wird, wie früher angegeben, sondern in reinem Zustand dagegen eine auffällige Beständigkeit zeigt.

Die Bildung des Anthranils stand vereinzelt da, bis C. Liebermann und G. H. Grüne<sup>3)</sup> nachwiesen, dass auch die sog. Azopiänsäure von Printz — das Reduktionsproduct der Nitroopiänsäure — als Derivat des Anthranils aufzufassen sei. Wie wir im Folgenden zeigen, ist die Bildung von Anthranilen aus substituirten *o*-Nitrobenzaldehyden eine ganz allgemeine. Die in bekannter Weise dargestellten Verbindungen besitzen im Wesentlichen die Eigenschaften der Muttersubstanz.

Dichloranthranil, Cl : C : N : Cl = 1 : 2 : 3 : 4.

Als Ausgangsproduct diente Dichlorbenzaldehyd, den wir nach den Angaben von R. Gnehm (diese Berichte 17, 753) durch Nitriren mittels Salpeterschwefelsäure in Dichlor-*o*-nitrobenzaldehyd überführten. Die Reduction erfolgte wie für Anthranil mit Zinn und Eisessig, Isolirung und Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf, mit welchem die Verbindung auffallend leicht flüchtig ist. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, aus denen es in gelblich-weissen Nadelchen vom Schmp. 96—97° erhalten werden kann.

Analyse: Ber. Procente: Cl 37.76.  
Gef.       »       » 38.10.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1556.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 250.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 351, 2299.

Es löst sich in heissen verdünnten Mineralsäuren und krystallisirt beim Erkalten unverändert wieder aus. Von heisser verdünnter Natronlauge wird es beim Durchschütteln allmählich gelöst, doch ist die stattfindende Umwandlung zu Dichloranthranilsäure selbst bei Verarbeitung kleiner Portionen keine ganz glatte. Die Substanz geht mit rother Farbe in Lösung, aus der durch fractionirte Fällung mit verdünnter Salzsäure harzige Producte entfernt werden können. Die Säure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in dem sie leicht löslich ist, gereinigt und bildet feine weisse Nadelchen, die sich an der Luft leicht bräunen. Schmp. 152°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_2Cl_2NH_2COOH$ .

Procente: N 6.8.

Gef. » » 7.1.

#### *m*-Methoxyanthranil.

Wir fanden dass die Nitrirung von *m*-Methoxybenzaldehyd keine so heikle Operation ist, wie sie F. Rieche (diese Berichte 22, 2348) schildert.

Zweckmässig trägt man den Aldehyd (25 g) auf einmal in stark unter 0° abgekühlte Salpetersäure spec. Gew. 1.46 (5 Th.) ein und überlässt die Lösung bei + 10° eine Stunde sich selbst. Trennung der isomeren Nitroaldehyde durch Benzol. Das dem Nitromethoxybenzaldehyd vom Schmp. 102° entsprechende Anthranil erhielten wir als mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtiges Oel von angenehm aromatischem Geruch.

Quecksilberchlorid liefert eine schwer lösliche in weissen Büscheln krystallisirende Doppelverbindung vom Schmp. 185°, die durch Wasser partiell dissociirt wird und deshalb aus schwachen Sublimatlösungen umkrystallisirt werden muss.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3OCH_3CHNIO + HgCl_2$ .

Procente: Hg 47.6.

Gef. » » 49.7.

#### Methylenedioxyanthranil.

Als leicht zugängliches Derivat des *o*-Nitrobenzaldehyds untersuchten wir endlich auch das Nitropiperonal, Schmp. 95.5<sup>1)</sup>, auf sein Verhalten gegen Reductionsmittel und konnten dasselbe in der angegebenen Weise leicht in das zugehörige Anthranil überführen. Letzteres destillirt ziemlich schwierig mit Wasserdämpfen und wird aus dem Destillat durch Aussalzen, Ansäuern oder Zusatz von Sublimat isolirt. Es krystallisirt in feinen weissen, büschelförmig gruppirten Nadelchen vom Schmp. 110.5° und liefert mit Quecksilberchlorid eine in kaltem Wasser fast unlösliche, in heissem leicht lösliche Doppelverbindung vom Schmp. 238°.

<sup>1)</sup> R. Pittig und J. Remsen, Ann. d. Chem. 159, 134.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3(O_2CH_3)CNHO$ .

Procente: C 58.8, H 3.6, N 8.58.

Gef. » » 58.6, » 3.1, » 8.52.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3(O_2CH_3)CNHO + HgCl_2$ .

Ber. Procente: Hg 46.16.

Gef. » » 45.73.

Die Umwandlung in Methylendioxyanthranilsäure durch Erwärmen mit Natronlauge erfolgt wenig glatt. Die Säure bildet feine bräunliche Prismen (aus verdünntem Alkohol), schmilzt bei  $203^{\circ}$  und giebt ein schön krystallisirendes Kupfersalz.

### 281. P. Friedlaender: Ueber Nitrochinon.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 7. Juni.)

Vor Kurzem beschrieb ich zusammen mit M. Zeitlin<sup>1)</sup> die Zersetzung einiger substituirt Diazobenzolimide durch conc. Schwefelsäure, bei welcher unter Abspaltung von Stickstoff substituirte Amidophenole entstehen. Ich nahm an, dass bei dieser von P. Griess entdeckten Reaction intermediär Phenylhydroxylaminderivate entstünden, welche sich bei weiterer Einwirkung von Schwefelsäure zu Amidophenolen umlagern konnten, und studirte den Verlauf der Umsetzung bei einigen Substitutionsproducten in der Hoffnung, durch Variiren der Versuchsbedingungen Repräsentanten der damals noch unbekannteren Körperklasse zu erhalten.

Inzwischen ist diese Aufgabe durch die schönen Arbeiten von E. Bamberger und Wohl in sehr einfacher und eleganter Weise gelöst. Das Verhalten der Phenylhydroxylaminderivate gegen Säuren bestätigt meine Annahme über den Verlauf der Griess'schen Reaction; da indessen zu erwarten ist, dass die hierbei entstehenden Substanzen mit den Umlagerungsproducten der leichter zugänglichen Phenylhydroxylamine identisch sein werden, habe ich die Reaction nicht noch auf weitere Beispiele angewandt und möchte hier nur kurz auf eine Verbindung zurückkommen, die durch Zersetzen von *m*-Nitrodiazobenzolimid mit Schwefelsäure entsteht und für welche die Formel eines Nitroamidophenols von der Stellung  $NH_2 : NO_2 : OH = 1 : 3 : 4$  wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Bei sehr vorsichtiger Behandlung mit Oxydationsmitteln geht diese Verbindung in Nitrochinon über, zu dessen Darstellung man zweckmässig in folgender Weise verfährt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 192.

5 g der Verbindung werden in  $2\frac{1}{2}$  Ltr. Wasser gelöst und bis zum Verschwinden der rothen Farbe mit Schwefelsäure versetzt; hierauf giebt man eine Lösung von 2.5 g Kaliumbichromat zu und sorgt dafür, dass die Temperatur  $20-25^{\circ}$  nicht überschreitet. Nach kurzer Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit gelben, schillernden Kryställchen, welche möglichst rasch abfiltrirt und mit Wasser gewaschen werden. Wendet man vollständig reines Nitroamidophenol an und verarbeitet nur kleine Mengen auf einmal (0.5 g bis 1 g), so ist die Verbindung direct rein; andernfalls ist eine Reinigung durch Umkrystallisiren nur unter grossem Substanzverlust möglich, da beim Erwärmen mit Lösungsmitteln partielle Zersetzung erfolgt. Nach einer Analyse, die ich Hrn. N. Sokolowski verdanke, besitzt die Verbindung die Zusammensetzung des noch nicht beschriebenen Nitrochinons,  $C_8H_3NO_2O_2$ .

Analyse: Ber. Procente: C 47.05, H 1.96, N 9.15.  
Gef. » » 47.00, » 2.46, » 9.62.

Dasselbe löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, sehr wenig mit gelber Farbe in heissem, schwer in Aether, Ligroin und Benzol, leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform<sup>1)</sup>. Die Lösungen zersetzen sich in der Hitze unter Braunfärbung. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig; es färbt die Haut schwarz. Alkalien lösen mit braunvioletter Farbe.

Um die Substanz als Chinon zu charakterisiren, wurde sie mit etwas überschüssigem Anilin und Alkohol erwärmt. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten stahlblaue, büschelförmig gruppirte Nadelchen ab, die aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt werden können und bei  $260^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse (S) ergab die Zusammensetzung eines Dianilidonitrochinons.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{13}N_2O_4$ .  
Procente: C 64.48, H 3.88, N 12.54.  
Gef. » » 63.95, » 4.25, » 12.37.

Ich bemerke, dass es mir ebensowenig wie v. Richter gelang, nach den Angaben Étard's Nitrobenzol durch Einwirkung von Chromylchlorid in Nitrochinon überzuführen. Die Versuche wurden nach verschiedener Richtung variirt, Chromylchlorid zu heissem Nitrobenzol bei  $150-170^{\circ}$  zugegeben, beide Substanzen kalt gemischt und allmählich erhitzt etc. Der äussere Verlauf der Reaction entspricht der Étard'schen Beschreibung, es bildet sich ein brauner chromhaltiger Körper unter Entwicklung von Salzsäure. Nach dem Zersetzen mit Wasser konnten der Nitrobenzollösung durch Natronlauge jedoch nur minimale Mengen einer bräunlichen Verbindung entzogen

<sup>1)</sup> Aus Alkohol erhält man es durch schnelles Abkühlen der warmen Lösung in goldgelben Kryställchen, die sich bei ca.  $206^{\circ}$  zersetzen.

werden, deren Quantität selbst bei Verarbeitung mehrerer Portionen von je 200 g Nitrobenzol und 50 g  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  nicht einmal zur Schmelzpunktbestimmung ausreichte.

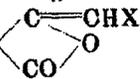
Das Étard'sche Nitrochinon dürfte aus der Literatur zu streichen sein.

282. Eduard Braun: Ueber  $\beta$ -*m*-Tolyl- $\alpha\gamma$ -diketohydrinden.

[Aus dem I. Berliner chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Unter Benutzung der von S. Gabriel und A. Neumann<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Methode zur Umlagerung von Phthalidderivaten

$\text{C}_6\text{H}_4$   in Abkömmlinge des  $\alpha\gamma$ -Diketohydrindens

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CHX}$  habe ich *m*-Xylalptalid<sup>2)</sup> mittels Natriummethylates in das isomere Tolyldiketohydrinden verwandelt.

Zu diesem Zweck werden 23 g *m*-Xylalptalid in Holzgeist suspendirt, mit einer methylalkoholischen Lösung von 3 g Natrium versetzt und etwa 1 Stunde lang am Rückflusskühler erwärmt. Beim Abdampfen der tiefrothen Lösung hinterbleibt das Natriumsalz der Diketoverbindung; es krystallisirt aus äusserst wenig Wasser in rothen Nadeln und ist in allen üblichen Lösungsmitteln überaus leicht löslich. Beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung mit Säuren verschwindet die rothe Farbe der Flüssigkeit, und es fällt das

*m*-Tolyldiketohydrinden,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CHC}_7\text{H}_7$ ,

aus, welches aus verdünntem Alkohol in weissen Blättern vom Schmelzpunkt 134—135° krystallisirt, sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in den sonstigen Lösungsmitteln löst und denselben eine gelbe bis rothe Färbung ertheilt. In Alkalien löst es sich mit rother Farbe und wird durch Säuren wieder gefällt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$ .

Procente: C 81.36, H 5.08.

Gef. » » 81.24, » 5.20.

Tolyldiketohydrindenmonohydrazon,  $\text{C}_6\text{H}_4$  ,

scheidet sich beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Diketons mit salzsaurem Phenylhydrazin als gelbe Krystallmasse ab, die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 951; s. auch F. Nathanson, ebend. 26, 2576.

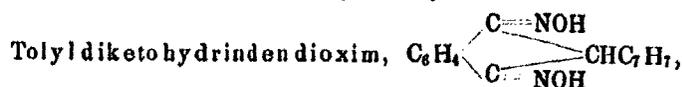
<sup>2)</sup> Heilmann, ebend. 23, 3157.

aus absolutem Alkohol oder Eisessig in langen, gelben Nadeln anschiesst. Schmelzp. 167—168°. Der Körper ist in Benzol und Toluol sehr leicht löslich. Vitriolöl nimmt ihn mit schmutzig-grüner Farbe auf.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{18}N_2O$ .

Procente: C 80.98, H 5.52, N 8.59.

Gef. » » 80.71, » 5.61, » 8.50.

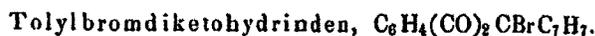


wird erhalten, wenn man 1.2 g Diketon mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 0.5 g Soda in wässrig-alkoholischer Lösung so lange erhitzt, bis die anfänglich rothe Lösung gelb geworden ist. Beim Erkalten scheiden sich weisse Krystalle ab, die aus Toluol umkrystallisirt bei 222° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen, sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, schwerer in Benzol, in Alkalien mit gelber Farbe lösen und aus letzterer Lösung auf Zusatz einer Säure wieder ausfallen:

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}N_2O_2$ .

Procente: N 10.52.

Gef. » » 10.50.

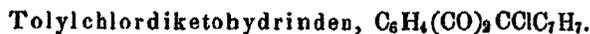


Zu der Lösung des Diketons in Chloroform wird die äquimoleculare Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, hinzugefügt. Nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur verschwindet die rothe Farbe des Broms unter Bromwasserstoffabgabe. Nach Beendigung der Reaction lässt man das Chloroform verdunsten. Die zurückbleibende gelbe, krystallinische Masse wird aus Alkohol in tafelförmigen farblosen Krystallen erhalten, die bei 88° schmelzen. Dieser Körper zeigt nicht mehr die sauren Eigenschaften des Tolyldiketohydrindens und tauscht (ebenso wie das folgende Chlorderivat) sein Halogen leicht aus, enthält also das Halogen am Fünfring, nicht an einem Benzolkern.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{11}O_2Br$ .

Procente: C 60.95, H 3.49, Br 25.40.

Gef. » » 60.80, » 3.60, » 25.39.



Zur Darstellung desselben leitet man Chlor in die Chloroformlösung des Diketons bis zur Entfärbung der Flüssigkeit und bis nicht mehr Salzsäure, sondern freies Chlor entweicht. Die nach dem Verdampfen des Chloroforms zurückbleibende, krystallinische Masse liefert aus Alkohol umkrystallisirt farblose, rhomboëdrische Tafeln vom Schmelzp. 92—93°.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{11}O_2Cl$ .

Procente: C 70.98, H 4.07, Cl 13.12.  
Gef. » » 70.68, » 4.11, » 12.95.

Tolyldiketohydrindenanilid,  $C_8H_4(CO)_2C(NHC_6H_5)C_7H_7$ .

Wird das Tolychlor- (oder -brom) -diketohydrinden mit Anilin im Ueberschuss kurze Zeit zum Sieden erhitzt, so geht es in Lösung. Nachdem das überschüssige Anilin mit Dampf abgeblasen ist, bleibt eine röthlich-braune Masse, die aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt und alsdann bei  $171^\circ$  schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{17}O_2N$ .

Procente: C 80.73, H 5.20, N 4.28.  
Gef. » » 80.66, » 5.33, » 4.23.

Tolybenzoyldiketohydrinden,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} C \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ .

Erhitzt man das Tolyldiketohydrinden mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid, so entsteht allmählich eine dunkelrothe Lösung; gleichzeitig entweicht Salzsäuregas. Beim Kochen der Flüssigkeit mit verdünnter Natronlauge scheiden sich Oeltropfen ab, die nach dem Erkalten zu einem rothen Harz erstarren und beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig gelbrothe Nadeln vom Schmelzpunkt  $112-113^\circ$  ergeben.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{16}O_3$ .

Procente: C 81.17, H 4.70.  
Gef. » » 80.97, » 4.86.

Auf gleichem Wege habe ich aus Nathanson's<sup>1)</sup> Phenyldiketohydrinden das

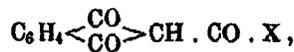
Phenylbenzoyldiketohydrinden,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} C \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ ,  
dargestellt. Es krystallisirt aus Benzol in kleinen, gelben Prismen vom Schmelzp.  $168^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{14}O_3$ .

Procente: C 80.98, H 4.30.  
Gef. » » 80.83, » 4.37.

Zur Charakterisirung der beiden letzten Körper als Triketoverbindungen versuchte ich die bezüglichen Trioxime zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg. Es fand eine Abspaltung des Benzoylrestes statt unter Bildung des Dioxims des entsprechenden Diketons oder Rückbildung des Diketons.

Triketone analoger Constitution, welche jedoch noch 1 H am Fünfring enthalten:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2576.

hat inzwischen Ernst Schwerin <sup>1)</sup> aus Phtalsäureester und Ketonen mittels Natriums resp. Natriumalkoholats bereitet.

Methyltolylidiketohydrinden,  $C_6H_4(CO)_2C(CH_3)C_7H_7$ .

Die methylalkoholische Lösung des Natriumtolylidiketohydrindens, mit überschüssigem Methyljodid erhitzt, liefert nach dem Erkalten gelblich-weiße Krystalle, die aus Methyl- oder absolutem Aethylalkohol umkrystallisirt in farblosen Tafeln erscheinen und dann bei 97° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{14}O_2$ .

Procente: C 81.60, H 5.60.

Gef. » » 81.30, » 5.57.

Ganz analog ist die Darstellung des

Aethyltolylidiketohydrindens,  $C_6H_4(CO)_2C(C_2H_5)C_7H_7$ .

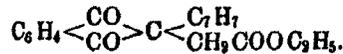
Es bildet fast farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 63—65° und ist in allen üblichen Lösungsmitteln sehr leicht, schwierig in Ligroin löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{18}O_2$ .

Procente: C 81.82, H 6.06.

Gef. » » 81.41, » 6.18.

Tolylidiketohydrindenessigsäureäthylester,



Die äthylalkoholische Lösung des Natriumtolylidiketohydrindens wird mit Monochloressigsäureäthylester im Einschlussrohr 2 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit bleibt eine ölige Masse zurück, die nach mehrtägigem Stehenlassen in der Winterkälte erstarrt. Aus Methylalkohol umkrystallisirt erhält man wasserhelle, quadratische Tafeln vom Schmp. 116—118°.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{18}O_4$ .

Procente: C 74.53, H 5.59.

Gef. » » 74.35, » 5.49.

Bitolylidiketohydrinden,  $C_6O_4(CO)_2C \cdot C_7H_7$   
 $C_6H_4(CO)_2C \cdot C_7H_7$

Zur Darstellung dieses Körpers leitet man salpetrige Säure in die alkoholische Lösung des Tolylidiketohydrindens ein. Die Flüssigkeit entfärbt sich allmählich, und es fällt ein weißer Niederschlag aus. Aus seiner Lösung absol. Alkohol schiessen kleine, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt zwischen 203° und 205° an.

Analyse: Ber. für  $C_{32}H_{22}O_4$ .

Procente: C 81.70, H 4.68.

Gef. » » 81.86, » 4.85.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 108.



Die alkoholische Lösung der Natriumverbindung des Phenyldiketohydridens wird mit Benzylchlorid eine Stunde erhitzt. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit und Umkrystallisiren der zurückbleibenden Masse aus Alkohol erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 105—106°.

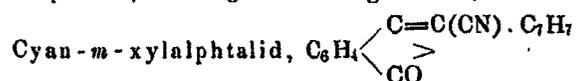
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_2$ .

Procente: C 84.89, H 4.82.

Gef. » » 84.61, » 5.23.

Wandte man statt des Natriumsalzes das Tolyldiketohydrinden selber an, so entstand beim Erhitzen mit Benzylchlorid eine zähflüssige Masse, die nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Das zu den vorangehend beschriebenen Versuchen benutzte *m*-Xylalphtalid ist von Heilmann<sup>1)</sup> durch Condensation *m*-Tolylessigsäure und Phtalsäureanhydrid bereitet worden. Ich habe versucht, bei der Condensation statt der Säure das zugehörige Nitril anzuwenden: dabei ergab sich, dass unter Austritt von Wasser eine dem Cyanbenzalphtalid<sup>2)</sup> homologe Verbindung entsteht, nämlich



Zur Bereitung desselben werden gleiche Gewichtsmenge *m*-Tolylacetonitril,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  und Phtalsäureanhydrid mit ca.  $\frac{1}{50}$  Theil Natriumacetat über freier Flamme vorsichtig erhitzt, wobei Wasserdampf entweicht. Aus der Lösung der gelben Schmelze in Alkohol scheiden sich beim Erkalten citronengelbe, sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmp. 144—145° ab, welche sich leicht in Toluol lösen und die erwartete Zusammensetzung besitzen:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ .

Procente: C 78.16, H 4.22.

Gef. » » 78.40, » 4.50.

Der Körper lässt sich im Gegensatz zum *m*-Xylalphtalid durch Natriummethylat nicht in eine Diketoverbindung umlagern und wird durch Kochen mit Kali resp. Digeriren mit Ammoniak im Einschluss-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3153. Aus dem *m*-Tolylacetonitril erhält man durch 2-stündige Digestion mit alkoholischem Schwefelammonium im Rohr bei 100°, Verdunsten der Lösung und Umkrystallisiren des dabei verbliebenen Oeles aus heissem Wasser das *m*-Tolythiacetamid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CSNH}_2$  in Nadeln vom Schmp. 69°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NS}$ .

Procente: S 19.39.

Gef. » » 19.61.

<sup>2)</sup> Gabriel, Diese Berichte 18, 1264.

rohr wenigstens theilweise unter Rückbildung des Nitrils und der Phtalsäure gespalten. Beim Eintragen in rauchende Salpetersäure und Ausfällen mit Wasser liefert er ein Dinitroproduct,  $C_{17}H_9N(NO_2)_2O_3$ , welches aus Benzol in gelblichen Krystallen vom Schmp. 187—188° anschiesst und sich sehr schwer in Alkohol und Ligroin, besser in Chloroform und Essigester löst.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_9N_3O_6$ .

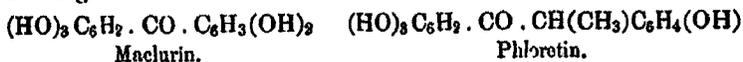
Procente: Pt 11.97.  
Gef. " " 11.80.

288. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Constitution des Maclurins und Phloretins.

(Eingegangen am 6. Juni.)

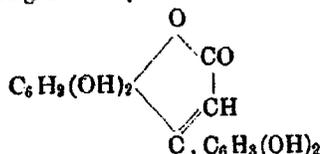
In einer kurzen Mittheilung<sup>1)</sup> über das Maclurin und Phloretin sprachen wir im vorigen Jahre die Ansicht aus, dass diese beiden Körper eher als Ketonderivate, als, wie das bis dahin von der Mehrzahl der Chemiker geschah, als gemischte Aether aufzufassen seien.

Weil diese beiden Körper beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron uns Condensationsproducte lieferten, ähnlich denen, die man aus gewissen Oxyketonen erhält, glaubten wir ihnen die folgenden Formeln zuschreiben zu müssen:



Nach unserer Veröffentlichung erschienen nun zwei Arbeiten, die eine von König und v. Kostanecki<sup>2)</sup> über das Maclurin und die andere von H. Abbot Michael<sup>3)</sup> über das Phloretin, die, wie man sehen wird, direct und indirect unsere frühere Annahme bestätigen.

v. Kostanecki, der von einem ähnlichen Gesichtspunkt wie wir ausging, erhielt aus dem Maclurin mit Hilfe der Schotten'schen Methode ein Pentabenzoylderivat und trug so dazu noch mehr bei, die Ketonformel zu bestätigen. Aus seinen Resultaten und den unsrigen geht somit hervor, dass das Maclurin als (2.4.6; 3'4')-Pentaoxybenzophenon aufzufassen ist. Das von uns im vorigen Jahre beschriebene Condensationsproduct wäre demnach die Tetraacetylverbindung des entsprechenden Tetraoxyphenyleumarins



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1627.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1994 u. 2000.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 2686.

das wir damals in freiem Zustande nicht völlig rein erhalten konnten. Das Maclurin erscheint uns interessant, weil es als Grundverbindung gewisser in der Cotorinde vorkommender Körper oder Verbindungen, die sich aus letzteren erhalten lassen, aufzufassen ist. — Wie man sieht, stehen die folgenden »Cotofine« in sehr naher Verwandtschaft zum Maclurin.

Name	Formel	Schmelzp.
Maclurin	$C_6H_3(OH)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$	
Cotogenin	$C_6H_3(OCH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$	217°
	$C_6H_3(OCH_3)_2(OH) \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)(OH)$	154 — 154.5°
	$C_6H_3(OCH_3)(OH) \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)(OH)$	150 — 151°
	$C_6H_3(OCH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)(OH)$	180°
	$C_6H_3(OCH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$	157°
	$C_6H_3(OCH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)$	162°
Protocotoïn	$C_6H_3(OCH_3)_2(OH) \cdot CO \cdot C_6H_3(OC_2H_5)$	141 — 142°
Oxyleucotin	$C_6H_3(OCH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OC_2H_5)$	134 — 135°

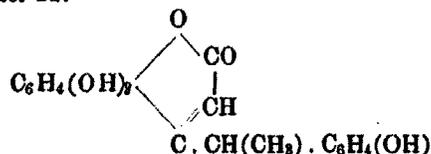
Schon vor 3 Jahren<sup>1)</sup> sahen wir diese Beziehung zwischen dem Maclurin und einigen »Cotoïnen« voraus und freuen uns, dass unsere damalige Annahme durch den Versuch jetzt vollständig bestätigt wurde.

Ueber das Phloretin erschien, wie wir schon erwähnten, nach unserer letzten Mittheilung eine Arbeit von H. Abbot Michael, in der ein bei 94° schmelzendes Acetylderivat beschrieben ist, das indessen nur drei Acetylgruppen enthalten soll. Diese Thatsache, auch wenn sie wahr wäre, würde nicht genügen, um die von A. Michael angenommene Formel » $C_6H_3(OH)_2O \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4(OH)$ « wahrscheinlich zu machen. Zum Glück ist uns indessen jede Discussion hierüber erspart, denn die in Rede stehende Verbindung enthält nicht drei Acetylgruppen, sondern ist vielmehr Tetraacetylphloretin.

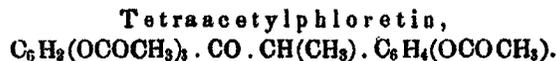
Kocht man Phloretin mit Essigsäureanhydrid, oder auch, wendet man, wie dies H. Abbot Michael thut, kleine Mengen von essigsaurem Natron oder andere Condensationsmittel an, so erhält man nicht das von uns beschriebene, bei 173° schmelzende Product, sondern eine bei 94° schmelzende Verbindung. Eine analoge Beobachtung, die wir bestätigen können, machte jüngst O. Hesse beim Cotoïn. Auch das Cotoïn liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid allein nur die Diacetylverbindung, ohne dass auch nur Spuren des Condensationsproductes, des Bioxymethylacetylphenylcumarins, das sich hingegen gleichzeitig mit der Diacetylverbindung bei Anwendung von überschüssigem essigsaurem Natron bildet, sich vorfinden.

<sup>1)</sup> Gazzetta chimica 1892, 22, [1] 490.

Das Phloretin verhält sich also wie das Cotoïn und seine Constitution entspricht demnach der oben angegebenen Formel. Dem von uns im vorigen Jahre beschriebenen Cumarinderivat kommt demnach folgende Formel zu:



und die Triacetylverbindung des letzteren bildet sich aus dem Tetraacetylphloretin durch Abspaltung eines Moleküls Wasser.



Diese Verbindung erhielten wir, als wir 10 g Phloretin mit 50 g Essigsäureanhydrid während 3 Stunden in einem Kölbchen am Rückflusskühler kochten. Nach Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids blieb eine weiche Masse zurück, die nach vorhergehender Behandlung mit Wasser schliesslich aus Alkohol mehrere Male umkrystallisiert wurde. So erhielten wir in guter Ausbeute schliesslich farblose, bei 94° schmelzende Prismen. Den in den ersten alkoholischen Mutterlaugen in geringer Menge enthaltenen dick-ölgigen Rückstand haben wir nicht weiter untersucht.

Schon die Analysen der krystallinen Verbindung lassen eher auf ein Tetraacetat als auf eine Triacetylverbindung schliessen, obwohl natürlich die procentische Zusammensetzung der beiden Körper keine sonderlich verschiedene ist.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_9$	Procente: C 62.44,	H 4.97.
» » $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8$	» » 63.00,	» 5.00.
Gef. »	» 62.14, 62.47,	» 4.92, 5.13.

Um diese Frage endgiltig zu entscheiden, suchten wir zunächst die in der Verbindung enthaltene Menge von Essigsäure nach der Herzig'schen Methode<sup>1)</sup> zu bestimmen; da dieselbe uns indessen nicht genaue Zahlen lieferte, bestimmten wir, wie dies Liebermann<sup>2)</sup> zuerst beim Acetylquercitin ausführte, mit Hilfe von Schwefelsäure die Menge von Phloretin in der in Rede stehenden Acetylverbindung.

Die Acetylbestimmung nach der Herzig'schen Methode lieferte uns folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$	Procente: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 38.91.
» » $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$	» » 32.25.
Gef. »	» 36.45, 35.98.

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 5, 90.

<sup>2)</sup> Da das Phloretin nicht ganz unlöslich ist in der sauren Flüssigkeit, so wurde auch der gelöst gebliebenen Menge Rechnung getragen.

Obwohl diese Zahlen nun wenig genau sind, beweisen sie doch schon zur Genüge, dass die in Rede stehende Verbindung mehr als drei Acetylgruppen enthält; dass dieselbe indessen zweifelsohne als Tetraacetylverbindung anzusprechen ist, ergab sich bei der Bestimmung der Phloretinmenge nach der erwähnten Liebermann'schen Methode <sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für	$C_{15}H_{10}O_5(C_2H_3O)_4$	Procente:	Phloretin	61.99.
» »	$C_{15}H_{11}O_5(C_2H_3O)_3$	»	»	68.50.
Gef.	»	»	»	62.50, 61.49.

#### Einwirkung von Jodmethyl auf Phloretin.

Das Verhalten der Derivate des Phloroglucins zu Alkoholjodüren erinnert bekanntlich sehr an das des Phloroglucins selbst: nur sehr schwer gelingt es, die entsprechenden gemischten Aether zu erhalten, statt dessen bilden sich vorwiegend verschiedene Verbindungen, in denen die Alkoholradicale Wasserstoff im Benzolkern ersetzen. So geschieht es beim Cotoin <sup>2)</sup> und so auch in unserem Fall beim Phloretin.

18 g Phloretin, eingetragen in eine Lösung von 15 g Kalihydrat in 90 ccm Methylalkohol, wurden mit 50 g Jodmethyl in einem mit Rückflusskühler verbundenen und durch eine Quecksilbersäule abgesperrten Kölbchen zusammengebracht. Die Reaction, die schon langsam in der Kälte sich vollzieht, wird durch schliessliches gelindes Erhitzen im Wasserbad ganz zu Ende geführt. Nach Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt ein harziger Rückstand, der sich fast vollständig in wässriger Kalilauge löst. Der sehr geringe unlösliche Antheil lässt sich leicht durch Lösen in Aether entfernen. Die Hauptmenge fällt beim Ansäuern der wässrigen Lösung in Gestalt einer braunen Harzmasse heraus. Letztere löst sich leicht in heissem Alkohol und aus der kalten braunen Lösung scheidet sich bei genügender Concentration eine krystallinische Verbindung ab, die nach mehrmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gelb gefärbte, bei 152° schmelzende Blättchen darstellt.

Analyse: Ber. für	$C_{18}H_{20}O_5$	
Procente:	C 68.36,	H 6.33.
Gef.	» 67.95, 68.21,	» 6.33, 6.40.

Die neue Verbindung, ein Trimethylphloretin, enthält keine Oxymethylgruppe; die Constitution derselben ist daher folgende:



In der alkoholischen Lösung, aus der sich die oben erwähnten Krystalle des Trimethylphloretins ausscheiden, sind natürlich noch andere Körper enthalten, wir verzichteten jedoch, dieselben zu isoliren,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1682.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 416.

behandelten vielmehr das ganze Product von Neuem mit Jodmethyl. Zu dem Zweck wurde der Alkohol entfernt und auf den Rückstand von Neuem, wie oben beschrieben, Jodmethyl einwirken gelassen.

Man erhält so wieder einen kleinen, in Alkali unlöslichen Antheil, der sich durch Aether entfernen lässt. Die lösliche Hauptmenge wird angesäuert und dann ausgeäthert. Der so erhaltene Aetherrückstand stellt eine dick-flüßige Flüssigkeit dar, die jedoch nach längerem Verweilen über Schwefelsäure fest wird. Aus Petroleumäther lässt er sich gut umkrystallisiren und erhält man so gelbgefärbte Blättchen, die ihrerseits nochmals einige Male aus Alkohol krystallisirt, die gelbe Farbe bewahren und bei  $58^{\circ}$  schmelzen. Diese Verbindung stellt den Methyläther des oben erwähnten Körpers dar und besitzt somit die Zusammensetzung  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_6$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_6$ .

Procente: C 69.09, H 6.66.

Gef. " " 69.25. " 6.97.

Sie enthält eine Methoxylgruppe, die sich mittels der bekannten Zaisel'schen Methode nachweisen lässt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4(\text{OCH}_3)$ .

Procente:  $\text{OCH}_3$  9.39.

Gef. " " 9.37.

und ihre Constitution wird demnach die folgende sein:



Mit Jodwasserstoffsäure behandelt, liefert sie wieder den oben erwähnten, bei  $152^{\circ}$  schmelzenden Körper.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6$ .

Procente: C 68.36, H 6.33.

Gef. " " 68.08, " 6.52.

Der oben erwähnte, in Alkalien unlösliche Antheil des ursprünglichen Reactionsproducts stellt nach dem Entfernen des Aethers eine braune dicke Flüssigkeit dar, die nach längerem Stehen zum Theil fest wird. Durch öfteres Krystallisiren des in Alkohol unlöslichen Antheils aus Petroläther erhält man leicht weisse Nadelchen, die jedoch, schon nach dem Schmelzpunkt  $115-125^{\circ}$  zu urtheilen, keine einheitliche Verbindung vorstellen. Die geringe Menge gestattete uns leider nicht, den Körper völlig zu reinigen; die trotzdem ausgeführte Methoxylbestimmung (gefunden 28.11 pCt.  $\text{OCH}_3$ ) erweist indessen einen hohen Methoxylgehalt.

Unsere Versuche, weitere Mengen dieses Körpers durch ein öfter fortgesetztes Methylieren der bei  $58^{\circ}$  schmelzenden Verbindung zu erhalten, waren leider vergebens. Die erwähnte Verbindung bleibt zum grössten Theil unverändert, und der bei der weiteren Methylierung sich bildende, in Alkali unlösliche Antheil stellt eine zwischen  $110-200^{\circ}$

siedende Flüssigkeit dar, ein Gemisch verschiedener Körper, die wir nicht weiter untersucht haben.

Die Methylierung des Phloretins ist also zum grössten Theil wenigstens, sobald sich einmal das bei 58° schmelzende Product gebildet hat, beendet.

Bologna, im April 1895.

284. N. Menschutkin: Zur Chemie des Stickstoffs: über die Bildungsgeschwindigkeiten der Amine und der Alkylammoniumsalze.

(Eingegangen am 7. Juni).

Mit der Untersuchung der Bildungsgeschwindigkeiten der Amine begeben sich mich auf einen in letzter Zeit viel betretenen Boden. Noch im letzten Jahre, dem Vorbilde Ostwald's<sup>1)</sup> nach, hat Brødig<sup>2)</sup> die Affinitätsgrössen der Basen durch die Bestimmung ihrer Leitfähigkeit in wässrigen Lösungen festgestellt. Ihm ist Walker<sup>3)</sup> auf demselben Wege vorangegangen. Auch hat der vorzeitig dahingegangene E. Lellmann<sup>4)</sup> dieselbe Frage durch Bestimmung des Theilungsverhältnisses einer Säure zwischen zwei um dieselbe concurrirenden Basen zu beantworten gesucht. Ich zögere nicht auch meine diesbezüglichen Untersuchungen zu veröffentlichen, da dieselben mit einer von den vorigen gänzlich verschiedenen Methode unter Ausschluss von Wasser ausgeführt sind und Resultate ergaben, die sich nicht immer, vielleicht eben durch die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen verursacht, mit denen meiner Vorgänger decken und neue Seiten in der uns interessirenden Frage erblicken lassen.

Um die Bildungsgeschwindigkeiten der Amine erforschen zu können, war es erforderlich, eine solche Bildungsweise dieser Verbindungen zu wählen, bei der man die Bildung sämtlicher Formen erwarten konnte. Eigentlich war keine Wahl zu treffen, da nur die Methode von A. W. v. Hofmann — die Einwirkung der Halogenalkyle auf Ammoniak und Amine — sämtliche Verbindungen darzustellen erlaubt. Ich muss auf die ausführliche Abhandlung verweisen, um zu zeigen, in welcher Weise es gelungen ist, in vielen Fällen diese Reaction so zu zergliedern, dass dieselbe zur Bildung einzelner Amine führte.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. (2) 33, 352.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 289.    <sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 319.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 260, 262.

Alle Versuche sind mit den Bromalkylen ausgeführt, welche in Quantitäten von 1 Mol. auf 2 Mol. Amin genommen und in Gegenwart von 15 Vol. Benzol auf 1 Vol. der Mischung der reagirenden Substanzen bei 100° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt wurden. Nach erfolgtem Erwärmen, um den Gang der Reaction verfolgen zu können, wurden die Röhren in einer mit etwas Wasser gefüllten Flasche zertrümmert und die Bestimmung des gebildeten bromwasserstoffsauren Salzes durch Titiren mit Silberlösung nach Mohr ausgeführt.

Die Einwirkung der Bromalkyle auf Amine geht unter oben angegebenen Bedingungen entsprechend dem Gesetze der activen Massen vor sich und ist durch die bekannte Gleichung für dimoleculare Reactionen wiedergegeben:

$$\frac{dx}{dt} = (A - x)(B - x)c$$

Da in unseren Versuchen  $A = 2B$  ist, so haben wir

$$c = \log \frac{A - \frac{x}{2}}{A - x} \cdot \frac{1}{t}$$

Die weiter unten gegebenen Constanten sind mit  $10^6$  multiplicirt, nicht um damit die Genauigkeit der Versuche anzugeben, die lange nicht dieses Verhältniss erreicht, sondern um den Vergleich der Constanten mit einander zu erleichtern und weil, des grossen Intervalls zwischen den Bildungsgeschwindigkeiten der Amine wegen, wir Einheiten mit zehn Tausenden zu vergleichen haben werden.

Es lag im Plane der Untersuchung nicht nur die früher von mir bei der Bildung anderer Kohlenstoffverbindungen (Ester, Amide, Anilide) beobachteten Regelmässigkeiten, den Einfluss der Structur der Kohlenstoffketten und deren Zahl betreffend, wiederum zu prüfen, sondern auch die Bedingungen des Uebergangs des dreiatomigen Stickstoffatoms in das fünfatomige zu erforschen, wie dieses bei der Vereinigung der Haloidalkyle mit den Aminen der Fall ist.

Dem Gesagten entsprechend, zerfällt die Erforschung der Bildungsgeschwindigkeit der Amine in folgende zwei Abtheilungen: 1. über den Einfluss der Anzahl der Ketten auf die Geschwindigkeit der Bildung der Amine; 2. über den Einfluss der chemischen Structur der Ketten auf die Fähigkeit der Amine, sich mit den Halogenalkylen zu vereinigen.

Nur die erste dieser Abhandlungen ist so weit fortgeschritten, dass ich deren allgemeine Resultate hier darlegen kann. Für alle zahlreichen Einzelheiten betreffend die Manipulationen, die Zergliederung der Hofmann'schen Reaction in ihre einzelnen Phasen, der Bildung einzelner Amine mit bestimmter Kettenzahl entsprechend, sowie die Controlle des Reactionsanges, verweise ich auf die ausführliche Abhandlung, die in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinen wird.

Folgende Tabellen enthalten die Zusammenstellung der Constanten der Bildungsgeschwindigkeit verschiedener Amine. Jede Tabelle stellt die Geschwindigkeitsconstanten der angegebenen Reactionen für ein und dasselbe Bromalkyl dar, die nach der Grösse der Constanten geordnet sind.

I.		II.	
$(\text{CH}_3)_2 \text{NH} + \text{CH}_3 \text{Br} = 59954$		$(\text{CH}_3)_3 \text{N} + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 34268$	
$(\text{CH}_3)_3 \text{N} + \text{CH}_3 \text{Br} = 47437$		$(\text{CH}_3)_2 \text{NH} + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 30833$	
$(\text{CH}_3) \text{NH}_2 + \text{CH}_3 \text{Br} = 31910$		$(\text{CH}_3) \text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 8302$	
$(\text{C}_2\text{H}_5) \text{NH}_2 + \text{CH}_3 \text{Br} = 19377$		$(\text{C}_2\text{H}_5) \text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 3807$	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{NH} + \text{CH}_3 \text{Br} = 16886$		$(\text{C}_2\text{H}_7) \text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 3783$	
$(\text{C}_2\text{H}_7) \text{NH}_2 + \text{CH}_3 \text{Br} = 15215$		$(\text{C}_2\text{H}_7)_2 \text{NH} + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 2910$	
$(\text{C}_2\text{H}_7)_2 \text{NH} + \text{CH}_3 \text{Br} = 10264$		$\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 1380$	
$\text{NH}_3 + \text{CH}_3 \text{Br} = 5471$		$(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{N} + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 757$	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{N} + \text{CH}_3 \text{Br} = 5380$			
III.		IV.	
$(\text{CH}_3)_2 \text{NH} + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 1534$		$(\text{C}_2\text{H}_5) \text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_7 \text{Br} = 65$	
$(\text{CH}_3)_3 \text{N} + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 1053$		$(\text{C}_2\text{H}_7) \text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_7 \text{Br} = 60$	
$(\text{CH}_3) \text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 490$		$\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_7 \text{Br} = 44$	
$(\text{C}_2\text{H}_5) \text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 214$		$(\text{C}_2\text{H}_7)_2 \text{NH} + \text{C}_2\text{H}_7 \text{Br} = 21$	
$(\text{C}_2\text{H}_7) \text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 184$		$(\text{C}_2\text{H}_7)_3 \text{N} + \text{C}_2\text{H}_7 \text{Br} = 0.5$	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{NH} + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 182$			
$\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 124$			
$(\text{C}_2\text{H}_7)_2 \text{NH} + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 101$			
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{N} + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 30$			

Wie aus der Tabelle ersichtlich, variirt bei der Einwirkung der Bromalkyle auf die Amine die Geschwindigkeit in weiten Grenzen. Von den Bromalkylen, die untersucht waren, geben Bromäthyl und Bromallyl die grössten Geschwindigkeiten, wohingegen Brommethyl und Brompropyl mit kleinen Geschwindigkeiten einwirken. Was die Amine anbetrifft, so finden wir die Methylamine an den ersten Stellen, sodann fallen die Geschwindigkeiten sehr schnell. Mit den grössten Bildungsgeschwindigkeiten begabt sind Dimethyl- und Trimethylamin, die organischen Basen par excellence. Ammoniak ist nur seiner Zusammensetzung nach der Typus der Amine; es nimmt in den Tabellen einen der bescheidensten Plätze, zwischen Dipropyl- und Triäthylamin, also unter den mittelstarken oder gar schwachen Basen, ein.

Ungeachtet der Verschiedenheiten in den chemischen Eigenschaften der für die Untersuchung gewählten Bromalkyle, ungeachtet der Verschiedenheit der bei der Bildung der Amine stattfindenden Reactionen, ungeachtet der enormen Verschiedenheiten in den Geschwindigkeiten, mit welchen die Bildung der Amine verläuft — in jeder Tabelle, nach der Grösse der Bildungsgeschwindigkeit geordnet, zeigen die Amine eine und dieselbe Reihenfolge. Für die

äussersten Glieder der Reihen, für die mit den grössten oder kleinsten Bildungsgeschwindigkeiten begabten Amine, ist, eben aus diesen Gründen, die Bestimmung der Reihenfolge der Amine unschwer. Wir wollen, bei den schwierigeren Fällen, bei den mit mittleren Geschwindigkeiten sich bildenden Aminen etwas verweilen, auch in diesen Fällen geben die Tabellen eine und dieselbe Antwort. So erscheinen die Bildungsgeschwindigkeiten von z. B. Diäthylamin und Propylamin nahe gleich in allen Tabellen, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

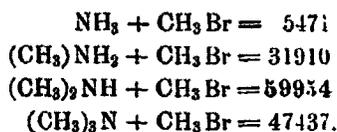
	bei d. Einwirkung von CH <sub>3</sub> Br	bei d. Einwirkung von C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	bei d. Einwirkung von C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	16886	3807	182
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	15215	3783	184

Die Identität der mit verschiedenen Bromalkylen erzielten Resultate zeigt, dass die gewählte experimentelle Methode, die Regelmässigkeiten der Bildungsgeschwindigkeiten der Amine zu erforschen, eine sichere ist.

Nach dieser Begründung der Methode wollen wir zur Betrachtung der für diesen Theil der Untersuchung bestimmten Frage — über den Einfluss der Zahl der Kohlenstoffketten auf die Verbindungsfähigkeit der Amine mit den Bromalkylen — schreiten.

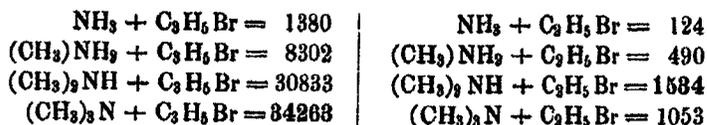
Den Ergebnissen oben gegebener Tabellen zufolge lassen sich die Amine betreffs des Einflusses der Ketten auf ihre Bildungsgeschwindigkeit in folgende drei Typen einteilen.

Erster Typus. Die Merkmale dieses Typus sind die folgenden: das Minimum der Geschwindigkeit entspricht der Bildung des primären Amins, das Maximum der Bildung des tertiären Amins oder dem Alkylammoniumsalz. Die Methylamine sind die besten Repräsentanten dieses Typus, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

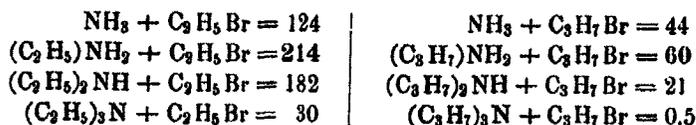


Die maximalen Bildungsgeschwindigkeiten sind in dieser wie in den folgenden Tabellen fett gedruckt. Die charakteristische Vertheilung der Bildungsgeschwindigkeiten der Methylamine hat erlaubt, sehr präcis die einzelnen Reactionen durchzuführen unter ausschliesslicher Bildung einzelner verschieden substituirt Methylamine.

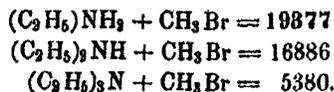
Zu dem ersten Typus gehören ausser den Methylaminen noch die gemischten methylhaltigen Amine, die durch Einwirkung verschiedener Bromalkyle auf die Methylamine entstehen. Als Beispiele geben wir die Bildungsgeschwindigkeiten der Allylmethylamine und der Aethylmethylamine.



Zweiter Typus. Das Maximum der Geschwindigkeit fällt auf die Bildung des secundären Amins. Beispiele: Aethyl- und Propylamine

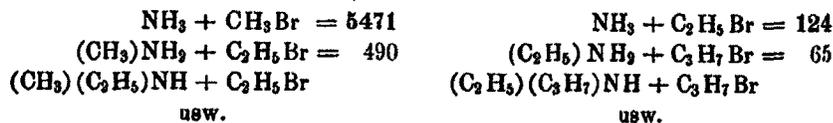


Von den gemischten Aminen gehören zu diesem Typus alle diejenigen, die durch Einwirkung von Bromalkylen, Methylbromid nicht ausgenommen, auf die Amine des zweiten Typus entstehen. Beispiel: Methyläthylamine



Zu dem zweiten Typus gehören die meisten Amine. Die secundären Amine, die sich mit der grössten Geschwindigkeit bilden, sind in mancher Hinsicht z. B. durch grössere Krystallisationsfähigkeit der Salze u. d. m. ausgezeichnet.

Dritter Typus. Das Maximum der Geschwindigkeit ist schon bei der Bildung des primären Amins erreicht; die Geschwindigkeit fällt sodann und erreicht das Minimum bei der Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen. Bei den ungemischten Aminen habe ich keine solche Reihe untersuchen können; Reihen der Amine, die sich als solche documentiren, werden weiter unten angeführt. Die gemischten Amine geben viele Reihen diesem Typus angehörend: dieselben entstehen, wenn bei der Bildung des primären Amins ein Bromür zur Wirkung kam, welches mehr Geschwindigkeit entwickelt, als dasjenige oder diejenigen, die bei der Bildung höher substituierter Amine Theil nehmen. Beispiele:

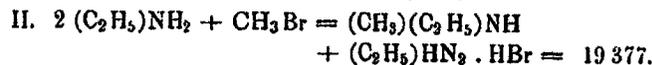
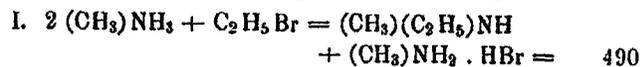


Die theoretische Begründung dieser empirisch aus den Versuchsergebnissen gefolgerten Typen der Amine geben wir etwas weiter und wollen zunächst einige Folgerungen aus den aufgestellten Sätzen ziehen: 1. über den Einfluss der Metamerie auf die Bildungsgeschwindigkeit der Amine; 2. über die Bildungsgeschwindigkeit eines und desselben gemischten Amins bei verschiedener Reihenfolge in dem Eintritt der Ketten.

Metamerie der Amine. Wenn wir, nach dem oben Gesagten, die Frage über den Einfluss der Metamerie der Amine speciell berühren, so zollen wir einen Tribut der Vergangenheit. Da die verschiedenen Typen der Amine eine vollkommen verschiedene Vertheilung der Geschwindigkeit uns zeigen, wenn also der Eintritt der Ketten, je nach ihrer Zusammensetzung und Structur die Geschwindigkeit bald erniedrigt, bald erhöht, so können die Fragen nach dem Einfluss der Metamerie nur innerhalb eines und desselben Typus der Amine aufgestellt werden. In diesem Falle geben aber die oben aufgestellten Merkmale der Typen einen allgemeinen Ausdruck für die Geschwindigkeitsänderungen im Zusammenhange mit der Anzahl der Ketten. Amine, verschiedenen Typen angehörig, in Bezug auf den Einfluss der Metamerie prüfen zu wollen, ist unstatthaft und führt zu einander widersprechenden Schlüssen, welche in der einschlägigen Literatur auch zu finden sind.

Verschiedene Reihenfolge im Eintritt der Ketten. Bei der Bildung der gemischten Amine kann man die Ketten in verschiedener Reihenfolge einführen; es fragt sich, welchen Einfluss dieses Moment auf die Bildungsgeschwindigkeit des Amins ausübt. Sind die angewandten Bromalkyle in ihrer Wirkung auf die Amine verschieden, so bekommt man für die Bildung eines und desselben Systems stark divergirende Geschwindigkeiten.

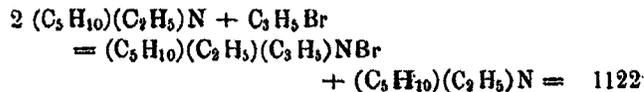
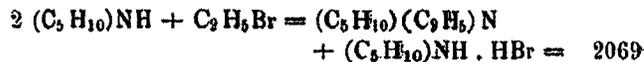
Am einfachsten gestaltet sich die Frage bei den secundären Aminen, welche nur durch zwei Reaktionsgleichungen sich bilden können. So z. B. erfolgt die Bildung des Aethylmethylamins nach folgenden Gleichungen und mit folgenden Geschwindigkeitsconstanten:



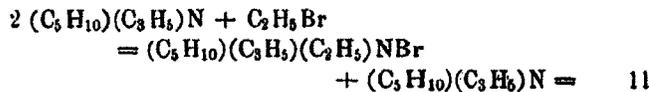
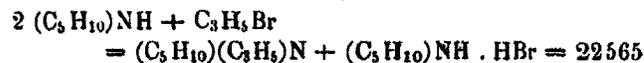
Die zweite Reaktionsgleichung zeigt einen enormen Ueberschuss an Geschwindigkeit gegen die erste Gleichung, indessen für präparative Zwecke ist die langsame Reaction vorzuziehen, da wegen vortheilhafterer Vertheilung der Basen die gewünschte Base in grösserer Menge entsteht.

Am complicirtesten finden wir die nämliche Frage bei der Bildung gemischter quaternärer Ammoniumverbindungen, die durch mehrere Reactionscyclen gebildet werden können, wobei wiederum manchmal sehr starke Verschiedenheiten in der Bildungsgeschwindigkeit zu beobachten sind. Die Bildung einer solchen quaternären Ammoniumverbindung, nämlich des Piperidinäthylallylbromürs,  $(\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NBr}$ , habe ich bei folgenden zwei Reactionscyclen untersucht.

Erster Cyclus:



Zweiter Cyclus.



Im zweiten Cyclus sehen wir die gewünschte Verbindung mit sehr viel grösserer Geschwindigkeit sich bilden als im ersten.

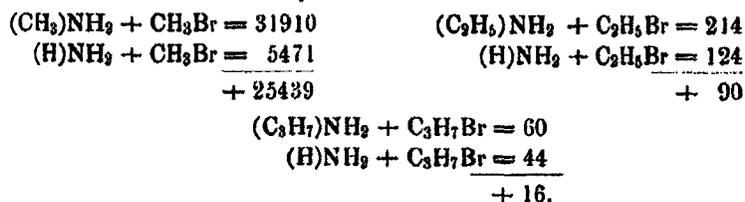
Die Frage, ob die auf verschiedenen Wegen erhaltenen gemischten Ammoniumverbindungen identisch sind oder nicht, ist mehrmals geprüft worden. Nachdem A. W. v. Hofmann die Identität der verschieden dargestellten Körper  $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2 \text{H}_5)\text{NJ}$  dargethan hat, ist es für die Verbindung  $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_7 \text{H}_7)\text{NJ}$  zwischen Ladenburg und V. Meyer eine Streitfrage geworden.

In der letzten Zeit haben Le Bel einerseits, Schryver und Collie andererseits Verschiedenheiten zwischen den Chlorplatinaten einiger gemischten Ammoniumverbindungen bemerkt. Um zu prüfen, ob nicht diese Verschiedenheiten auf die mit ungleichen Geschwindigkeiten sich vollziehenden Reactionen zurückzuführen sind, obgleich dieses unwahrscheinlich ist, habe ich den Versuch mit den oben erhaltenen Piperidinverbindungen ausgeführt. Die durch die beiden Cyclen erhaltene Verbindung wurde in das Chlorplatinat  $2 [(\text{C}_5 \text{H}_{10})(\text{C}_3 \text{H}_5)(\text{C}_2 \text{H}_5)\text{NCl}] + \text{PtCl}_4$  übergeführt. Beide Präparate erwiesen sich in der Zusammensetzung, Krystallform und Löslichkeit in Wasser vollkommen identisch.

Wir gehen jetzt dazu über, die oben empirisch ermittelten Regelmässigkeiten, die Bildungsgeschwindigkeit der Amine betreffend, durch theoretische Betrachtungen zu bekräftigen.

Wie oben gezeigt wurde, entwickelt Ammoniak bei der Vereinigung mit den Alkylbromüren nur mittelgrosse oder sogar kleine Geschwindigkeiten im Vergleich mit den anderen Aminen, die bei derselben Reaction grössere oder kleinere Geschwindigkeiten als Ammoniak zeigen können. Folglich üben die Kohlenstoffketten beim Eintritt statt der Wasserstoffatome in das Ammoniak eine verschiedene Wirkung aus, einige Ketten können die Geschwindigkeit der Vereinigung mit den Bromüren steigern, oder dieselbe wenig verändern,

oder herabdrücken. Wenn wir die Einwirkung verschiedener Bromüre auf Ammoniak und auf die primären Amine vergleichen, so können wir den Einfluss der Substitution des Wasserstoffs des Ammoniaks durch verschiedene Ketten prüfen.



Die Substitution des ersten Wasserstoffatoms des Ammoniaks durch Methyl hat eine enorme Steigerung der Geschwindigkeit = 25 439 zur Folge; die Kette  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$  übt bei der natürlichen Substitution fast keine Wirkung aus. Kohlenstoffreiche oder durch gewisse Strukturverhältnisse ausgezeichnete Ketten können beim Eintritt die Geschwindigkeit der Verbindung der Amine mit den Bromalkylen verzögern. Ein solches Verhalten der Ketten hat zur Folge, dass die Bildungsgeschwindigkeit der Amine in der Weise sich gestalten muss, dass sie oben gefundenen empirischen Regelmässigkeiten entspricht.

1. Hat die in das Ammoniak eingeführte Kohlenstoffkette die Fähigkeit des Stickstoffatoms, sich mit den Bromüren zu vereinigen, vergrössert, so wird durch Einführung solcher Ketten die Verbindungsfähigkeit immer grösser und das Maximum der Geschwindigkeit muss auf die Bildung des tertiären Amins fallen, bei der Substitution aller drei Wasserstoffatome des Ammoniaks. Die Vergrösserung der Bildungsgeschwindigkeit mit der Anzahl der Ketten entspricht dem oben aufgestellten ersten Typus der Amine.

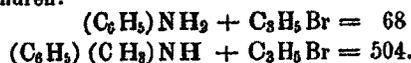
2. Ist der Einfluss der Kette auf die Vergrösserung der Geschwindigkeit gering, so ist ihre Wirkung bei der Substitution des zweiten Wasserstoffatoms des Ammoniaks schon erschöpft; ein unbedeutendes Maximum wird man bei der Bildung der secundären Amine sehen. Es ist der zweite Typus der Amine.

3. Wird von der eintretenden Kette die Geschwindigkeit der Vereinigung des Stickstoffatoms mit den Bromalkylen herabgedrückt, so ist das Maximum der Geschwindigkeit bei der Bildung des primären Amins und das Minimum bei der Bildung der Alkylammoniumverbindung zu suchen. Das sind die Merkmale des dritten Typus der Amine. Bei den diesem Typus angehörenden Aminen werden wir selten alle die Formen der Amine entwickelt finden. Je stärker die Kette die Bildungsgeschwindigkeit der Amine verringert, desto eher tritt ein Verschwinden der complexeren Formen der Amine ein; zunächst verschwinden die Ammoniumverbindungen, sodann die tertiären,

endlich die secundären Amine. Etwas länger bleibt die Fähigkeit schwacher Basen, sich mit den Säuren zu verbinden und nur in dieser Form die Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs zu geben; es kann aber auch diese Eigenschaft abgehen und es giebt Amine, die mit so stark deprimirend wirkenden Ketten versehen sind, dass sie sogar Salze zu bilden nicht im Stande sind. Anilin ist eine schwache Base, Diphenylamin giebt nur wenige Salze, Triphenylamin ist mit den Säuren nicht verbunden und Tetraphenylammoniumverbindungen existiren nicht.

Solche die Bildungsgeschwindigkeit der Amine stark deprimirende Ketten sind, betreffs ihrer Wirkung, den sauerstoffhaltigen Ketten, wie sie uns z. B. die Säureamide zeigen, zu vergleichen. Acetamid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , ist kaum im Stande, Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs zu geben.

Den schwach basischen Aminen oder Säureamiden kann die Fähigkeit, Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs einzugehen, wiedergegeben werden durch Einführung der geschwindigkeitserregenden Ketten, wie z. B. Methyl u. dergl. m. Die Einführung des Methyls in Anilin verzehnfacht die Geschwindigkeit der Vereinigung desselben mit den Bromüren:



Bei dem weiteren Eintritt des Methyls in Anilin finden wir wieder die Ammoniumverbindungen, wie z. B.  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ , vor. Durch Einführung des Piperidinrestes in das Acetamid bekommt man Acetylpiperidin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{C}_5\text{H}_{10}$ , welches verhältnissmässig stabile Salze giebt. Wir bemerken hierzu, dass Piperidin, wie wir im zweiten Theile dieser Arbeit sehen werden (s. übrigens S. 1404), eine der stärksten Basen ist. Im hiesigen Laboratorium werden Amide, wie z. B. Dimethylacetamid, auf ihre Fähigkeit, Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffes zu geben, studirt.

Hiermit ist nochmals betont, dass die Fähigkeit des Stickstoffatoms, in Verbindungen des fünfatomigen Typus einzugehen, im engsten Zusammenhange steht mit der Natur der mit dem Stickstoffatom verbundenen Elemente oder Ketten. Dieser Satz wird bei der Betrachtung der Metamorphosen der Stickstoffverbindungen, wo man einen Uebergang des dreiwertigen Stickstoffs in den fünfatomigen annimmt, öfters beeinträchtigt, da die Möglichkeit eines solchen Uebergangs nicht immer als evident angesehen werden kann, event. erst nachgewiesen werden muss.

Der Chemiker hat es in der Gewalt, durch zielbewusst gewählte Ketten, die er mit dem Stickstoffatom zusammenkettet, die Fähigkeit dieses Atoms, fünfatomige Verbindungen zu geben, zu vernichten und die schlummernde aber potentiell vorhandene Fähigkeit wieder ins

Leben zu rufen. Bei dem Stickstoff, so auch bei den anderen mehratomigen Elementen, ist es unschwer, die Frage nach der actuellen Werthigkeit zu lösen, jedoch schwierig, die Anzahl der potentiell vorhandenen Werthigkeitseinheiten, die maximale Werthigkeit zu erkennen. Da die letztere von der Natur der auf einander reagirenden Elemente abhängt, so giebt die vorliegende Untersuchung die Andeutung der Möglichkeit, sich der Lösung dieser Frage zu nähern. Die Lösung besteht in dem Auffinden für die mehratomigen Elemente solcher Verbindungen, wie es die Methylammoniumverbindungen für Stickstoff sind, in welchen die im Elemente potentiell vorhandene Fähigkeit, Verbindungen einzugehen, ihren vollsten Ausdruck gefunden hat.

Petersburg, im Mai 1895.

285. P. Jannasch und H. Kammerer: Ueber quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsperoxyd.

[XII. Mittheilung].

(Eingegangen am 11. Juni.)

*Die Trennung des Mangans von Silber und des Wismuths von Kobalt.*

1. Trennung von Mangan und Silber.

Hinsichtlich der Einzelheiten in der Ausführung der nachfolgenden Analysen verweisen wir hier besonders auf die diesbezüglichen Mittheilungen IX—XI<sup>1)</sup>, welche alles Erforderliche inclusive der Literaturnachweise enthalten.

Zur Trennung von Mangan und Silber gaben wir 0.7—0.8 g Silbernitrat und die gleiche Menge Manganammoniumsulfat in ein Bechergläschen zusammen mit 10 ccm conc. Salpetersäure und ebenso viel Wasser. Die erhaltene Lösung giesst man sodann in ein Gemisch von 20 ccm Wasser, 50 Wasserstoffsperoxyd + 40 conc. Ammoniak und erwärmt das Ganze bedeckt auf dem Wasserbade 10—12 Minuten lang, worauf der sich rasch absetzende Niederschlag von Manganhyperoxyhydrat filtrirt wird. Man wäscht den Niederschlag zuvörderst mit einem Gemisch von 8 Volumentheilen Wasser, 17 Wasserstoffsperoxyd + 17 starkem Ammoniak und am Ende mit heissem Wasser sorgfältigst aus, verascht und glüht schliesslich vor dem Gebläse bis zum constanten Gewicht. Das alles Silber enthaltende Filtrat erhitzt man auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 420; 28, 994 u. Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 302.

Ammoniakgeruches, säuert dann mit conc. Salpetersäure an und fällt das Silber wie üblich als Chlorsilber.

I. Analyse:  $0.8490 \text{ Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0.7268 \text{ g AgNO}_3$   
gaben =  $0.1650 \text{ g Mn}_2\text{O}_3 = 0.15346 \text{ Mn O} = 18.08 \text{ pCt.}$  (Theorie = 18.13 pCt.)  
und  $0.6110 \text{ AgCl} = 0.4599 \text{ g Ag} = 63.23 \text{ pCt.}$  (Theorie = 63.50 pCt.).

II. Analyse:  $- 0.8730 \text{ Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0.8158 \text{ g AgNO}_3$   
gaben =  $0.1699 \text{ Mn}_2\text{O}_3 = 0.15802 \text{ Mn O} = 18.10 \text{ pCt.}$  (Theorie = 18.13 pCt.)  
und  $0.6876 \text{ AgCl} = 0.5176 \text{ g Ag} = 63.45 \text{ pCt.}$  (Theorie = 63.50 pCt.).

Die Trennung von Mangan und Silber mit Wasserstoffsperoxyd geht äusserst leicht und glatt von Statten. Es genügt die einmalige Fällung des Mangans vollkommen, da sich das auf Silberspuren untersuchte Manganoxydoxydul als absolut frei davon herausstellte. So kommt man in dem gegebenen Falle ebenso schnell und sicher zum Ziele, als wenn man zuerst das Silber mit Salzsäure und hinterher das Mangan mit Wasserstoffsperoxyd fällt. Allein bei complicirteren Gemischen, z. B. einer Legirung von Silber, Wismuth, Mangan und Nickel, wird das neue Verfahren entschieden einer Erstauffällung des Silbers u. s. f. vorzuziehen sein. Ueber die weitere Ausdehnung der Wasserstoffsperoxydmethode auf derartige schwierigere Metallscheidungen wollen wir bei einer späteren Gelegenheit berichten.

## 2. Trennung von Wismuth und Kobalt.

Als Ausgangsmaterial verwandten wir Kobaltammonsulfat und reines metallisches Wismuth. Ca 0.5 g Kobaltsalz und 0.35 g Wismuth werden in einem Tiegel mit 10 ccm concentrirter Salpetersäure und 10 ccm Wasser auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. In einer zweiten grossen Porzellanschale hält man sich ein Gemisch von 20 ccm Wasser, 50 Wasserstoffsperoxyd + 50 conc. Ammoniak bereit und giesst in dieses hinein die Metalllösung, nachdem man ihr zuvor nochmals 10 ccm concentrirte Salpetersäure zugesetzt hat. Nach dem Absetzen filtrirt man den noch Spuren von Kobalt einschliessenden Wismuthniederschlag ab und wäscht ihn zunächst mit einem Gemisch von Wasserstoffsperoxyd-Ammoniak (cf. oben), dann mit verdünntem Ammoniak (1:2) und zuletzt mit heissem Wasser gründlich aus. Ist dieses geschehen, so löst man die Fällung unmittelbar auf dem Filter mit heisser verdünnter Salpetersäure (1:3) auf u. s. w., merkt sich die hierzu verbrauchte Menge und giebt zu der erhaltenen Wismuthlösung soviel concentrirte Salpetersäure hinzu, dass sich wiederum 20 ccm davon in der Flüssigkeit befinden. Nun fällt man das Wismuth zum zweiten Male genau wie früher und wäscht den Niederschlag ebenfalls wie das erste Mal aus, trocknet ihn bei  $90^\circ$ , verascht und wägt als Wismuthoxyd im Platintiegel (cf. a. a. O.).

Das alles Kobalt enthaltende Filtrat trocknet man auf dem Wasserbade völlig ein und erhitzt darauf kräftig in einem grossen

Nickelluftbade, bis alle Ammonsalze vertrieben sind. Das restirende Kobaltsalz wird jetzt mit wenig heissem Wasser, dem man einige Tropfen Salzsäure und etwas Wasserstoffsperoxyd zugesetzt hat, aufgenommen, nöthigenfalls filtrirt, auf höchstens 100 cem Flüssigkeit verdünnt und endlich in der Kochhitze mit einem ganz geringen Ueberschuss von reinem Natron unter gleichzeitigem Zusatz von etwas Brom gefällt. Den erhaltenen Niederschlag wäscht man gut aus, trocknet, verascht (Filter gesondert) und wägt als Kobaltoxydoxydul. Auch kann man das Kobalt direct aus der ursprünglichen ammoniakalischen Lösung mit Schwefelammonium niedergeschlagen. Diese Fällung muss man längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmen, bis sie sich vollständig absetzt, worauf man filtrirt und mit heissem ammoniumsulfidhaltigem Wasser auswäscht. Durch Anwendung eines erwärmten verdünnten Königswassers unter abwechselndem Zusatz von Wasserstoffsperoxyd gelingt es leicht, das Sulfür behufs Ausfällung des Kobalts mit Natron und Brom wieder in Lösung zu bringen.

I. Analyse.  $0.3028 \text{ g Bi} + 0.6010 \text{ Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.9038 \text{ g}$   
angewandte Substanz gaben  $= 0.3374 \text{ g Bi}_2\text{O}_3 = 0.3026 \text{ g Bi} = 33.48 \text{ pCt.}$   
(Theorie  $= 33.50 \text{ pCt.}$ ) und  $0.1220 \text{ Co}_3\text{O}_4 = 0.1139 \text{ CoO}$  (berechnet  $= 0.1137 \text{ g}$ )  
 $= 12.60 \text{ pCt.}$  (Theorie  $= 12.58 \text{ pCt.}$ )

II. Analyse.  $0.3193 \text{ Bi} + 0.5330 \text{ Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.8523 \text{ g}$   
angewandte Substanz gaben  $= 0.3550 \text{ g Bi}_2\text{O}_3 = 0.3184 \text{ g Bi} = 37.36 \text{ pCt.}$   
(Theorie  $= 37.46 \text{ pCt.}$ ) und  $0.1084 \text{ g Co}_3\text{O}_4 = 0.1012 \text{ g CoO}$  (ber.  $= 0.1009 \text{ g}$ )  
 $= 11.87 \text{ pCt.}$  (Theorie  $= 11.84 \text{ pCt.}$ )

296. P. Jannasch und H. Kammerer:  
Ueber die quantitative Analyse des Bleiglanzes.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Für die Analyse des Bleiglanzes hat der Eine von uns schon früher mehrere Methoden vorgeschlagen. Als besonders einfach wurde hervorgehoben einmal die Fällung der natronalkalischen Lösung des zu Bleisulfat oxydirten Sulfids durch directen Zusatz von Brom, ferner die Fällung einer ammoniakalischen Ammonacetatlösung desselben durch Wasserstoffsperoxyd und schliesslich als am schnellsten zum Ziele führend die Zersetzung des Minerals im Bromstrome<sup>1)</sup>. Die Fällung des Bleis in kalialkalischer Lösung durch Brom ist später auch von L. Medicus<sup>2)</sup> angewandt worden und zwar unter Zuleitung des Halogens in Dampfform.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 45, 103.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2490.

0.70—0.75 g fein gepulverten Bleiglanz befeuchtet man in einer Porzellanschale mit verdünnter Salpetersäure, lässt einige Minuten kalt stehen und fügt jetzt 10 ccm conc. Salpetersäure hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade und dampft entsprechend ein. Man giebt nun von Neuem Salpetersäure und Wasser zu nebat 10—15 Tropfen Brom und erwärmt unter öfterem Umrühren so lange, bis aller Schwefel vollständig zu Schwefelsäure oxydirt ist.

Zur sicheren Zerstörung von nebensächlich gebildetem Bromat dampft man die entstandene Salzmasse drei Mal für sich mit conc. Salpetersäure zur Staubtrockne ein. Ist dieses geschehen, so kocht man den Trockenrückstand mit 60 ccm Wasser und 20 ccm conc. Salzsäure in der bedeckten Schale kurze Zeit auf, wodurch alles Bleisulfat leicht in Lösung geht. Die zurückbleibende Gangart filtrirt man sofort ab (hohes Becherglas hierzu nehmen), wäscht Filter und Trichterrohr tüchtig mit kochendem Wasser aus, verascht und wägt.

Zur Fällung des Bleies erhitzt man zunächst das Filtrat auf freier Flamme zum Kochen, bis wieder vollständige Lösung eingetreten ist und giesst diese sofort in ein bereit gehaltenes Gemisch von 25 ccm Wasser, 50 ccm Wasserstoffsperoxyd und 50 ccm conc. Ammoniak. Das Blei fällt so als ein schön gelbrother, z. Th. krystallinischer Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung bei Gelegenheit ermittelt werden soll. Man lässt nun die Fällung bedeckt unter zeitweiligem Umrühren mehrere Stunden stehen, filtrirt alsdann ab, wäscht sorgfältig mit kaltem Wasser aus, trocknet und wägt das Blei als Bleioxyd im Platintiegel (vgl. a. a. O.).

Zur Bestimmung der Schwefelsäure dampft man zunächst das Filtrat des Bleiniederschlages auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches ein, giebt dann 5 ccm conc. Salzsäure und ebenso viel Alkohol hinzu und erhitzt einige Zeit ruhig weiter, um bestimmte Mengen von gebildeter Ueberschwefelsäure zu regeneriren, resp. etwa noch vorhandenes Wasserstoffsperoxyd sicher zu zerstören. Man fällt jetzt erst die Schwefelsäure mit der berechneten Menge Baryumchloridlösung. Unterlässt man diese Vorsichtsmaassregel, so erhält man in Folge der Löslichkeit des Baryumperulfats viel zu niedrige Resultate.

Analyse: 0.7134 g Bleiglanz gaben = 0.0061 g Gangart = 0.86 pCt.; 0.6582 g PbO = 0.6110 g Pb = 85.65 pCt. Pb und 0.6797 g BaSO<sub>4</sub> = 0.0934 g S. = 13.09 pCt.; in Summa = 99.60 pCt. Die Theorie verlangt 86.58 pCt. Pb und 13.42 pCt. S.

Obige Art, den Bleiglanz zu analysiren, gestaltet sich noch einfacher, als die bereits eingangs erwähnten Bestimmungsmethoden. auf nassem Wege.

Geringe Verunreinigungen eines Bleiglanzes mit Kupfer, Nickel, Zink oder Arsen befinden sich bei der Wasserstoffsperoxydmethode im ammoniakalischen Filtrat und können hier nach der Abscheidung der Schwefelsäure durch Baryumchlorid für sich bestimmt werden.

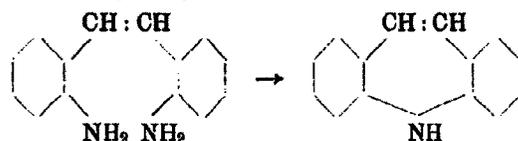
Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, Juni 1895.

287. Johannes Thiele und Otto Dimroth: Indol aus *o*-Diamidostilben.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Aehnlich wie aus *o*-Diamidodiphenyl beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck sich Carbazol unter Abspaltung von Ammoniak bildet<sup>1)</sup> könnte man erwarten, dass *o*-Diamidostilben unter geeigneten Umständen einen siebengliedrigen Ring liefern wird:



Aehnliche Siebenringe sind ja auch schon vereinzelt dargestellt worden.

Das Experiment ergab ein sehr unerwartetes Resultat. Mit wässriger Salzsäure im Rohr liefert das *o*-Diamidostilben nur unerquickliche Producte, erhitzt man dagegen gleiche Moleküle der Base und ihres Chlorhydrates in trockenem Zustand, so wird bei ca. 170° Anilin abgespalten unter Bildung von Indol:

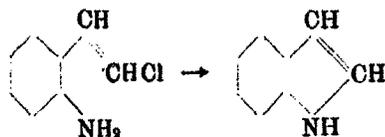


Die Reaction geht sowohl mit dem von Bischoff<sup>2)</sup> beschriebenen *trans*-*o*-Diamidostilben als auch mit dem bisher unbekanntem *cis*-Derivat von statten. So gewaltsam diese wohl ohne Analogie dastehende Reaction auch erscheint, so geht sie unter geeigneten Umständen doch vollkommen quantitativ vor sich, und dürfte unter den zahlreichen Bildungsweisen des Indols, welche alle sehr geringe Ausbeuten geben, als Darstellungsmethode sicher den Vorzug verdienen.

<sup>1)</sup> Täuber, diese Berichte 24, 200.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2072.

Die dabei auch aus dem *trans*-*o*-Diamidostilben so glatt stattfindende Ablösung des einen Benzolrestes wird um so auffallender, wenn man die Indolsynthese aus *o*-Amidochlorstyrol damit vergleicht,



zu deren Ausführung Lipp<sup>1)</sup> mit Natriumäthylat auf 160—170° erhitzen musste.

#### Darstellung der beiden *o*-Diamidostilbene.

Das *o*-Dinitrostilben wurde nach Bischoff<sup>2)</sup> aus *o*-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Kali dargestellt. Als Nebenproduct entstehen dabei der mit Dampf destillirbare *o*-Nitrobenzyläthyläther, über den später berichtet werden soll, und eine harzige, nicht näher untersuchte Masse.

Bischoff's Verfahren, die beiden Stereoformen des Dinitrostilbens zu trennen, ist mühsam und mit Verlusten verbunden. Sehr geeignet hat sich Krystallisation aus Epichlorhydrin erwiesen. Hierin ist das in weitaus überwiegender Menge entstehende höher schmelzende, nach Bischoff *trans*-Dinitrostilben in der Hitze leicht, in der Kälte sehr schwer löslich, und schon durch einmalige Krystallisation rein vom Schmelzpunkt 191—192° zu erhalten, der sich beim Umkrystallisiren aus beliebigen Lösungsmitteln nicht ändert. Bischoff giebt 196° an. Aus der Mutterlauge wird das Epichlorhydrin abdestillirt, der Rückstand in heissem Essigester aufgenommen. Durch Zufügen eines Krystalls reinen *trans*-Dinitrostilbens lässt es sich leicht erreichen, dass dieses auskrystallisirt, während die Lösung für das andere Isomere übersättigt bleibt. Beginnt die Krystallisation des letzteren, so wird rasch abgegossen. Die Lösung erstarrt dann zu einem Krystallbrei von *cis*-Dinitrostilben, welches constant bei 126° schmilzt.

Die Reduction des *trans*-Dinitrostilbens mit Zinn und Salzsäure giebt nach Bischoff nur 50 pCt. der Theorie an Diamidostilben. Weit besser ist folgendes Verfahren: 120 g Zinnchlorür werden mit 250 ccm Eisessig übergossen und durch Sättigen mit Chlorwasserstoffgas in Lösung gebracht<sup>3)</sup>. Man giesst von geringen ungelösten Antheilen ab, trägt 15 g fein gepulvertes *trans*-Dinitrostilben ein, lässt über Nacht stehen und erwärmt zum Schluss eine Stunde

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1067.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2072.

<sup>3)</sup> Zinnchlorür löst sich auch in anderen organischen Flüssigkeiten, wie z. B. Aether, wenn man mit Salzsäure sättigt. Derartige Lösungen eignen sich vorzüglich zu energischen Reductionen.

lang auf dem Wasserbade. Das ausgeschiedene gelbgrüne Zinndoppelsalz wird abfiltrirt, mit Eisessig gewaschen, in heissem Wasser gelöst und heiss mit Natronlauge übersättigt. Das ausfallende Diamidostilben wird aus Benzol umkrystallisirt. Ausbeute 86 pCt. der Theorie. Schmelzpunkt constant bei 168°, während Bischoff 176° angiebt.

Das in Wasser ziemlich schwer, in Salzsäure fast nicht lösliche Chlorhydrat enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welche bei 100° fortgehen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  11.28, Cl 22.25.

Gef. » » 11.67, » 21.94.

Schmelzpunkt des entwässerten Salzes ca. 267° unter Entwicklung von Indolgeruch, nachdem es schon bei 260° erweicht ist.

Das cis-Diamidostilben ist von Bischoff nicht dargestellt worden. Nach dem eben geschilderten Verfahren aus cis-o-Dinitrostilben erhalten, bildet es rothe Nadelchen, deren Farbe vielleicht grösstentheils von einer geringen Verunreinigung herrührt. Aus Wasser krystallisirt, schmilzt es bei 123°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_2$ .

Procente: N 13.33.

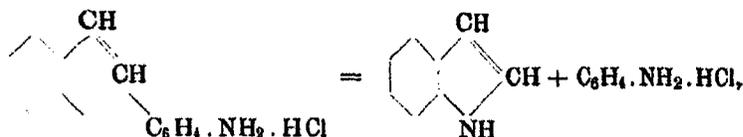
Gef. » » 13.05.

Das Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 230° wurde als grauweisses Pulver durch Fällen der ätherischen Lösung der Base mit Chlorwasserstoffgas erhalten.

#### Darstellung von Indol.

Werden Base und Chlorhydrat des allein in grösseren Mengen zugänglichen trans-Diamidostilbens in molecularen Mengen gemischt und im Oelbad auf 170—180° erhitzt, so schmilzt die Masse zu einem braunen, stark nach Indol riechenden Oel. Durch Dampfdestillation der schwach angesäuerten Mischung lässt sich dieses in reinem Zustand isoliren; im Rückstand ist Anilin nachweisbar. Doch ist die Ausbeute schlecht in Folge der Einwirkung des Anilinchlorhydrats auf das säureempfindliche Indol. Lässt man dagegen die Reaction im Vacuum vor sich gehen, so dass das Indol sofort aus der Reactionsmasse abdestillirt, so sind die Ausbeuten bei Anwendung reiner Materialien quantitativ.

Ein Gemisch gleicher Moleküle des trans-Diamidostilbens und seines entwässerten Bichlorhydrates wird in einer Retorte im Paraffinbade im Vacuum erhitzt. Bei 170° verschwindet die gelbe Farbe des freien Diamidostilbens, indem sich ein Monochlorhydrat bildet, die Mischung wird weiss, siutert ohne zu schmelzen etwas zusammen, zugleich geht Indol mit Anilin gemischt als farbloses Oel über. Nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden, während deren die Temperatur auf 185° gesteigert wird, ist die Reaction beendet. Da im Vacuum das zuerst entstandene salzsaure Anilin,



sich mit dem noch vorhandenen Diamidostilbenmonochlorhydrat in Anilin und Bichlorhydrat umsetzt, so bleibt die ursprünglich angewandte Menge Bichlorhydrat in der Retorte zurück und zwar vollkommen rein, ohne jede Spur eines Nebenproductes, während der als freie Base angewandte Antheil sich ganz glatt in Indol und Anilin zerlegte. Das Destillat wird mit verdünnter Salzsäure versetzt und die mit Kochsalz gesättigte Lösung mit Dampf destillirt, wobei das Indol rasch in grossen Blättern vom Schmelzpunkt  $52^{\circ}$  übergeht, welche alle charakteristischen Indolreactionen zeigen. Ausbeute 96 pCt. der Theorie, ungerechnet den Antheil, welcher sich dem überdestillirten Wasser mit Aether entziehen lässt. Im Destillationsrückstand ist das Anilin leicht nachweisbar.

Die Mischung von Diamidostilben und salzsaurem Salz braucht nicht molecular zu sein. Da ja sämtliches Chlorhydrat zurückbleibt, genügt eine geringe Quantität desselben zur Ueberführung grösserer Mengen Base in die Reactionsproducte. Die praktische Ausführung jedoch leidet an dem Uebelstand, dass die Masse dann schmilzt und das Indol durch die innigere Berührung mit dem Salz zum Theil verharzt wird.

Das cis-Diamidostilben liefert ebenfalls reichlich Indol, doch konnte wegen Materialmangel die Reaction nicht quantitativ verfolgt werden.

Wir beabsichtigen, die eben beschriebene Reaction auch auf analoge Verbindungen auszudehnen.

288. Carl Friedheim und Paul Michaelis: Ueber die Trennung des Arsens von anderen Elementen mittels Methylalkohol und Chlorwasserstoffsäure<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Die von Schneider<sup>2)</sup> und fast gleichzeitig von Fyfe<sup>3)</sup> vorgeschlagene, vielfach geprüfte und abgeänderte<sup>4)</sup> Methode, das Arsen von anderen Körpern mittels Chlorwasserstoffsäure oder Natriumchlorid und Schwefelsäure als flüchtiges Trichlorid zu scheiden, ist

<sup>1)</sup> Vergl. Paul Michaelis, Dissertation, Berlin 1894.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 85, 433. <sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 55, 103.

<sup>4)</sup> z. B. van Kerkhoff, Journ. f. prakt. Chem. 56, 395; Penny und Wallace, Journ. f. prakt. Chem. 58, 498.

von E. Fischer<sup>1)</sup> dadurch zu einer viel brauchbareren und allgemeiner anwendbaren umgestaltet worden, dass die Destillation unter gewissen Bedingungen nach Zusatz von Ferrochlorid und Chlorwasserstoffsäure bewirkt wird. Hufschmidt<sup>2)</sup>, sowie Classen und Ludwig<sup>3)</sup> beschleunigten dann durch Einleiten gasförmiger Chlorwasserstoffsäure ausserordentlich das Austreiben des Arsens.

Wird diese Methode zur Trennung des Arsens von anderen, aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen angewendet, so bietet die Gegenwart des Ferrichlorids höchstens den Nachtheil dar, dass sich der Fällung der Sulfide Schwefel beimengt, sind dagegen Nickel, Kobalt und andere Elemente der Ammoniumsulfidgruppe zugegen, so wird deren Bestimmung in derselben Probe sehr erschwert, die des Eisens sogar unmöglich.

Auch bei der Trennung des Arsens von Wolfram, Vanadin und Molybdän, mit denen zusammen es sich in zahlreichen sog. complexen Verbindungen findet, würde die besprochene Methode so gut wie unanwendbar sein: Wolframsäure würde sich zum Theil schon bei der Destillation abscheiden und dadurch störend wirken, andererseits aber infolge der Gegenwart der grossen Menge von Ferrochlorid kaum durch Eindampfen auszufällen sein, die Bestimmung des Vanadins durch Fällern mit Mercuronitrat würde durch das mitfallende Mercurchlorid erschwert werden, und Molybdän wäre erst vom Eisen durch Ammoniumsulfid zu trennen, was weder genau noch bequem ist.

In fast allen diesen und zahlreichen anderen Fällen empfiehlt es sich, wie wir gefunden haben, das Ferrochlorid durch Methylalkohol zu ersetzen, weil derselbe nach der Destillation keine feuerbeständigen Körper sondern höchstens etwas leicht abzufiltrierende oder fortzuflühende Kohle zurücklässt.

#### 1. Verhalten der Arsensäure gegen Methylalkohol und gasförmige Chlorwasserstoffsäure. Arbeitsmethode.

Die Arsensäure wird bei der Behandlung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoffsäure nicht als solche esterificirt, sondern zu Arsen-trioxyd reducirt, welches sich dann in Form seines Esters zu verflüchtigen scheint, wofür der Umstand spricht, dass ein wasserfreies Destillat durch Schwefelwasserstoff nicht, wohl aber dann gefällt wird, wenn vorher durch Wasserzusatz eine Zersetzung eingeleitet wird.

Erwärmt man die methylalkoholische mit Chlorwasserstoffgas gesättigte Lösung von Arsensäure (0.2—0.3 g  $As_2O_5$  in 40—50 ccm  $CH_3.OH$ ) im Destillationskolben auf dem Wasserbade, so gehen schon bei 40—50° (Thermometer im Kolben) arsenhaltige Dämpfe

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 208, 186.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2245.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 18, 1112.

über, worauf bei 65—90° die Hauptmenge folgt. Eine Wiederholung der Operation ergibt noch kleine Mengen von Arsen, bei einer dritten Destillation erweist sich meistens Kolbeninhalt und Destillat arsenfrei.

Als Destillationsgefäss gilt zweckmässig ein 250 ccm fassender Rundkolben, welcher mittels übergeschliffener, direct am Kühler angeschmolzener Kappe verschliessbar ist. Durch dieselbe geht, gleichfalls eingeschliffen, ein Tropftrichter bis fast auf den Boden des Kolbens. Die überdestillirende Flüssigkeit fiesst in einen Kolben von ca.  $\frac{3}{4}$  l Inhalt durch eine gleichzeitig als Verschluss eingeschliffene, bis in die Mitte desselben reichende Röhre, die mit dem Kühlerausfluss gleichfalls durch Schliff verbunden ist. Seitlich am Kolbenhals befindet sich noch eine Schliffverbindung für eine Dreikugelvorlage.

Bei der Ausführung der Destillation wird folgendermassen verfahren:

Die Lösung der zu analysirenden Substanz wird in dem Destillationskolben mit 50 ccm Methylalkohol<sup>1)</sup> versetzt und, nachdem der vorgelegte Kolben mit 20 ccm conc. Salpetersäure, die Kugelvorlage mit destillirtem Wasser beschickt ist, die Chlorwasserstoffentwicklung eingeleitet, welche anfänglich recht stark sein muss, um das Zurücksteigen des Methylalkohols zu verhindern. (Zur Aufnahme des zurücksteigenden Methylalkohols dient zwar das Tropftrichtergefäss, doch kann unter Umständen ein Ueberspritzen der Flüssigkeit in die zwischen Entwicklungskolben und Destillationsgefäss befindliche Trockenflasche stattfinden, wenn der Trichterhahn nicht frühzeitig geschlossen wird.) Der Destillationskolben wird durch kaltes Wasser kühl gehalten, weil der Methylalkohol bei der Absorption des Chlorwasserstoffs sonst ins Sieden geräth. Nach vollständiger Sättigung wird aus einem Wasserbade abdestillirt und dabei ein ganz schwacher Chlorwasserstoffstrom unterhalten.

Je nach der Menge der Arsensäure muss die Destillation ein- oder zweimal, wenn der Methylalkohol durch viel Wasser verdünnt war, auch wohl noch ein drittes Mal wiederholt werden. Zu diesem Zwecke schliesst man den Trichterhahn, kühlt den Destillationskolben ab, füllt den Tropftrichter mit der entsprechenden Menge Alkohol und lässt denselben in den Destillationskolben einfliessen.

<sup>1)</sup> Es empfiehlt sich hierbei, den Methylalkohol möglichst wasserfrei anzuwenden, da andernfalls eine grosse Quantität Chlorwasserstoff unnütz absorbirt und ausserdem die Schnelligkeit der Destillation verringert wird. Bringt man die zu analysirende Substanz mit Wasser in den Destillationskolben, so ist also — abgesehen von einigen später aufzuführenden Fällen — vor dem Zusatz von Methylalkohol das Wasser so weit wie möglich mit freier Flamme zu vertreiben.

Ist alles Arsen übergetrieben, so wird der Inhalt beider Vorlagen in eine 1 L fassende Porzellanschale gebracht und mit Wasser nachgespült, wobei wegen ziemlich heftiger Gasentwicklung die Schale mit einem Uhrglase zu bedecken ist. Nach Zusatz von 20—30 ccm conc. Salpetersäure wird auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Schale so lange mit einem Uhrglase bedeckt gehalten wird, bis die bald eintretende heftige Chlorentwicklung aufgehört hat, und dann die Flüssigkeit bis auf 100 ccm eingeeengt. Nach dem nochmaligen Zusatz einer gleichen Quantität Salpetersäure und völligem Eindampfen wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtrirt und mit Magnesia-mischung gefällt.

## II. Destillation von reiner Arsensäure.

Abgewogene Mengen reinen Arsentrioxyds<sup>1)</sup> wurden mittels conc. Salpetersäure zu Arsensäure oxydirt, die Lösung vollständig abgedampft, der Rückstand mit Wasser in den Destillationskolben gespült, das Wasser bis auf 5—10 ccm verdampft und gewöhnlich eine dreimalige Destillation mit 50, 40, 30 ccm Methylalkohol vorgenommen. Immer wurde das 4. Destillat und der Rückstand geprüft und arsenfrei befunden.

	An- gewendet As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden		Differenz	
		Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub> = As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			pCt.
1.	0.2597	0.4065	0.2596	— 0.0001	— 0.04
2.	0.2430	0.3815	0.2436	+ 0.0006	+ 0.25
3.	0.2320	0.3634	0.2321	+ 0.0001	+ 0.04
4.	0.2536	0.3976	0.2539	+ 0.0003	+ 0.12

## III. Trennung von Vanadinsäure und Arsensäure.

Eine directe Trennung des Arsens von der Vanadinsäure war bisher nur dadurch möglich, dass man letztere durch Kochen mit

<sup>1)</sup> Zur Gewinnung reinen Arsentrioxyds erwies sich das folgende Verfahren als äusserst brauchbar:

Etwa 40 g käufliches Arsentrioxyd werden in einem 250 ccm fassenden Destillationskolben mit 100 ccm Methylalkohol übergossen, und dann wird Salzsäure eingeleitet, wobei die sich sehr stark erwärmende Flüssigkeit abzukühlen ist, um so ein vorzeitiges Fortgehen des Alkohols zu vermeiden.

Nach erfolgter Sättigung wird aus dem Wasserbade in eine gut schliessende Vorlage destillirt, die Destillation, um Antimon möglichst zurückzuhalten, unterbrochen, wenn noch einige Cubikcentimeter Flüssigkeit in dem Kolben vorhanden sind, und das Destillat mit so viel Wasser verdünnt, dass As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sich gerade ausscheidet. Etwa mit übergegangenenes Antimon bleibt dabei in der sehr stark sauren Flüssigkeit gelöst.

Das Trioxyd wird nach dem Absaugen und vollständigen Verdrängen der Salzsäure durch Wasser bei 110° getrocknet. Es hat eine schön krystallinische Beschaffenheit und ist nicht hygroskopisch.

$\text{SO}_2$  zu  $\text{V}_2\text{O}_4$  reducirt, sodann das Arsen unter Druck durch Schwefelwasserstoff ausfällt, im Filtrate das Vanadin wieder oxydirte und, je nach der Natur der vorhandenen Basis, mit  $\text{HgNO}_3$  oder anderen Mitteln zur Abscheidung brachte oder mit  $\text{KMnO}_4$  in der reducirten Lösung titirte<sup>1)</sup>.

Zu den Versuchen wurde mehrfach umkrystallisirtes reinstes Ammoniumvanadat,  $\text{AmVO}_3$  (enthaltend 77.82 pCt.  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), und wie oben beschrieben dargestellte Arsensäure verwendet.

Beim Destilliren von  $\text{AmVO}_3$  allein mit Methylalkohol und Salzsäure geht zuerst eine tiefdunkel gefärbte, Vanadinsäure enthaltende Flüssigkeit über<sup>2)</sup>. Allmählich wird das Destillat heller und schliesslich wasserklar, während sich die Farbe der Flüssigkeit im Destillationskolben von Dunkelbraun in Blaugrün verändert hat.

Werden dem Methylalkohol 20 ccm Wasser zugefügt, so sind nur die ersten Tropfen des Destillates violett gefärbt. Um auch dies zu vermeiden, wird die Vanadinsäure vor dem Zusatz von Methylalkohol mit wenig schwefliger Säure unter Erwärmen reducirt, worauf das Destillat von Anfang an wasserklar ist und keine Vanadinsäure enthält.

Vor der zweiten Arsendestillation dampft man das im Kolben zurückbleibende Wasser soweit wie möglich fort, da jetzt eine Verflüchtigung des Vanadins nicht mehr zu befürchten ist.

Bei den nachstehenden Analysen wurde die Destillation 4 bis 5 Mal wiederholt; zuerst wurden 50 ccm, die folgenden Male je 30 bis 40 ccm Methylalkohol angewendet.

Zur Bestimmung der Vanadinsäure im Rückstande wurde der Kolbeninhalt mittels Salpetersäure in eine Porzellanschale gespült, zur Trockne verdampft, mit Ammoniak in eine gewogene Platinschale gebracht und nach dem Eindampfen und darauf folgenden Glühen das Gewicht der Vanadinsäure ermittelt.

	Angewendet		Gefunden		Differenz	Gefunden	pCt. vom angewendeten Salz		Differenz	
	$\text{As}_2\text{O}_3$	$\text{AmVO}_3$	$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = \text{As}_2\text{O}_3$		pCt.		$\text{V}_2\text{O}_5$	gefunden		rechnet
1.	0.2451	0.4572	0.3827	0.2444	- 0.0007	0.28	0.3575	78.20	77.82	+ 0.38
2.	0.2668	0.5468	0.4169	0.2663	- 0.0005	0.19	0.4283	78.33	77.82	+ 0.51
3.	0.2724	0.4323	0.4263	0.2723	- 0.0001	0.04	0.3381	78.21	77.82	+ 0.39

<sup>1)</sup> Vergl. Schmitz-Dumont, Dissertation, Berlin 1891.

<sup>2)</sup> Dieselbe enthält wahrscheinlich einen Vanadinsäureäther. Vergl. J. Hall, Journ. chem. Soc. 1887, 1, 781.

### III. Trennung der Arsensäure und Molybdänsäure.

Arsensäure und Molybdänsäure werden bei der Analyse ihrer Alkaliverbindungen<sup>1)</sup> meistens in der Weise getrennt, dass die Lösung derselben mit Ammoniak übersättigt und mit Magnesiummischung versetzt, der entstehende molybdänsäurehaltige Niederschlag von Ammoniummagnesiumarsenat nach 48stündigem Stehen filtrirt, in Salpetersäure gelöst, wieder durch Ammoniak gefällt und in Magnesiumpyroarsenat übergeführt wird.

Den gesammelten Filtraten wird Ammoniumsulfid und Schwefel hinzugefügt und das sodann durch Säure ausgefällte Schwefelmolybdän durch Reduction im Wasserstoffstrom in Disulfid oder Metall verwandelt.

Obwohl diese Methode wegen des leichten Eingehens von Molybdänsäure in das Magnesiumdoppelsalz nicht die genauesten Resultate giebt, ist sie doch noch einer indirecten Methode vorzuziehen, bei welcher beide Säuren zusammen als Quecksilbersalze gefällt und im Wasserstoffstrom geglüht werden. Dabei entweicht das Arsen und die Molybdänsäure wird zu Metall reducirt; jedoch verflüchtigt sich einerseits leicht auch etwas Molybdän, während anderseits eine vollständige Reduction derselben schwer zu erreichen ist.

Die nachstehenden Versuche wurden mit dreimal umkrystallisirtem Ammoniumparamolybdat  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (enthaltend 81.55 pCt.  $\text{MoO}_3$ ) angestellt.

Mit wasserfreiem Methylalkohol und Salzsäure destillirt verhält sich dieses Salz dem Ammoniumvanadat ähnlich, jedoch genügt hier ein Zusatz von Wasser, um jedes Uebergehen von Molybdän zu vermeiden.

Für die Ausführung der Destillation gilt das bei der Vanadinsäure Gesagte. Auch die Bestimmung der Molybdänsäure im Rückstande erfolgt in der für die Vanadinsäure beschriebenen Weise; nur darf wegen der Flüchtigkeit der ersteren hier nicht zur Rothgluth erhitzt werden. Deshalb filtrirt man den in die Platinschaale zu bringenden, in Ammoniak gelösten Eindampfrückstand, um aus dem Alkohol stammende Kohle zu entfernen.

	Angewendet		Gefunden		Differenz		Gefunden MoO <sub>3</sub>	pCt. vom angewendeten Salz gebe- funden rechnet		Differenz pCt.
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O · 7MoO <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Mg <sub>3</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub> = As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		pCt.					
1.	0.2248	0.4538	0.3513	0.2244	— 0.0004	0.18	0.3681	81.12	81.55	— 0.43
2.	0.1674	0.5453	0.2603	0.1663	— 0.0011	0.65	0.4440	81.42	81.55	— 0.13
3.	0.2394	0.3062	0.3728	0.2381	— 0.0013	0.54	0.2489	81.29	81.55	— 0.26
4.	0.2550	0.5	0.3980	0.2542	— 0.0008	0.31		nicht bestimmt		

<sup>1)</sup> Vergl. F. Mach, Inaug.-Dissert. Berlin 1892.

### V. Bestimmung von Arsensäure und Wolframsäure.

Die Trennung der Arsensäure von der Wolframsäure ist eine mit den grössten Schwierigkeiten verknüpfte Operation, da die erstere durch die gewöhnlichen Fällungsmittel, auch durch Schwefelwasserstoff unter Druck nicht vollständig abzuschneiden ist<sup>1)</sup>.

Am Besten verfährt man nach Kehrman<sup>2)</sup> so, dass man das zu analysirende Salz mit der doppelten Menge der berechneten Natronlauge  $\frac{1}{2}$  Stunde lang kocht, um eine Spaltung in die beiden Componenten zu bewirken, dann mit doppelt so viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als zur Bindung des vorhandenen Alkalis nöthig ist, versetzt,  $\frac{1}{4}$  Vol. Ammoniak und Magnesiamischung hinzugefügt, nach 2 Stunden filtrirt, mit einer Mischung von Ammoniak und Ammoniumnitrat auswäscht und die Fällung mehrere Male wiederholt. Allerdings lässt sich kaum die Gesamtmenge der Wolframsäure aus dem Ammoniummagnesiumarsenat entfernen.

Die gesammelten Filtrate werden mit Salzsäure eingedampft, um die Wolframsäure abzuschneiden, wobei die vielen Magnesiumsalze sehr störend wirken. —

Die mit reinem Natriumparawolframat,  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ , (enthaltend 77.38 pCt.  $\text{WO}_3$ ) und Arsensäure angestellten Destillationsversuche hatten kein günstiges Ergebniss.

Zwar destillirte die Hauptmenge des Arsens rasch über, und schon im vierten Destillat fand sich keine Spur desselben, aber trotzdem blieben immer 2—3 pCt. der angewendeten Menge im Rückstand.

Man musste deshalb von diesen Versuchen abstehen; doch gelang es in folgender Weise, beide Säuren mit grösster Genauigkeit zu bestimmen, wobei ein von Gibbs<sup>3)</sup> für die Bestimmung der Wolframsäure allein gemachter Vorschlag Verwerthung fand.

Das Princip der Methode besteht darin, dass man in einer Portion der Substanz das Gesamtgewicht von Wolframsäure und Arsensäure, in einer zweiten das Gewicht der Wolframsäure allein ermittelt und die Arsensäure aus der Differenz berechnet.

Die Bestimmung des Gesamtgewichtes kann, wie wir gefunden haben, genau in folgender Weise erfolgen: Die wässrige Lösung des Arsenwolframatens wird auf dem Wasserbade erhitzt und unter gutem Umrühren soviel Mercuronitratlösung zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt, worauf die dabei entstehende freie Salpetersäure durch in Wasser suspendirtes reines Quecksilberoxyd neutralisirt wird<sup>4)</sup>. Nach-

<sup>1)</sup> Vergl. Max Fremery, Inaugural-Dissertation. Freiburg 1884.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 245, 51.

<sup>3)</sup> Proceedings of the Americ. Academy 16, 134.

<sup>4)</sup> Vergl. Friedheim, Neue Trennungsmethode für Vanadinsäure und Molybdänsäure; diese Berichte 23, 353.

dem man bei aufgelegtem Uhrglase noch 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt hat, lässt man erkalten, filtrirt den Niederschlag, wäscht mit  $\text{HgNO}_3$  haltigem Wasser, trocknet, entfernt den Niederschlag dann möglichst vom Filter und löst den dem Filter anhängenden Rest mit warmer verdünnter Salpetersäure in einen Platintiegel. Nach dem Verdampfen der Säure bringt man die Hauptmenge des Niederschlages in den Tiegel, überschichtet mit einer grossen Menge (15–20 g) gewogenen, wasserfreien normalen Natriumwolframat, füllt den Tiegel mit Wasser und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, wodurch eine innige Durchdringung des Niederschlages mit dem Natriumwolframat erreicht wird.

Man erhitzt nun den bedeckten Tiegel im Luftbade allmählich bis auf  $200^\circ$ , wobei der Rest des Wassers entweicht, und glüht erst vorsichtig auf dem Einbrenner, dann auf dem Sechsbrenner (unter dem Abzuge!). Gewichtsconstanz wird schon nach einmaligem halbstündigen Glühen erreicht.

Das Filter, an dem bei der Behandlung mit Salpetersäure noch eine kleine Menge Wolframsäure haften bleibt, ist für sich zu verbrennen.

	Angewendet	Gesamtgewicht		Differenz	
		berechn. g	gefund. g	g	pCt.
1.	0.2981 g $\text{As}_2\text{O}_3$ = 0.3463 g $\text{As}_2\text{O}_5$ } 0.294 g wolfr. Na. = 0.2275 g $\text{WO}_3$ }	0.5738	0.5761	+ 0.0023	+ 0.4
2.	0.3143 g $\text{As}_2\text{O}_3$ = 0.3651 g $\text{As}_2\text{O}_5$ } 0.2856 g wolfr. Na. = 0.2210 g $\text{WO}_3$ }	0.5861	0.5859	– 0.0002	– 0.03
3.	0.2460 g $\text{As}_2\text{O}_3$ = 0.2858 g $\text{As}_2\text{O}_5$ } 0.2932 g wolfr. Na. = 0.2307 g $\text{WO}_3$ }	0.5165	0.5165	–	–

Zur Bestimmung der Wolframsäure allein erfolgt das Fällen und Trocknen des Niederschlages in genau gleicher Weise, aber nach dem Entfernen desselben vom Filter verbrennt man dieses direct, ohne es vorher mit Salpetersäure zu behandeln, fügt die Hauptmenge des Niederschlages hinzu und glüht direct ohne Zusatz des normalen Natriumwolframats.

	Angewendet	Gefunden $\text{WO}_3$	in pCt. vom angewendeten Salz		
			gefunden	berechnet	Differenz
1.	0.24 $\text{As}_2\text{O}_5$ 0.2898 wolfr. Na.	0.2237	77.19	77.38	– 0.19
2.	0.26 $\text{As}_2\text{O}_5$ 0.3931 wolfr. Na.	0.3039	77.31	77.38	– 0.07

Die erhaltenen Resultate zeigen eine Genauigkeit, welche auch nicht im Entferntesten von einer der anderen Bestimmungsmethoden erreicht wird. Ueberdies sind die Analysen bequem und schnell auszuführen und gewinnen noch an Einfachheit, wenn man sich bei der Bestimmung der Wolframsäure des Gooch'schen Tiegels bedient und dadurch das Einäschern des Filters erspart. —

Die vorgeschlagene Methode der Destillation des Arsens mit Methylalkohol und Chlorwasserstoffsäure ist auch zur Trennung desselben von vielen anderen Elementen, so besonders von Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer mit denen es sich zusammen in zahlreichen Mineralien findet, zu benutzen. Hierüber soll später berichtet werden.

Wissenschaftl. Chem.-Laboratorium, Berlin N.

Juni 1895.

### 289. K. Lagodzinski: Ueber die Constitution des $\beta$ -Anthrachinons.

(III. Mittheilung über Anthrachinone).

(Eingegangen am 10. Juni.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass sich aus dem 2-Oxyanthracen ein neues Anthrachinon gewinnen lässt, und dass in demselben die beiden Chinon-Sauerstoffatome die Orthostellung zu einander einnehmen. Da in diesem Falle zwei isomere Orthochinone sich voraussehen lassen, so blieb die Frage unentschieden, ob dem neuen Körper die Constitution des 1.2-Anthrachinons oder des 2.3-Anthrachinons zukommt. Angesichts gewisser Analogie in der Bildungsweise und Eigenschaften des  $\beta$ -Anthrachinons mit dem 1.2-Naphtochinon schien die erstere Formel die wahrscheinlichere zu sein. Diese Vermuthung hat sich nunmehr durch das Experiment vollkommen bestätigt.

Behandelt man das vom 2-Oxyanthracen sich ableitende Nitrosooxyanthracen in alkalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff, so entsteht das freie Amidooxyanthracen. Aus Aether krystallisirt dasselbe in grünlich gelben Blättchen, die in ganz reinem Zustande an der Luft keine Veränderung erleiden. Im Schmelzröhrchen erhitzt, bräunt es sich bei 140°; bei 150° tritt eine Zersetzung unter Schwarzwerden ein. Diese neue Phenolbase des Anthracens zeigt der Einwirkung des Essigsäureanhydrids gegenüber ein sehr merkwürdiges Verhalten. Beim kurzen Erwärmen des Amidooxyanthracens mit Essigsäureanhydrid wird dasselbe sehr energisch acetylirt und es entsteht ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1438.

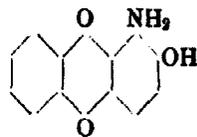
Triacetylderivat von der Zusammensetzung:  $C_{14}H_9 \cdot N(COCH_3)_3 \cdot OCOCH_3$ . Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen fast farblosen Blättchen, die eine schwache blaue Fluorescenz besitzen. Das Triacetylamidooxyanthracen schmilzt bei  $164^\circ$ .

Oxydationsmittel, besonders Chromsäure, führen dasselbe in essigsaurer Lösung quantitativ in ein Triacetylamidooxyanthrachinon:  $C_{14}H_9O_2 \cdot N(COCH_3)_3 \cdot OCOCH_3$  über, welches aus Benzol in hellgelben flachen Prismen vom Schmp.  $181^\circ$  krystallisirt.

Das so erhaltene Triacetylamidooxyanthrachinon wird in der Kälte von Aetzkalken nicht verändert; kocht man aber das Gemisch einige Zeit, so tritt zunächst eine blutrothe Lösung ein, die mit fortschreitender Verseifung der Acetylgruppen in Violetroth übergeht. Säuren fällen aus dem Reaktionsgemisch das freie Amidooxyanthrachinon in Gestalt eines dunkelroth gefärbten Niederschlags aus, welcher sich mit dem Alizarinamid von Liebermann <sup>1)</sup> identisch erwies. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol entstanden dicke, braunrothe Nadeln, die scharf bei  $251^\circ$  schmolzen. In Barytwasser löst sich das so erhaltene Amidooxyanthrachinon mit violetter Farbe auf. Mit conc. Salzsäure bildet es ein unlösliches gelbgefärbtes Salz, welches beim Zusatz von Wasser vollkommen dissociirt wird. Erhitzt man es mit überschüssiger 20procentiger Salzsäure in einem Einschmelzrohr auf  $250^\circ$ , so wird es, wenn auch nicht in quantitativem Sinne, in Alizarin übergeführt.

Diese Reactionen lassen zur Genüge die vollständige Uebereinstimmung der Eigenschaften des Alizarinamids einerseits und des aus 2-Oxyanthracen erhaltenen Oxyamidoanthrachinons andererseits erkennen.

Nach Liebermann kommt dem Alizarinamid folgende Constitutionsformel zu:

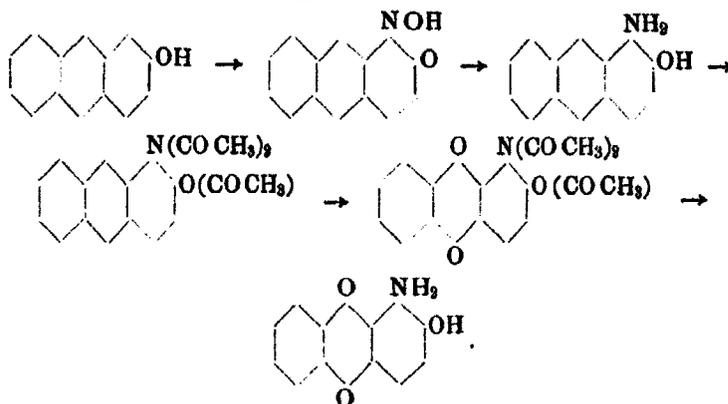


Die Stellung der Amidogruppe im Alizarinamid ergibt sich aus der Thatsache, dass salpetrige Säure dasselbe in das 2-Oxyanthrachinon überführt.

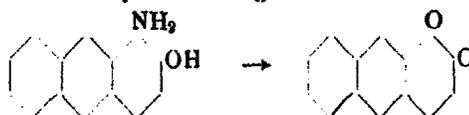
Auf Grund dieser vollkommenen Uebereinstimmung des Liebermann'schen Alizarinamids mit dem aus 2-Oxyanthracen erhaltenen Oxyamidoanthrachinon muss auch für die Amidogruppe des letzteren die Stellung 1 angenommen werden. Daraus ergibt sich ohne Weiteres die Stellung des Stickstoffatoms im Nitrosoanthrol, Amidooxy-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 188, 206.

anthracen, Triacetylamidooxyanthracen und Triacetylamidooxyanthrachinon, wie aus den beigefügten Formeln leicht ersichtlich ist:



Diese Verbindungen sind somit als 1.2-Anthracenderivate zu betrachten. Aus dieser Thatsache ergibt sich schliesslich auch die Constitution des  $\beta$ -Anthrachinons, welches bekanntlich durch Oxidation des 1.2-Amidooxyanthracens gewonnen wird:



und damit als 1.2-Anthrachinon aufzufassen ist.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung wurde ich von Hrn. cand. C. Wichrowski aufs beste unterstützt. Ich spreche demselben auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

Genf, Universitätslaboratorium.

### 390. O. Hesse: Notizen über hydrirtes Cinchonin, Hydrochloroquinonin und Hydrochlorapocinchonin.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Konek Edler von Norwall veröffentlicht in den Monatsheften für Chemie 16, 321 eine Abhandlung über Hydrirungsversuche mit Cinchonin, die ich durch die folgenden Notizen ergänzen, beziehungsweise berichtigen möchte.

Bekanntlich wollte Zorn mehrere Hydrocinchonine durch Einwirkung von Natriumamalgam u. s. w. aus Cinchonin dargestellt haben, wozu das käufliche Präparat diente. Obgleich Caventou und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1026.

Willm vordem behaupteten, dass das käufliche Cinchonin stets etwas Hydrocinchonin beigemischt enthielte, das nur durch Oxydation mit Kaliumpermanganat isolirt werden könnte, so fehlte doch damals der sichere Nachweis für die Präexistenz des Hydrocinchonins im Cinchonin, während in der Folge nachgewiesen wurde, dass jedes Cinchonin, wenn nicht ganz besonders gereinigt, mehr oder weniger Hydrocinchonin enthält. Diese Reinigungsart war aber zu der Zeit, als Zorn seine Versuche ausführte, nicht bekannt, und so darf meines Erachtens als sicher angenommen werden, dass das krystallisirte Hydrocinchonin von Zorn nichts anderes war als das Hydrocinchonin von Caventou und Willm. Allerdings bestehen in den betreffenden Angaben über das neutrale Sulfat kleine Differenzen, allein diese haben sich inzwischen erledigt, wie ich an einem anderen Orte zeigen werde. Dass Konek von Norwall in seinen Versuchen dieses Hydrocinchonin nicht erhielt, beruht eben darauf, dass er reines Cinchonin anwandte.

Das reine Cinchonin wird dagegen durch Natriumamalgam u. s. w. in das sogenannte amorphe Hydrocinchonin übergeführt, das schliesslich nach  $C_{19}H_{28}N_2O$  zusammengesetzt zu sein scheint und wohl dem Tetrahydrochinolin entspricht. Da nach D. Howard dieses Product auch aus Cinchonidin erhältlich ist, so folgt daraus, dass dasselbe nur Tetrahydrocinchonin bzw. bei unvollständiger Hydrirung Dihydrocinchonin sein kann. Da nun aber bei dem Uebergang von Cinchonin in Cinchonin, wie v. Miller und Rohde<sup>1)</sup> neulich zeigten, der Atomcomplex des Cinchonins eine tiefgreifende Umlagerung erleidet, so ergibt sich ganz von selbst, dass durch diese Hydrirung ein wirkliches Hydrocinchonin nicht zu erhalten ist.

Wird Cinchonin mit concentrirter Salzsäure<sup>1)</sup> auf 85° erhitzt, so verwandelt es sich binnen 48 Stunden, wie ich früher darlegte, zum grössern Theil in Hydrochlorcinchonin. Die Bildung dieser Hydrochlorbase lässt sich schon nach einstündigem Erhitzen constatiren; sie lässt sich beschleunigen, wenn das Erhitzen bei 100° vorgenommen wird. Da das Hydrochlorcinchonin in salzsaurer Lösung durch Zinn nicht verändert wird, so erklärt sich hieraus, dass Konek von Norwall, indem er Cinchonin mit concentrirter Salzsäure 5 bis 6 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzte und währenddem nach und nach Zinn eintrug, schliesslich eine gewisse Menge Hydrochlorcinchonin, aber nicht das gesuchte Hydrocinchonin erhielt.

Was diese Hydrochlorbase betrifft, die sich hierbei bildet, so erkennt dieselbe Konek von Norwall ganz richtig als identisch mit dem Hydro-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 276, 109. Die angewandte Salzsäure hatte ein spec. Gewicht von 1.189 und erfolgte die Einwirkung auf Cinchonin im lose bedeckten Gefäss.

chlorcinchonin von Comstock und Königs<sup>1)</sup>); allein wenn dieser Chemiker weiter gefunden haben will, dass das Hydrochlorcinchonin mit dem Chlorcinchonid von Zorn und meinem Hydrochlorapocinchonin identisch sei und dass somit die Bezeichnung »Chlorcinchonid« und »Hydrochlorapocinchonin« aus der Literatur zu streichen wären, so muss ich ihm leider widersprechen. Richtig ist nur, dass das Chlorcinchonid ein Additionsproduct ist, das, wie ich vor längerer Zeit schon nachgewiesen habe, durch Addition von Salzsäure zu Apocinchonin entsteht, also als Hydrochlorapocinchonin anzusprechen ist. In wie weit aber das von Konek von Norwall dargestellte »Chlorcinchonid« mit Hydrochlorapocinchonin oder mit Hydrochlorcinchonin übereinstimmt, lässt sich freilich nicht sagen, da Konek von Norwall dasselbe nicht genau nach den Angaben von Zorn darstellte, sondern sich dabei einige kleine Abänderungen erlaubte. Da die Bedingungen, unter denen diese beiden Basen entstehen, nicht sehr von einander differiren, so halte ich es nicht für unwahrscheinlich, dass man bei einigen kleinen Abänderungen, welche man dem Zorn'schen Verfahren zu Theil werden lässt, nach diesem Verfahren auch Hydrochlorcinchonin erhalten kann.

Was nun die Unterscheidung der beiden Basen, des Hydrochlorcinchonins und Hydrochlorapocinchonins betrifft, so ist dieselbe, wie ich<sup>2)</sup> vor mehreren Jahren zeigte, nicht schwer. Man hat zu dem Zweck die betreffende Base nur mit alkoholischer Kalilösung zu kochen. Dabei entsteht aus Hydrochlorcinchonin  $\alpha$ -Isocinchonin, aus Hydrochlorapocinchonin dagegen  $\beta$ -Isocinchonin. Von diesen Derivaten dreht die  $\alpha$ -Base die Polarisations-ebene erheblich nach rechts, die  $\beta$ -Base nicht minder nach links, so dass auf solche Weise die Eigenartigkeit des Hydrochlorapocinchonins überaus leicht nachgewiesen werden kann. Man wird daher die Bezeichnung »Hydrochlorapocinchonin« in der Literatur weiter beizubehalten, die betreffende Identitäts-erklärung Konek von Norwall's dagegen zu streichen haben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2519.

<sup>2)</sup> Ann d. Chem. 276, 110 und 112.

291. K. Lagodzinski: Synthese des Alizarins aus Hemipinsäure.

[IV. Mittheilung über Anthrachinone.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

In einer unlängst erschienenen Mittheilung<sup>1)</sup> über die Synthese des Chinizarins und Hystazarins habe ich gezeigt, dass diese Dioxyanthrachinone sich leicht in völlig reinem Zustande nach der Friedel-Crafts'schen Reaction aus Phtalsäureanhydrid und den Aethern des Hydrochinons resp. des Brenzcatechins darstellen lassen. Es schien mir von Interesse, die obige Synthese auch auf substituirte Phtalsäuren, vor Allem auf die Dimethoxyphthalsäure, die Hemipinsäure, anzuwenden.

Diese Säure, welche als ein Abbauproduct einer Reihe von Pflanzenalkaloiden gebildet wird, ist als ein vollkommenes Analogon der Phtalsäure anzusehen. Erhitzt man nämlich die Hemipinsäure bis zum Schmelzpunkt, so geht dieselbe nach Beckett und Wright<sup>2)</sup> in ihr Anhydrid über. Gegen Aluminiumchlorid in Benzollösung reagirt dasselbe unter Bildung einer substituirten Benzoyl-*o*-benzoesäure, welche sich mit concentrirter Schwefelsäure in normaler Weise zu dem entsprechenden Anthrachinonderivat condensiren lässt.

Alizarin.

Die Hemipinsäure lässt sich fast quantitativ durch Oxydation der Opiansäure mittels verdünnter Kaliumpermanganatlösung bei fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure gewinnen. Unter diesen Bedingungen gestaltet sich die Oxydation zu einem fast theoretisch verlaufenden Process. Wendet man auch einen Ueberschuss von Permanganat an, so wird dasselbe selbst nach längerem Erhitzen des Reactionsgemisches nicht entfärbt. Die Hemipinsäure, auf diese Weise dargestellt, bildet weisse, dicke Prismen, die bei 180° schmelzen.

Behandelt man eine warm gesättigte Lösung von Hemipinsäureanhydrid in thiophenfreiem Benzol mit Aluminiumchlorid, erhitzt das Ganze ca. 2 Stunden bis zum schwachen Sieden und zersetzt die entstandene Aluminiumverbindung mit Salzsäure, so entsteht eine schwach gelb gefärbte, zähe Masse, welche in heissem Wasser zu schweren öligen Tropfen zusammenschmilzt.

Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirt die Substanz in farblosen, flachen, langen Nadeln, die constant bei 86—87° schmelzen. Ueber den Schmelzpunkt bis ca. 120° erhitzt, bilden sich im Schmelzröhrchen kleine Gasbläschen, die einen Wassergehalt andeuten. Die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 116.

<sup>2)</sup> Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chem. 1876, 807; Beilstein, 2. Aufl., 2, 1268.

Analyse der einige Male umkrystallisirten Säure ergab die Zusammensetzung:  $C_{15}H_{12}O_5 + H_2O$ , während a priori eine Säure von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{14}O_5$  zu erwarten war.

Dieses auffallende Resultat ist nur durch Abspaltung einer Methylgruppe während der Reaction mittels Aluminiumchlorid zu erklären.

Für eine Säure von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{12}O_5$  lassen sich vier Formeln voraussetzen. Vorläufig möchte ich dieselbe als Oxymethoxybenzoylbenzoëssäure bezeichnen.

Die leichte Abspaltung der einen Methylgruppe bei der Condensation von Hemipinsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid ist auf das als Nebenproduct auftretende Salzsäuregas zurückzuführen. Die Hemipinsäure selbst zeigt nach Wegscheider <sup>1)</sup> ein ganz analoges Verhalten, indem dieselbe von concentrirter Salzsäure mit der grössten Leichtigkeit in Methylnorhemipinsäure übergeführt wird.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Oxymethoxybenzoylbenzoëssäure in der Kälte unter gelb-rosarother Färbung gelöst. Diese Lösung zeigt eine feurig-gelbgrüne Fluorescenz. Erwärmt man die schwefelsaure Lösung einige Zeit auf  $100^\circ$ , so wird die Färbung dunkelroth, schliesslich kirschroth mit einem Stich ins Violette. Beim Eingiessen des Reactionsproducts auf Eis scheidet sich ein orange-gelb gefärbter Niederschlag des Alizarinmonomethyläthers aus. Derselbe krystallisirt aus Eisessig in langen, glänzenden, röthlich-gelben Nadeln, die bei  $201^\circ$  schmelzen. In Alkalien löst er sich mit einer roth-violetten Färbung. Mit Barytwasser entsteht ein dunkelblau gefärbter Lack.

Die Verseifung der Methylgruppe des Alizarinmonomethyläthers gelingt bei längerem Erwärmen derselben mit conc. Schwefelsäure auf  $100^\circ$  nur sehr unvollkommen. Selbst bei  $150^\circ$  tritt die Verseifung nur langsam ein. Dieselbe Beständigkeit des Methoxyls zeigt sich auch gegenüber der Einwirkung von conc. Kalilauge. Am besten gelangt man zum Ziele bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure vom Sdp.  $127^\circ$ . Dieses Agens wandelt den Alizarinmonomethyläther nach kurzem Erwärmen bis zur Siedetemperatur in Alizarin um.

Nach Entfernung der Jodwasserstoffsäure blieb ein braungelb gefärbter Niederschlag zurück. Zur Reinigung wurde derselbe der Sublimation unterworfen. Es entstand dabei ein orangeroth gefärbtes Sublimat, welches sämmtliche für Alizarin charakteristischen Reactionen gab.

Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Sublimats wurde etwas über  $260^\circ$  gefunden, während reines Alizarin bei  $289^\circ$  schmilzt. Dieser

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 4, 271.

Unterschied ist höchst wahrscheinlich auf eine kleine Beimengung von Alizarinmonomethyläther zurückzuführen.

Die Synthese von substituirten Benzoylbenzoesäuren, welche sich unter dem Einfluss von conc. Schwefelsäure so leicht in hydroxylierte Anthrachinonderivate überführen lassen, scheint mir auch ein gewisses pflanzenphysiologisches Interesse zu besitzen. Verschiedene Anthrachinonabkömmlinge werden in der Pflanzenwelt gebildet, ohne dass dieselbe den gewaltsamen Eingriff von starken Mineralsäuren, Metallsalzen nöthig hätte. Es liegt hier eine Andeutung, wenn auch sehr von dem natürlichen Wege abweichende, zur Förderung der Frage nach der Assimilation und Umwandlung des Kohlenstoffe in dem Zellengewebe des Pflanzenorganismus vor.

Diese Synthese des Alizarins aus Hemipinsäure soll demnächst auf die Phenoläther ausgedehnt werden.

Genf, Universitätslaboratorium.

### 292. Emil Fischer: Ueber den Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme III.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Dass die Spaltung der Glucoside durch die Enzyme der Hefe und das Emulsin in hohem Grade von der Configuration des Moleküls abhängig ist, habe ich bereits an zahlreichen Beispielen gezeigt<sup>1)</sup>. Von den Aldosiden waren nur die Derivate des Traubenzuckers angreifbar und auch bei diesen bestand ein scharfer Unterschied zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindungen. Derselbe Gegensatz trat bei Maltose und Milchzucker zu Tage. Die neueren Versuche, welche ein viel grösseres synthetisches Material umfassen, haben das allgemeine Princip durchaus bestätigt, machen aber eine beachtenswerthe Erweiterung der Specialsätze nothwendig. Als wichtigstes Ergebniss derselben ist die Spaltung des  $\beta$ -Methylgalactosids<sup>2)</sup> durch Emulsin hervorzuheben. Der Versuch ist interessant genug, um ausführlich mitgetheilt zu werden. 1 Theil des Galactosids wurde in 10 Th. Wasser gelöst, mit 0.2 Th. Emulsin versetzt und während 3 Tagen auf 33° erwärmt. Es waren dann 35 pCt. des Materials in Zucker verwandelt. Bei Anwendung der doppelten Menge Emulsin stieg die Spaltung auf 60 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2985 und 3479.

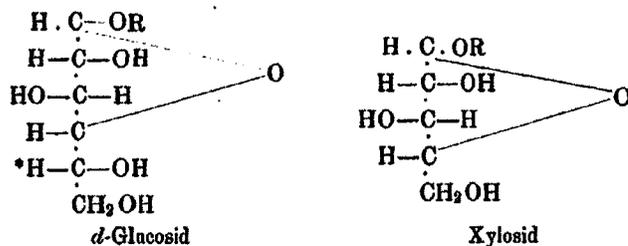
<sup>2)</sup> Ebend. 28, 1155.

Diese Erfahrung steht nun in schönstem Einklang mit den früheren Beobachtungen über die Wirkung des Emulsins auf den Milchsucker, welcher nach meiner Auffassung ebenfalls ein Galactosid ist und von dem ich jetzt weiter behaupten möchte, dass er der  $\beta$ -Reihe angehört; denn das  $\alpha$ -Methylgalactosid wird von dem Enzym gar nicht angegriffen.

Besonders interessant aber scheint mir die Thatsache, dass das Emulsin in seiner Wirkung nicht auf die Derivate des Traubenzuckers beschränkt ist, sondern sich ebenso gut der Galactose anpasst. Es übertrifft darin sowohl die Maltase <sup>1)</sup> wie die Lactase und nähert sich den Mikroorganismen, z. B. den Bierhefen, welche ja auch drei Aldehyden von verschiedener Configuration: den Traubenzucker, die *d*-Mannose und *d*-Galactose vergähren. Um diesen Vergleich zu Ende führen zu können, wäre es sehr erwünscht, dass noch das zweite Methyl-*d*-Mannosid aufgefunden würde; vielleicht ist dasselbe im Gegensatz zu der schon bekannten Verbindung <sup>2)</sup> auch durch Emulsin leicht spaltbar.

Ganz indifferent gegen Emulsin und Hefen-Auszug erwiesen sich in Uebereinstimmung mit den früheren Beobachtungen die Methyl-derivate der Glucoheptose, Rhamnose, Arabinose und Xylose <sup>3)</sup>.

Bei den Xylosiden wäre auch das Gegentheil nicht auffällig gewesen, denn ihre Configuration ist derjenigen der *d*-Glucoside sehr ähnlich, wie folgende Formeln zeigen:



<sup>1)</sup> Für das schon im Jahre 1883 beobachtete Maltose spaltende Enzym in *Aspergillus niger* hat E. Bourquelot 1893 (Bull. d. l. société mycolog. de France 9, p. 230) den Namen Maltase vorgeschlagen. Da derselbe zweifellos besser ist, als das Wort Glucase, welches für das von Cuisinier im Mais gefundenen Enzym seit einigen Jahren gebraucht wird, so halte ich es für richtig, ihn anzunehmen, selbst auf die Gefahr hin, dass dadurch zunächst einige Verwirrung entsteht.

Die verschiedenen Maltasen, welche zweifellos existiren, wären dann nach dem Ursprung Mais-Maltase, Hefen-Maltase u. s. w. zu nennen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3482. Nur bei sehr langer Einwirkung des Emulsins ist hier eine schwache Hydrolyse nachzuweisen.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1156 ff.

Wenn trotzdem die beiden Methylxyloside weder von Hefenzym noch von Emulsin angegriffen werden, so müssen wir daraus folgern, dass die gesammte Configuration der *d*-Glucoside durch das vierte mit \* markirte asymmetrische Kohlenstoffatom noch wesentlich beeinflusst wird.

Dass bei den Ketosiden ähnliche Unterschiede, wie bei den Aldosiden bestehen, wird durch die jetzt vorliegenden Beobachtungen ebenfalls sehr wahrscheinlich gemacht. Denn im Gegensatz zum Methylsorboseid, welches sowohl gegen Hefen-Infus wie gegen Emulsin beständig ist, wird das auf dem gleichen Wege gewonnene Derivat der Fructose, welches allerdings bisher nicht krystallisirt und analysirt werden konnte, durch Hefenauszug in reichlicher Menge gespalten. Den Grund dafür erblicke ich auch hier wieder in der Aehnlichkeit der Configuration, welche bei der Fructose und Glucose längst erkannt ist und auch in dem gleichen Verhalten gegen Hefe zum Ausdruck kommt.

Der Abhängigkeit der Enzymwirkung von der Configuration des Moleküls steht auf der anderen Seite ihre Beschränkung durch die Structur gegenüber. Denn das Glucoseäthylmercaptal<sup>1)</sup> und das von mir als Glucosemethylacetal<sup>2)</sup> angesehene Product, welche durch verdünnte Säuren ähnlich den Glucosiden hydrolysirt werden, sind gegen Emulsin und Hefenauszug ganz beständig.

Bei den Polysacchariden ist die Frage der Structur und Configuration viel verwickelter, als bei den Glucosiden; aber gerade weil die chemischen Methoden zur Lösung derselben noch fehlen, darf man hier die Wirkung der Enzyme als willkommenes Hilfsmittel auch für die rein chemische Forschung ansehen und benutzen; denn in ihrer Specialisirung bilden sie offenbar spezifische Reagentien auf bestimmte Atomgruppen sowohl im structur- wie im stereo-chemischen Sinne.

Für die drei alten Disaccharide besitzen wir bereits die unterscheidenden Enzyme.

Rohrzucker — Invertin  
Maltose — Maltase  
Milchzucker — Lactase oder Emulsin.

Drei weitere Disaccharide, die von mir aufgefundene Isomaltose<sup>3)</sup>, ferner die von Scheibler und Mittelmeier entdeckte Melibiose und die von Alekhine zuerst beobachtete Turanose sind bisher im reinen Zustande so schwer darzustellen, dass sichere Angaben über ihr Verhalten gegen die Enzyme nicht vorliegen. Dagegen habe ich das siebente Disaccharid, die Trehalose, deren Molecularformel jetzt von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 673.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1126.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 3687. Vergl. auch Scheibler und Mittelmeier, diese Berichte 24, 301.

Maquenne<sup>1)</sup> sicher festgestellt ist, mit einem Präparat, welches mir Hr. C. Scheibler gütigst zur Verfügung stellte, gegen Hefenzym und Diastase prüfen können. Während das Disaccharid gegen Invertin nach Bourquelot's Angabe<sup>2)</sup> beständig ist, wird es nach meiner Erfahrung von der Hefe selbst langsam gespalten. Als 1 Th. Trehalose mit 0.5 Th. trockener, reiner Froberghefe und 10 Th. Wasser, welches 0.2 pCt. Thymol enthält, 40 Stdn. auf 33° erwärmt wurde, waren 20 pCt. reducirender Zucker entstanden. Dagegen bewirkte der wässrige Auszug derselben Hefe, welcher das Invertin und die Maltase enthielt, während 40 Stunden keine nachweisbare Spaltung. Ferner habe ich gefunden, dass die Trehalose durch Diastase hydrolysiert wird. Letztere war aus Grünmalz nach der Vorschrift von Lintner<sup>3)</sup> bereitet. Als 1 Th. Trehalose in 10 Th. Wasser gelöst, mit 0.5 Th. Diastase 45 Stunden auf 35° erwärmt wurde, war die Hälfte des Disaccharids in Traubenzucker (nachgewiesen durch die Osazonprobe und bestimmt durch Fehling'sche Lösung) umgewandelt. Etwas schwächer wirkte ein Diastase-Präparat, welches von E. Merck in Darmstadt bezogen und ebenfalls aus Malz gewonnen war.

Vor einigen Jahren hat bereits Bourquelot<sup>4)</sup> in *Aspergillus niger* ein Enzym beobachtet, welches die Trehalose spaltet, und welches er Trehalase nennt. Durch die vorliegende Beobachtung wird die Existenz der Trehalase wieder zweifelhaft; denn es ist längst bekannt, dass *Aspergillus niger* auch ein diastatisches Enzym enthält, welches die Stärke verzuckert, und es wäre wohl möglich, dass dieses zugleich die Spaltung der Trehalose bewirkt. Ich will damit keineswegs sagen, dass die Diastase von *Aspergillus niger* und von Malz identisch sind; denn man weiss jetzt durch zahlreiche Beispiele, wie bedenklich es ist, aus der Ähnlichkeit einer chemischen Wirkung auf die Gleichheit des Enzyms zurückzuschliessen. Ausserdem hat Bourquelot gefunden, dass seine Trehalose schon bei 64° wirkungslos wird. Dagegen halte ich es für recht wahrscheinlich, dass alle solche Enzyme, welche in einer bestimmten chemischen Wirkung übereinstimmen, eine sehr ähnliche Atomgruppe enthalten. Diese Anschauung steht nicht in Widerspruch mit der Erfahrung, dass die Wirkung des einen Enzyms weiter geht, als die der anderen. So spaltet das Emulsin zum Unterschied von der Lactase nicht allein den Milchzucker, sondern auch die  $\beta$ -Glucoside; so spaltet ferner die Malz-Diastase nicht allein die Stärke und das Glycogen, sondern auch die Trehalose, während das Ptyalin (Diastase) des Speichels zwar die beiden ersten Kohlenhydrate angreift, aber die Trehalose nach der

<sup>1)</sup> Compt. rend. 112, 947.

<sup>2)</sup> Bull. soc. mycol. 9, 230.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 34, 378.

<sup>4)</sup> Compt. rend. Acad. 116, 826 und Bull. soc. mycolog. de France 9, 189.

Angabe von Bourquelot<sup>1)</sup> unverändert lässt. Wodurch diese Verschiedenheiten bedingt sind, bleibt vorläufig dunkel. Es ist möglich, dass Emulsin und ähnliche Stoffe noch Gemische verschiedener Enzyme sind, wie man für die Diastase schon lange angenommen hat. Man kann sich aber auch vorstellen, dass dasselbe chemische Molekül verschiedene enzymatische Wirkungen äussert, indem es hier mit der einen und dort mit der anderen Atomgruppe in Reaction tritt. Es ist endlich noch denkbar, dass die maassgebende Atomgruppe in dem einen Enzym vielleicht durch kleine Unterschiede der Configuration eine grössere Wirkungscapacität als in verwandten Enzymen hat. Wir sind leider heutzutage noch nicht in der Lage, solche Vermuthungen experimentell zu verfolgen.

#### Enzyme der Bierhefe.

Im Gegensatz zu der allgemein herrschenden Anschauung, dass die Maltose direct vergohren werde, habe ich vor einiger Zeit den Beweis geliefert, dass die Hefe auch diesen Zucker durch ein Enzym spaltet, für welches ich den Namen Hefen-Glucose (Hefen-Maltase) vorschlug. Dasselbe lässt sich aus der getrockneten Hefe durch Wasser auslaugen, wird aber von dem frischen Pilz völlig zurückgehalten. Das ist wohl der Grund, warum so manche Beobachter, welche sich früher mit der Wirkung des Hefen-Auszugs auf Maltose beschäftigten, negative Resultate erhalten. Nur Hr. C. Lintner<sup>2)</sup> war es geglückt, wie ich hier nachträglich anzuerkennen mich verpflichtet halte, aus trockner Hefe einen Infus zu gewinnen, welcher aus Maltose Traubenzucker erzeugte. Da er aber seine Beobachtung nur mit ein paar Worten beschrieb und niemals mehr auf den Gegenstand zurückgekommen ist, so hat seine Angabe offenbar in den Kreisen der Zymochemiker keinen Glauben gefunden, und ich selbst bin beim Beginn meiner Versuche nur dem Dogma der directen Vergäherung der Maltose begegnet. Erst seit Kurzem ist mir bekannt, dass Hr. E. Bourquelot<sup>3)</sup> schon 1886 in einer ausführlichen Arbeit »Recherches sur les propriétés physiologiques du maltose« die gegen- theilige Anschauung vertreten hat, ohne aber nach meiner Ansicht den entscheidenden Beweis dafür zu liefern. Mit dem wässrigen Auszug der getrockneten Hefe konnte er nämlich keine Hydrolyse der Maltose bewirken. Ebenso negativ war sein Resultat, als Hefe mit Wasser unter Zusatz von Chloroform ausgelaugt wurde. Dagegen beobachtete er, dass beim 3—8 tägigen Stehen der Zuckerlösung mit Hefe und Chloroform eine Verminderung der Rechtsdrehung eintrat; er schloss daraus auf eine Spaltung der Maltose.

<sup>1)</sup> Bull. soc. mycol. de France 9, 195.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen, 1892, 106.

<sup>3)</sup> Journ. de l'anatomie et de la physiologie 1836, 180 und 200 ff.

Da dieselbe aber sehr schwach war, so wiederholte er den Versuch, indem er aus Gründen, die nicht näher angegeben sind, der Lösung noch Fruchtzucker hinzufügte, und unter diesen Umständen will er aus der Veränderung der Rotation und der Reductionsfähigkeit der Flüssigkeit auf eine viel stärkere Hydrolyse der Maltose schliessen. Die Gegenwart des Fruchtzuckers soll sogar bewirken, dass das Maltose spaltende Enzym in Lösung geht und auch nach Entfernung der Hefe weiterwirkt. Aus diesen Beobachtungen folgert er dann, dass die Maltose vor der Gährung hydrolysiert werde, dass die Hefe aber nicht das hydrolysirende Enzym fertig enthalte, sondern erst dann bereite, wenn sie mit Maltose in Berührung sei. Die Angaben Bourquelot's stehen bezüglich des wässrigen Auszugs der getrockneten Hefe mit meiner Beobachtung in directem Widerspruch und die übrigen Resultate sind auch so seltsam, zumal was die behauptete Wirkung der Fructose betrifft, dass man über die Richtigkeit der Schlussfolgerungen sehr zweifelhaft sein muss; denn der Nachweis des Traubenzuckers ist bei allen diesen Versuchen in der früher zwar üblichen, aber doch nur indirecten Weise durch Beobachtung der Drehung und der Reductionsfähigkeit der Flüssigkeit geschehen.

In der That sind die Erscheinungen sehr verwickelt, wenn die Hefe bei Gegenwart von Chloroform mit der Maltoselösung in Berührung bleibt. War die Hefe trocken, so geht die Hydrolyse des Disaccharids leicht von statten. Unter diesen Umständen wird eben das Enzym gelöst, wovon ich mich durch einen besonderen Versuch mit gesättigtem Chloroform-Wasser überzeugt habe.

Aus feuchter unverletzter Hefe aber wird dasselbe, wie ich früher zeigte, durch Wasser nicht ausgelangt; dagegen beobachtete ich, dass solche feuchte Hefe selbst im Stande ist, bei Gegenwart von Chloroform das  $\alpha$ -Methylglucosid in reichlicher Menge zu spalten. Unter den gleichen Bedingungen glaubte ich auch eine Hydrolyse der Maltose, welche sich bei allen anderen Versuchen gerade so wie das  $\alpha$ -Methylglucosid verhielt, gefunden zu haben<sup>1)</sup>.

Die Versuche mit Maltose sind kürzlich von Hrn. Morris<sup>2)</sup> wiederholt worden. Für die getrocknete oder mechanisch zerrissene Hefe bestätigte er meine Resultate; dagegen fand er, dass eine ganz frische reine Froberg-Hefe bei Anwesenheit von Chloroform die Maltose nicht verändert.

Um diesen Widerspruch in den Beobachtungen aufzuklären und zugleich die Frage, ob die Maltase schon in der frischen Hefe enthalten ist, endgiltig zu entscheiden, habe ich eine grössere Zahl von Versuchen über den gleichen Gegenstand ausgeführt, bei welchen die Hefen und die anästhesirenden Mittel variirt wurden. Dieselben haben

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3479.

<sup>2)</sup> Proc. Chem. Soc. 1895, S. 46.

zunächst für Chloroform ergeben, dass nicht allein der Feuchtigkeitsgrad, sondern auch das Alter der Hefe und die Menge des Betäubungsmittels von Einfluss sind, und dass endlich gerade hier noch Unterschiede zwischen  $\alpha$ -Methylglucosid und Maltose auftreten. Angewandt wurde stets eine 10proc. Lösung von  $\alpha$ -Methylglucosid oder Maltose; zu 10 ccm derselben fügte man 0.5 g der abgepressten Hefe; die Menge des Chloroforms wurde von 0.06 g bis 0.25 g und die Dauer der Einwirkung von 20 bis 72 Stunden variiert. Temperatur 33°. Solange die frische Betriebshefe der Berliner Lehrbrauerei (Frohberg-Typus), welche aus einer Reinkultur bereitet und nur ein oder zwei Mal im Betriebe gedient hatte, nach dem Abpressen und sorgfältigen Feuchthalten benutzt wurde, trat stets eine Hydrolyse des  $\alpha$ -Methylglucosids ein. Dieselbe betrug allerdings nur 4—5 pCt. der Gesamtmenge, wenn die Maximaldosis von Chloroform angewandt und seine Verdunstung durch hermetischen Verschluss des Gefäßes verhindert war. Sie stieg aber sehr stark, wenn die Menge des Betäubungsmittels ungefähr 0.07 g betrug (gesättigte Lösung) oder wenn das Gefäß, wie bei dem früheren Versuch, offen blieb, sodass eine Verdunstung des überschüssigen Chloroforms stattfinden konnte. Bei mehrtägiger Einwirkung wurde dann wiederholt eine starke, bis zu 40 pCt. gehende Spaltung des  $\alpha$ -Methylglucosids beobachtet, wodurch meine frühere Angabe völlig bestätigt wird. Wie der Ueberschuss des Chloroforms hier störend wirkt, kann ich nicht sagen.

Viel unsicherer fielen aber die Resultate bei der Maltose aus. In den meisten Fällen war durch Phenylhydrazin keine Hydrolyse nachweisbar und nur selten wurde, wenn wenig Chloroform angewandt war, eine kleine Menge Glucosazon erhalten. Bei dem früheren Versuch mit Maltose muss deshalb ein Irrthum, wahrscheinlich in Bezug auf die Qualität der Hefe, stattgefunden haben.

Ich habe endlich noch zwei Reinkulturen von Frohberg- und Saaz-Hefe geprüft, welche im Pasteur'schen Kolben auf Bierwürze gezogen waren und welche ich der Güte des Hrn. Dr. P. Lindner verdanke. Die Kulturen kamen 10 Tage nach der Impfung zur Anwendung und waren demnach biologisch als ganz frisch zu betrachten. Die Hefen wurden durch Absitzen und mehrmaliges Waschen mit reinem Wasser von der Würze getrennt, dann  $\frac{1}{2}$  Stunde auf porösem Thon in einer feuchten Kammer aufbewahrt und nun sofort in die zu prüfende Flüssigkeit übergeführt.

Wie der erste Versuch der folgenden Tabelle beweist, übten diese beiden Hefen in wässriger, mit Chloroform gesättigter Lösung auf Maltose keine wahrnehmbare Wirkung aus, und die Frohberg-Art liess auch das  $\alpha$ -Methylglucosid unverändert, während bei Saaz-Hefe eine erhebliche Spaltung des letzteren eintrat.

	Frohberg-Hefe (untergährig)		Saaz-Hefe (untergährig)	
	$\alpha$ -Methylglucosid	Maltose	$\alpha$ -Methylglucosid	Maltose
Chloroform. Das Wasser war damit gesättigt	keine Spaltung	keine nachweisbare Spaltung	25 pCt. gespalten	keine nachweisbare Spaltung
Thymol. 0.2 pCt. des Wassers	50 pCt. gespalten	Spaltung 0.16 g Glucosazon	60 pCt. gespalten	Spaltung 0.15 g Glucosazon
Toluol. 3 pCt. des Wassers	40 pCt. gespalten	Spaltung 0.12 g Glucosazon	65 pCt. gespalten	Spaltung 0.30 g Glucosazon
Aether. Das Wasser war halb damit gesättigt	20 pCt. gespalten	keine nachweisbare Spaltung		
Aether. Gesättigte wässrige Lösung, aber Gefäß (Reagensglas) offen, so dass der Aether verdunsten konnte	45 pCt. gespalten	Spaltung 0.28 g Glucosazon	45 pCt. gespalten	Spaltung 0.32 g Glucosazon

Für solche ganz frische Reinkulturen ist also bezüglich der Maltose die Behauptung des Hrn. Morris durchaus zutreffend. Aber seine Beobachtungen sind doch andererseits ebenso unvollständig wie meine früheren. Nicht der Feuchtigkeitszustand der Hefe ist für die Wirkung auf Maltose und  $\alpha$ -Methylglucosid ausschlaggebend, sondern dieselbe wird ausserdem sehr stark durch das Chloroform beeinflusst. Das beweisen die Versuche, bei welchen an seiner Stelle andere Betäubungsmittel, wie Thymol, Toluol, Aether benutzt wurden und wo nun auch trotz gleicher Qualität der Hefe sowohl das Glucosid wie die Maltose in reichlicher Menge gespalten wurden. Bei allen Versuchen der Tabelle wurde 1 g  $\alpha$ -Methylglucosid bzw. Maltose in 10 ccm Wasser, welchem bereits das zur Verhinderung der Gährung bestimmte Mittel zugesetzt war, aufgelöst und 0.5 g der feuchten Hefe zugegeben. Die Gefässe (Reagensgläser) wurden dann mit Ausnahme des letzten Falles, wo das Gegentheil besonders angeben ist, zugeschmolzen und nach sorgfältigem Durchschütteln liegend während 40 Stunden im Brutofen bei 33° gehalten. Die Spaltung des Methylglucosids wurde durch Titration mit Fehling'scher Lösung bestimmt; für den Nachweis der Maltose diente die Osazonprobe, und um einen ungefähren Anhalt für ihre Menge zu haben, wurde das aus einem aliquoten Theil gewonnene Osazon gewogen und auf die Gesamtlösung berechnet. Es scheint mir zweckmässig, das Verfahren ausführlich zu beschreiben, um jeder irrtümlichen Anwendung desselben vorzubeugen.

Die von der Hefe abfiltrirte Flüssigkeit ist zunächst 5—10 Min. zur Fällung der in Lösung gegangenen Proteinstoffe auf dem Wasserbade zu erhitzen; hierbei hat sich ein Zusatz von etwa 10 pCt. krystallisirtem Natriumacetat als vortheilhaft erwiesen, weil dadurch die Klärung der Flüssigkeit befördert wird; letztere wird erst nach dem Erkalten filtrirt. Hat man, wie im vorliegenden Falle, etwa 10 procentige Zuckerlösungen, so genügen 5 ccm für die Osazonprobe. Man verdünnt dieselben mit dem gleichen Volumen Wasser, fügt 1 g reines Phenylhydrazin, 1 g Essigsäure von 50 pCt. Gehalt hinzu und erhitzt  $1\frac{1}{4}$  Stunde im Wasserbade, zweckmässig in einem Reagenzglas oder Kolben. Wenn dabei die Flüssigkeit merklich verdampft, was man übrigens durch Anbringen eines Steigrohrs leicht vermeiden kann, so ist es nöthig, zum Schluss wieder mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen zu bringen. Enthält die Flüssigkeit 1 pCt. oder mehr Traubenzucker, was bei meinen Versuchen ungefähr 10 pCt. der angewandten Maltose entsprach, so findet schon in der Wärme die Abscheidung des Glucosazons statt; beim Erkalten fällt auch das Maltosazon alsbald aus. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das Gemisch der Osazone filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, vom Filter abgelöst und mit 50 ccm Wasser, d. h. mindestens der 100fachen Menge des Gesamtniederschlags tüchtig ausgekocht. Man filtrirt siedend heiss, wäscht mit heissem Wasser, trocknet bei 100° und wägt das zurückgebliebene Glucosazon. Dasselbe wird noch aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und auf seinen Schmelzpunkt geprüft.

Das für solche Versuche verwendete Phenylhydrazin soll sich in der zehnfachen Menge 2procentiger Essigsäure klar lösen; da das käufliche Präparat diese Bedingung nicht erfüllt, sondern eine starke Trübung zeigt, so muss es durch wiederholte Krystallisation aus Aether und Destillation im Vacuum gereinigt werden. Anbewahren lässt sich die Base ohne Veränderung nur in hermetisch verschlossenen Gefässen. Die Menge des gebildeten Glucosazons ist nach meiner Erfahrung nur ein unvollkommenes Maass für die Menge des Traubenzuckers, da der quantitative Verlauf der Osazonbildung von der Concentration der Flüssigkeit, von der Menge des Phenylhydrazins und von der Anwesenheit anderer Zucker abhängt.

Als qualitative Probe auf Traubenzucker bei Gegenwart von reducirenden Polysacchariden ist dagegen die Osazonbildung zweifellos allen anderen Methoden vorzuziehen.

Aus obigen Versuchen geht klar hervor, dass das Enzym, welches die Maltose resp. das  $\alpha$ -Methylglucosid zerlegt, nicht erst beim Trocknen der Hefe gebildet wird, und da dasselbe auch kaum durch die Wirkung des Thymols, Toluols oder Aethers erzeugt werden kann, so

muss man annehmen, dass es bereits in der normalen Hefe enthalten ist. Das Trocknen der letzteren würde also nur zur Folge haben, dass das Enzym mit Wasser ausgelaugt werden kann.

So lange die Hefe ganz frisch und feucht ist, findet die Hydrolyse nur innerhalb der Zellen statt, da die Maltase auch bei Anwesenheit obiger Betäubungsmittel nicht in die Lösung übergeht.

Abgesehen von dem verschiedenen Verhalten gegen chloroformirte Hefe, worauf ich kein grosses Gewicht lege, da das Phänomen zu complicirt ist, zeigen Maltose und  $\alpha$ -Methylglucosid gegenüber den Enzymen der Hefe völlige Uebereinstimmung. Ich bin deshalb bisher der Meinung gewesen, dass ihre Hydrolyse durch das gleiche Enzym, die Hefenmaltase bewirkt wird. Ich halte das auch jetzt noch für wahrscheinlich, bemerke aber ausdrücklich, dass der Beweis dafür fehlt und auch kaum geliefert werden kann, so lange man nicht im Stande ist, die Enzyme als einheitliche, chemische Individuen zu charakterisiren.

Jedenfalls giebt es andere Maltose spaltende Stoffe, welche das  $\alpha$ -Methylglucosid nicht verändern. Dahin gehört die Maltase des Blutes; denn nach Versuchen, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Niebel angestellt habe, und welche später ausführlich beschrieben werden sollen, wirkt das Serum von Pferde- oder Rinderblut auf das Glucosid garnicht ein, während es bekanntlich die Maltose leicht spaltet.

Bei dieser Untersuchung bin ich wieder von Hrn. Dr. P. Rehlaender unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

**298. C. Liebermann: Ueber Cinnamylidenmalonsäure und die stereoisomeren Cinnamylidenessigsäuren (Phenylpentadiensäuren).**

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vorläufige Versuche über die Cinnamylidenmalonsäure hatten es mir, wie ich diese Berichte 27, 289 andeutete, wahrscheinlich gemacht, dass auch diese Säure bei der Abspaltung von Kohlensäure zwei stereoisomere Säuren zu liefern vermöge. Die genauere Durcharbeitung dieses Falles schien mir zur Verallgemeinerung des Verhaltens der Alkylidenmalonsäuren von einigem Interesse. Es ist mir dabei nach manchen vergeblichen Bemühungen geglückt, den Process so zu leiten, dass nach Belieben entweder die schon bekannte Cinnamylidenessigsäure oder die bisher unbekannt Allosäure in guter Ausbeute erhalten wird.

Da diese Versuche grössere Mengen Cinnamylidenmalonsäure erforderten, so mögen hier einige Angaben über die Ausbeuten und die Reindarstellung dieser Säure Platz finden.

Eine Mischung aus gleichen Theilen (je 200 g) Malonsäure, Zimtaldehyd und Eisessig wird 9 Stunden auf dem schwach siedenden Wasserbad, gegen Licht geschützt, erwärmt. Die alsdann zu einem Brei erstarrte Masse wird auf dem Saugfilter abgesaugt und mit etwas Chloroform nachgewaschen. Das auf dem Filter bleibende, 210 g betragende Rohproduct liefert aus 99.5proc. Alkohol umkrystallisirt 110 g schön gelbe Cinnamylidenmalonsäure vom Schmp. 208°. Die alkoholische Mutterlauge vom Umkrystallisiren enthält ein Gemisch der stereoisomeren  $\alpha$ -Cinnamylidenessigsäuren. Die ursprünglichen Eisessigmutterlaugen wurden mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. In den Aether gingen ca. 10 g Zimtaldehyd über. Die alkalische Flüssigkeit lässt bei schwachem Ansäuern ein Säuregemisch fallen, welches hauptsächlich aus Cinnamylidenessigsäuren besteht und aus dem beim Umkrystallisiren aus Benzol 12 g der bereits bekannten Cinnamylidenessigsäure (Schmp. 164°) erhalten wurden, während der Rest ein schwer trennbares Gemisch beider Isomeren bildet. Bei hierauf vorgenommenem stärkerem Ansäuern fielen aus dem ersten sauren Filtrat noch 10 g Cinnamylidenmalonsäure aus.

Es erwies sich für die gute Haltbarkeit der Cinnamylidenmalonsäure zweckmässig, sie durch nochmaliges Umkrystallisiren aus wenig Alkohol gleich vollständig zu reinigen. Beim Umkrystallisiren ist nicht schwächerer als 99.5proc. Alkohol anzuwenden und das Kochen möglichst abzukürzen. Die in schönen, tief citronengelben Nadeln krystallisirende Säure ist trocken und vor Licht gut geschützt aufzubewahren.

Die gelbe Farbe der Cinnamylidenmalonsäure ist sehr auffällig und theoretisch nicht erklärt. Auch die von Fiquet<sup>1)</sup> aus Zimtaldehyd und Cyanessigsäure dargestellte Cinnamylidenacrylsäure,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C < \begin{matrix} CN \\ CO_2H \end{matrix}$ , das Halbnitril der vorigen, sowie deren Ester zeigt diese Farbe; desgleichen ist auch die von Bechert<sup>2)</sup> aufgefundene Anisylidenacrylsäure und Piperonylidenacrylsäure nach dessen Angaben gelb; es scheint also hier eine allgemeinere Ursache des Farbigeins vorzuliegen; dagegen fand ich den Cinnamylidenmalonsäureester nur ganz schwach gelblich gefärbt.

Die gelbe Farbe der Cinnamylidenmalonsäure wie auch der Cinnamylidenacrylsäure hält sich im Dunkeln (jetzt über ein Jahr) unverändert, dagegen sind beide Verbindungen, namentlich die am tief-

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [6] 29, S. 433 ff.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 50, 12.

sten gefärbte erstere, im festen Zustand gegen Sonnenlicht sehr empfindlich. Ihre Oberfläche entfärbt sich sehr bald; als grössere Mengen Cinnamylidenmalonsäure unter einer Glasglocke bei öfterem Umschaukeln dem directen starken Sonnenlicht ausgesetzt wurden, konnte die Säure im Sommer nach 1½ Tagen bis 3 Wochen fast weiss erhalten werden.

Dieses Verhalten ist von den bisherigen Beobachtern unerwähnt gelassen. Ich war sehr begierig zu erfahren, worauf dasselbe zurückzuführen sei. Die Untersuchung zeigte, dass, obwohl bei der Belichtung der Cinnamylidenmalonsäure (unter einer Glasglocke) ein ganz schwacher Geruch nach Zimmtaldehyd auftritt, auch nach 4 Wochen keinerlei Gewichtsveränderung stattfindet, dementsprechend besitzt auch das farblose Product noch ganz die Zusammensetzung der Ausgangssubstanz:

Analyse: Ber. für $C_9H_7 \cdot CH:CH \cdot CH:C \cdot (CO_2H)_2$ .			
	Procente: C	66.05,	H 4.59.
Gef. für unbelichtete Substanz	»	» 66.04,	» 4.80.
» » belichtete	»	» 66.34,	» 4.81.

Die belichtete Cinnamylidenmalonsäure zeigt auch noch genau die Säurecapacität, welche der Formel  $C_9H_7 \cdot C_4H_3(CO_2H)_2$  entspricht, wie durch Lösen in überschüssigem titrirtem Alkali und Rücktitrirung mit Schwefelsäure bewiesen wurde. Dagegen ist sie in Alkohol und ähnlichen Mitteln viel leichter löslich geworden, sodass sie sich nur aus höchst verdünntem Alkohol oder Aceton umkrystallisiren lässt, wobei sie in derben Prismen erhalten wird. Sie schmilzt etwa 30° tiefer als die gelbe Cinnamylidenmalonsäure und wie diese unter starker Kohlensäureentwicklung, aber recht unscharf. Die hierbei entstehende einbasische Säure, von der am meisten Aufschluss über die belichtete Säure erwartet werden durfte, konnte bisher nur verschmiert erhalten werden. Es ist mir daher bisher nicht gelungen, einen genaueren Einblick in die Constitutionsverschiedenheit der Säure vor und nach der Belichtung zu gewinnen. Dass hier lediglich eine stereoisomere Umwandlung vorläge, möchte ich angesichts vieler anderer Möglichkeiten nicht mit Bestimmtheit behaupten.

Stuart, welcher die Cinnamylidenmalonsäure zuerst darstellte<sup>1)</sup>, giebt an, dass dieselbe beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (208°) in Kohlensäure und dieselbe bei 165° schmelzende Cinnamylidenessigsäure zerfällt, welche Perkin<sup>2)</sup> zuerst aus Zimmtaldehyd, Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron erhalten hat. Die Richtigkeit dieser Angabe kann ich im grossen Ganzen bestätigen.

In Chinolin gelöst, entwickelt die Cinnamylidenmalonsäure schon bei niedrigerer Temperatur, zwischen 160–170°, Kohlensäure. Neben

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 49, 365.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1877, 791.

der Perkin'schen Cinnamylidenessigsäure (165°), die bei meinen ersten Versuchen noch in grösserer Menge erhalten wurde, liess sich aber jetzt eine leichter lösliche Säure isoliren, die noch die allgemeinen Reactionen der Cinnamylidenessigsäure besass, aber weitaus niedriger schmolz. Der Schmelzpunkt konnte aber, trotz vielfachen Umkrystallisirens, nicht schärfer als 115—120° erhalten werden. Uebrigens gab sie genau die Zahlen der Cinnamylidenessigsäure:

Analyse: Ber. für  $C_9H_8 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ .  
 Procente: C 75.86, H 5.75.  
 Gef. » » 75.56, » 5.90.

Auch durch die Na-, Ba- und Ca-Salze liess sich eine vollkommene Reinigung der Säure nicht erreichen, obwohl die neue Säure sich durch beträchtlich grössere Löslichkeit wesentlich von der bei 165° schmelzenden unterschied. Dagegen konnte von der neuen Säure ein aus Benzollösung gut krystallisirendes Piperidinsalz erhalten werden<sup>1)</sup>. Die daraus freigemachte Säure schmolz jetzt bei 138°, und dieser Schmelzpunkt wurde weder durch mehrmalige Ueberführung der Säure in das Piperidinsalz, noch durch öfteres Umkrystallisiren des letzteren aus Benzol irgend wesentlich geändert. Die Säure, die jetzt aus Benzol in schönen einheitlichen Nadeln krystallisirte — im Gegensatz zu den Blättchen, welche die Säure 165° unter denselben Verhältnissen zeigt — konnte daher jetzt als rein betrachtet werden. Dies bestätigte auch die Analyse.

Ber. für  $C_{11}H_{10}O_2$ .  
 Procente: C 75.86, H 5.75.  
 Gef. » » 75.97, » 5.92.

Diese Säure bezeichne ich als Allocinnamylidenessigsäure.

Da auf dem vorstehenden Wege die Darstellung grösserer Mengen der Säure sehr misslich war, so versuchte ich, die Chinolinschmelze geeignet abzuändern. Während ich von dieser Base bis dahin so viel angewendet hatte, dass sich die Cinnamylidenmalonsäure darin eben bequem lösen konnte, nahm ich jetzt nur 1 Mol. Chinolin auf 1 Mol. der zweibasischen Säure, in der Absicht, dass nur die eine Carboxylgruppe ein Salz sollte bilden können, während die andere für die Kohlensäureabspaltung frei bliebe. Dieser Kunstgriff gelang vollkommen.

Allerdings ist bei Anwendung von 1 Mol. Chinolin die geringe Menge Flüssigkeit unangenehm; man thut am besten, die Cinnamylidenmalonsäure — die übrigens für den Versuch vollkommen trocken anzuwenden ist — im Reagensglase mittels des Glasstabes mit dem Chinolin anzureiben. In ein Reagensglas kann man zweckmässig 3—5 g der Säure bringen. Eine Anzahl Reagensgläser werden

<sup>1)</sup> Auch die Säure 165° giebt ein gut krystallisirendes Piperidinsalz.

fertig beschickt in ein schon auf  $180^{\circ}$  vorgewärmtes Oelbad gebracht, dessen Temperatur dabei auf  $170-175^{\circ}$  sinkt, welche Temperatur auch weiter eingehalten wird. Die Kohlensäureentwicklung beginnt sogleich und ist in 10—15 Minuten beendet.

Hierauf wird die Masse in Aether gelöst und mit Salzsäure bis zur Entfernung alles Chinolins geschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelt man darauf mit Sodalösung, entfernt den Aether und reinigt die Sodalösung durch erneutes Ausschütteln mit Aether von allen in diesem löslichen Substanzen. Aus der Sodalösung fällt man die neue Säure durch Salzsäure; die sauren Mutterlaugen auszuäthern lohnt nicht. Nachdem die Säure auf Thon gut getrocknet ist, wird sie aus wenig Benzol umkrystallisirt. Eine erste Krystallanregung ist zweckmässig.

Gleich die ersten Anschüsse dieser Säure krystallisirten in Nadeln und schmolzen gegen  $138^{\circ}$ . Dieser Schmelzpunkt wurde beim fractionirten Umkrystallisiren ganz scharf, ein Zeichen, dass neben der Allosäure diesmal so gut wie nichts von der schwerer löslichen gewöhnlichen Cinnamylidenessigsäure vorhanden war. Die Analyse bestätigte die Reinheit dieser Säure.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}O_3$ .

Procente: C 75.36, H 5.75.

Gef. » » 75.97, » 5.84.

41 g Cinnamylidenmalonsäure gaben 29 g Spaltsäuren, woraus 15 g reiner Allocinnamylidenessigsäure ( $138^{\circ}$ ) erhalten wurden. Auch der Rest besteht grösstentheils noch aus Allosäure, schmilzt aber unscharf und niedriger (bei  $110-120^{\circ}$ ) und ist schwer zu reinigen.

Allocinnamylidenessigsäure ist in den meisten nichtwässrigen Lösungsmitteln leicht löslich. In Benzol ist sie in der Wärme sehr, auch kalt ziemlich leicht löslich, und kommt namentlich bei Krystallanregung aus wenig Benzol gut und in hübschen Nadeln. Sie unterscheidet sich dadurch scharf von der Säure  $165^{\circ}$ , welche auch in der Wärme noch ziemlich schwer, in der Kälte nur sehr wenig in Benzol löslich ist. Auch in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff ist die Allosäure ungemein viel löslicher als die älter bekannte Säure.

Ein anderes Unterscheidungsmerkmal bildet das Natronsalz. Das der gewöhnlichen, bei  $165^{\circ}$  schmelzenden Säure fällt bei Sodaüberschuss sofort unlöslich aus, die Lösung der Allosäure bleibt unter denselben Bedingungen klar. Mit Chlorcalcium und Chlorbaryum gaben die ammoniakalischen Lösungen beider Säuren quarkähnliche Niederschläge; aber das Kalksalz der Allosäure ist in kochendem Wasser viel löslicher, als das darin fast unlösliche der gewöhnlichen Säure.

Beide Säuren reduciren in Sodalösung Kaliumpermanganat unter Bildung von Bittermandelöl. Die Spaltung findet also an der dem Phenyl nächstliegenden doppelten Bindung statt. Beim trocknen Erhitzen entwickeln beide Säuren Kohlensäure.

Behufs Umlagerung der Allosäure in die gewöhnliche wurde die erstere im Oelbade  $\frac{1}{2}$  Stunde zwischen  $195-205^{\circ}$  erhitzt, wobei ebensowenige Kohlensäureabspaltung eintrat. Aus der in Benzol gelösten Schmelze liess sich leicht etwas (ca. 10 pCt.) gewöhnliche Cinnamylidenessigsäure isoliren, der Rest war etwas verschmiert. Die Umlagerung in der Hitze verlief also wenig günstig.

Ich habe sie bisher nicht wiederholt, weil ich zunächst fand, dass die Umlagerung sich durch Kochen mit Jod in Benzollösung erreichen lässt. 1 g Säure, 0.25 g Jod und 25 ccm Benzol wurden  $\frac{1}{2}$  Stunde im Wasserbade gekocht, das Benzol wegdestillirt, der grösste Theil des Jods aus der trocknen Substanz auf dem Wasserbade abgetrieben und aus Benzol umkrystallisirt. Die Schwerlöslichkeit in Benzol, Krystallform (Blättchen) und Schmelzpunkt ( $165^{\circ}$ ) liessen sofort erkennen, dass die Umlagerung in die gewöhnliche Säure ziemlich vollständig erfolgt war.

Eine quantitative Umlagerung der Allocinnamylidenessigsäure in die gewöhnliche Cinnamylidenessigsäure erreicht man momentan, wenn man die Benzollösung der Allosäure mit etwas Jod versetzt scharfem Sommersonnenlicht aussetzt. Das Nöthige hierüber habe ich in der folgenden Abhandlung zusammengestellt.

#### 294. C. Liebermann: Ueber die Umlagerung der Allofurfurakrylsäure und Allocinnamylidenessigsäure im Sonnenlicht.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juni vom Verfasser.)

Ueber das Verhalten der Allofurfurakrylsäure (Schmp.  $103^{\circ}$ ) im Sonnenlicht musste ich mir in meiner letzten Abhandlung über die Allofurfurakrylsäure <sup>1)</sup> noch weitere Mittheilung vorbehalten <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 133.

<sup>2)</sup> Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch die Krystallmessungen der Allofurfurakrylsäure (Schmp.  $103^{\circ}$ ), welche Hr. Privatdocent Dr. A. Fock für mich anzuführen die Güte hatte, nachtragen.

Allofurfuracrylsäure (Schmp.  $103^{\circ}$ ).

Krystallsystem: monoklin, holoëdrisch.

$$a : b : c = 0.7011 : 1 : 0.7933.$$

$$\beta = 49^{\circ}24\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:  $b = \{010\} \infty P \infty$ ,  $c = \{001\} 0P$ ,

$$m = \{110\} \infty P, \quad q = \{011\} P \infty.$$

Es hat sich jetzt ergeben, dass die Umlagerung der in Benzol gelösten Allofurfurakrylsäure (Schmp. 103°) zu gewöhnlicher Furfurakrylsäure (Schmp. 141°) im directen Sonnenlicht thatsächlich erfolgt, aber doch so langsam, dass sie selbst nach 14 tägiger bis 4 wöchentlicher directer Belichtung im Frühjahr noch recht unvollständig ist. Die Furfurakrylsäure (141°) wird daher hierbei nur schwer rein und mit mangelhafter Ausbeute erhalten. Es gelang mir aber, eine Abänderung dieses Verfahrens zu finden, bei welcher diese Umlagerung schnell und glatt erfolgt. Es genügt dafür, der Lösung der Allosäure in Benzol eine kleine Menge Jod zuzufügen. Folgende Verhältnisse erwiesen sich für die directe Beobachtung günstig. 0.8 g fein gepulverte Allofurfurakrylsäure werden durch Schütteln in 10 ccm kaltem Benzol gelöst, und etwa 0.05 — 0.08 g Jod in möglichst wenig Benzol gelöst, zugefügt.

Setzt man das Ganze in einem Glasgefäß dem directen Sonnenlicht aus, so erfolgt alsbald — in einem am 19. April Mittags angestellten Versuche nach  $\frac{1}{2}$  Stunde — plötzliche Ausscheidung schöner

Die farblosen Krystalle sind theils kurz prismatisch nach der Vertikalaxe, theils dick tafelförmig nach dem 2. Pinakoid  $\{010\}$  und zeigen Dimensionen bis zu 4 mm. Von den angegebenen Formen herrschen gewöhnlich die beiden Pinakoide  $\{010\}$  und  $\{001\}$  vor, bisweilen erreicht aber auch eine der Flächen des Prismas 3. Art  $\{110\}$  die gleiche Ausdehnung. Das Prisma erster Art erscheint nur selten und untergeordnet. Ausser den angegebenen Formen macht sich noch ein Prisma 4. Art  $[\bar{1}11]_2$  bemerkbar, die Flächen desselben zeigen indessen eine derartige Rundung, dass eine sichere Bestimmung unmöglich wird.

Die einzelnen Krystallflächen erscheinen fast ohne Ausnahme gebrochen und geben daher mehrfache Spiegelbilder.

Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 56^\circ 4'$	—
$m : c = (110) : (001) = 54^\circ 57'$	—
$q : c = (011) : (001) = 31^\circ 4'$	—
$q : m = (011) : (110) = 42^\circ 20'$	$42^\circ 43'$
$q : m = (011) : (\bar{1}\bar{1}0) = 75^\circ 50'$	$75^\circ 33\frac{1}{2}'$

Spaltbarkeit ziemlich deutlich nach dem 3. Pinakoid  $\{001\}$ . Ebene der optischen Axen = 2. Pinakoid  $\{010\}$ .

Auslöchungsrichtung des Lichtes auf dem 2. Pinakoid  $\{010\}$  ca.  $22\frac{1}{2}^\circ$  gegen die Axe a im stumpfen Winkel  $\beta$  geneigt.

Durch eine Platte nach dem 3. Pinakoid  $\{001\}$  tritt eine optische Axe geneigt aus.

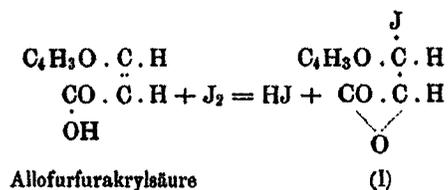
irisirender Krystalle, von denen der Gefässinhalt ganz erstarrt erscheint. Dieselben erwiesen sich, abfiltrirt und aus wenig Benzol umkrystallisirt als vollständig jodfrei und als reine Furfurakrylsäure Schmp. 141°. Die jodhaltigen Mutterlaugen von Neuem exponirt geben spärlichere neue Ausscheidungen. Die Schnelligkeit und relative Menge der Umlagerung hängt ganz von der Stärke des Sonnenlichts ab. Bisweilen verläuft sie schon nach 5 Minuten. Bei einem derartigen, am 22. April Mittage vorgenommenen Versuche betrug die directe Ausscheidung nach 15 Minuten 73 pCt. der angewandten Allosäure an Furfurakrylsäure; aber auch die Mutterlauge enthielt bereits die umgelagerte Säure, sodass an letzterer im Ganzen 90 pCt. der angewandten Allosäure zurückerhalten wurden. Die Umlagerung ist also so gut wie quantitativ.

Dass es lediglich das Sonnenlicht ist, das in Verbindung mit dem Jod die Umlagerung bewirkt, ergibt sich daraus, dass die gleiche Lösung im Dunkeln aufbewahrt, auch nach 48 Stunden nichts abschied, selbst nicht als man sie — um einem etwaigen Einwand bezüglich der Wärmewirkung durch das Sonnenlicht zu begegnen — noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 30° erwärmte. Dieselbe Lösung erstarrte dann, in das Sonnenlicht gestellt, in kürzester Zeit.

Auerlicht zeigte nach 6 Stunden keine umlagernde Wirkung, wogegen elektrisches Bogenlicht eine Umlagerung, aber nach 5 bis 6 Stunden nur von 33 pCt. der angewandten Allosäure hervorrief.

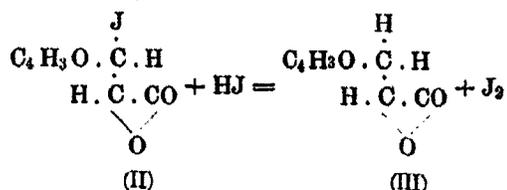
Die Wirkung des Jods ist eine direct chemische; denn als eine jodfreie kaltgesättigte Benzollösung der Allofurfurakrylsäure, die sich in einem hermetisch zugeschmolzenen Glasröhrchen befand, unter einer Lösung von Jod in Benzol in das Sonnenlicht gestellt wurde, erfolgte keinerlei Veränderung.

Die umlagernde Wirkung, welche das Jod im Verein mit dem Sonnenlicht ausübt, liesse sich im Sinne von Wislicenus' Theorie, ganz ähnlich wie ich dies schon für die Umlagerung von Allosäuren in die beständigeren Stereoisomeren beim Erhitzen<sup>1)</sup> versucht habe, nach folgenden Reaktionsgleichungen erklären, worin die Schemata I, II und III hypothetischen Zwischenformen angehören:

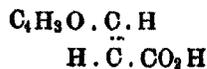


<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2513.

hieraus durch Drehung (II) und



und endlich unter Wiederherstellung der Carboxylgruppe



i. e. Furfurakrylsäure als Endproduct.

Auch die Umlagerungsfähigkeit der Allozimmtsäure (Schmp. 68°) durch directes Sonnenlicht wird durch gleichzeitig gelöstes Jod gefördert. Aber keineswegs in einem mit dem der Allofurfurakrylsäure vergleichbaren Maassstabe. Eine benzolische Allozimmtsäure-Jodlösung derselben Concentration wie oben wurde am 20. April exponirt und erstarrte am 1. Mai (nach 12 Tagen) plötzlich unter Abscheidung von 70 pCt. Zimmtsäure. Allerdings hatte im Vorjahr eine gleiche Allozimmtsäurelösung ohne Jodzusatz an demselben Orte vom Mai bis October (5 Monate) bis zur freiwilligen Ausscheidung und zwar von nur 40 pCt. Zimmtsäure gebraucht.

Geradezu überraschend gestaltet sich aber die Umlagerung durch die combinirte Wirkung des Jods und des Sonnenlichts bei der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Allocinnamylidenessigsäure. Auch hier ist wie in allen früheren Fällen die neue, bei 138° schmelzende Allosäure in Benzol viel leichter löslich als die schon früher bekannte Cinnamylidenakrylsäure (Schmp. 165°).

Hier ging die Allosäure (0.6 g), welche mit 0.1 g Jod in 12 ccm Benzol gelöst war (nahezu kalt gesättigte Lösung), im Mai zur Mittagszeit in directes Sonnenlicht gesetzt, in einer Minute in einen Krystallbrei der umgelagerten Säure (Schmp. 165°) über, von der 0.55 g (92 pCt.) direct ausgeschieden waren, während der Rest sich gleichfalls umgewandelt in der Lösung vorfand. Aber auch weit kleinere Mengen Jod erfüllen den Zweck, wenn auch etwas langsamer, noch sehr gut. Bei einem derartigen Versuch, bei welchem nur 3 pCt. der Allocinnamylidenessigsäure an Jod zur Verwendung kamen, fand die Umlagerung nach 3 Minuten statt und ergab eine directe Ausscheidung von 80 pCt. an umgelagerter Säure, während zugleich die in Lösung befindliche Säure so gut wie umgelagert war. Die geringe hier benutzte Jodmenge weist deutlich darauf hin, dass der Process, wie es auch die obigen Gleichungen verlangen, zu den sogenannten katalytischen gehört.

Diese Versuche habe ich im Mai und Juni zu wiederholten Malen immer mit demselben Erfolge ausgeführt. Sie eignen sich, sobald man über scharfes directes Sonnenlicht verfügt, ausgezeichnet zu einem Vorlesungsversuch, um die eigenthümliche Umlagerung bei Stereoisomeren zu illustriren. Es scheint mir aber auch sehr wohl möglich, dass sie auch für die Photographie, speciell aber für die Messung der wechselnden Intensität des Sonnenlichts von Werth sein könnten, in welcher Richtung ich demnächst einige eingehendere Versuche anzustellen beabsichtige.

Diese, von allen mir begegneten am leichtesten umlagerbare Allosäure reagirt übrigens auch schon gegen schwächere Lichtquellen als das directe Sonnenlicht. Nach einigen vorläufigen Versuchen gebrachten die obigen Lösungen zu der am Erstarren erkennbaren Umlagerung:

- im zerstreuten Tageslicht 15—25 Minuten,
- im elektrischen Bogenlicht (10 Amp.) bei 1.4 dm Abstand unter einem Winkel von  $45^\circ$  belichtet 10 Minuten,
- im Magnesiumlicht (500 Kerzen) bei demselben Abstand 15—20 Min.
- im Auerlicht 1.4 dm Abstand 35 Min.

In gutem directen Sonnenlicht trat die Wirkung auch ohne Jod in der Benzollösung nach einigen Tagen ein. Im Dunkeln gab dagegen die Benzoljodlösung erst nach etwa 6 Tagen eine minimale Umlagerung.

Nach diesen Befunden an der Allozimmt-, Allofurfarakryl- und Allocinnamylidenessigsäure kann die Umlagerung aromatischer Allosäuren durch das Sonnenlicht in die beständigeren Stereoisomeren wohl als eine allgemeinere Gruppenreaction der aromatischen Allosäuren angesehen werden.

Die Anstellung entsprechender Versuche mit den aliphatischen ungesättigten Säuren scheint hiernach angezeigt. Bisher habe ich nur einige Glieder der Oelsäurereihe, speciell Kroton-,  $\alpha$ -Chlorkroton-, Tiglin-, Oel-, Eruka- und Brassidinsäure in Benzoljodlösung gegen Sonnenlicht, insofern aber mit negativem Resultat untersucht, als jedenfalls eine Umlagerung in kurzer Zeit nicht erfolgt. Diese Säuren sind indess nur zum kleinsten Theil Allosäuren. Gespannt bin ich vor Allem auf das Verhalten der Angelikasäure, welches vielleicht die Ursache des eigenthümlichen Verhaltens erkennen lassen wird, das Wislicenus (Ann. d. Chem. 272, 1) bei den Bromiden der Angelika- und Tiglinsäure beobachtet hat.

Der Gedanke lag nahe, auch andere ihrem Verlauf nach bekannte Umlagerungen organischer Substanzen am Licht auf eine etwaige Beschleunigung durch Jodzusatz zur Lösung in Benzol zu prüfen. Doch habe ich bisher in diesen Fällen eine begünstigende Wirkung des Jodzusatzes weder bei dem Uebergang des Anthracens in Para-

anthracen, noch bei der des Zimmtsäureesters in Polyzimmtsäureester beobachten können. Die Benzoljodlösung des Thymochinons ging am Licht nicht in Polythymochinon über, und auch eine Umwandlung des Opianoximsäureanhydrids gelang durch Belichtung der mit Jod versetzten Lösung nicht.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

295. E. Welander: Ueber Undekanon- und Undekanoxim-  
säure <sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Zur Darstellung von Undekolsäure aus Undecylensäuredibromid schreibt Krafft <sup>2)</sup> vor, das letztere mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr auf 180° zu erhitzen. Ich habe gefunden, dass sich die Undekolsäure in, namentlich für grössere Mengen, viel weniger umständlicher Weise, durch zehnstündiges Erhitzen des Undecylensäuredibromids mit der 8fachen Menge höchst concentrirter wässriger Kalilösung im offenen Gefäss und im Oelbade bei 180° gewinnen lässt. Die Ausbeute ist dabei so gut wie quantitativ und die Säure leicht rein zu gewinnen <sup>3)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{18}O_2$ .

Procente: C 72.52, H 9.88.

Gef. » » 72.14, » 10.01.

Undekolsäureäthylester,  $C_{11}H_{17}O_2 \cdot C_2H_5$ , durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung dargestellt, bildet ein Oel, welches unter 49 mm Druck bei 197° siedet.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{22}O_2$ .

Procente: C 74.29, H 10.48.

Gef. » » 74.10, » 10.19.

Die alkoholische Lösung des Esters giebt weder mit ammoniakalischer Silber- noch mit der gleichen Kupferchloridlösung Nieder-

<sup>1)</sup> Zu dieser kurzen Notiz veranlasst mich eine Erkrankung, welche mich vorübergehend an der Fortsetzung der begonnenen Arbeit verhindert.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 11, 1414.

<sup>3)</sup> Auch die Ricinestearolsäure lässt sich, wie Dr. Goldsobel in meinem Laboratorium gefunden hat, in ähnlicher Weise, durch 4—5stündiges Kochen von 1 Th. Ricinölsäuredibromid mit 1.3—1.5 Th. festem Aetzalkali und 1.25 Th. Wasser darstellen. Nach dem Zersetzen der Seife durch verdünnte Schwefelsäure scheidet sich die Ricinestearolsäure als Oel ab, das aber bald erstarrt und durch Absaugen auf Thon und Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden kann. Ausbeute: 150 g Ricinestearolsäure aus 500 g Ricinölsäuredibromid.

Liebermann.

schläge, darnach dürfte der Undekolsäure nicht die nach Kraftt's Formel der Undeeylensäure zu erwartende Formel  $\text{CH} : \text{C} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , sondern vielmehr die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  zukommen.

Undekanonsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (?). Diese Säure entsteht durch Behandeln von Undekolsäure mit Schwefelsäure. Da aber die unter den üblichen Bedingungen erhaltenen Ausbeuten sehr mangelhaft waren, habe ich eine Anzahl Ausbeuteversuche mit wechselnder Menge und Concentration der Schwefelsäure und Variiren der Zeitdauer angestellt. Als bestes Verhältniss ergab sich eine unter sorgfältiger Kühlung zu bewerkstelligende Mischung von 1 Theil Undekolsäure mit 5 Theilen reiner englischer Schwefelsäure, welcher man vorher 12 pCt. ihres Gewichts an Wasser zugesetzt hatte. Die Mischung lässt man 3 Tage an einem kühlen Ort oder im Eisschrank stehen, und giesst sie dann in viel Eiswasser. Das zuerst sich abscheidende grünliche Oel erstarrt bald grossentheils; die erstarrte Masse wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen durch Absaugen auf der Thonplatte von noch beigemischem Oel befreit. Man reinigt die Substanz durch Auflösen in heissem Petroläther und AuskrySTALLISIREN nach theilweisem Abdestilliren und Erkalten des Lösungsmittels. Je 5 g Undekolsäure gaben so 3 g Undekanonsäure.

Die Säure ist in Benzol und Alkohol löslich; aus letzterer Lösung fällt Wasser sie als Oel. Dagegen scheidet sie sich aus der Lösung in siedendem Wasser in Blättchen aus. Sie schmilzt bei 49°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$ .

Procente: C 66.00, H 10.00.

Gef. " " 65.42, " 10.16.

Das Silbersalz, als weisser Niederschlag erhalten, gab:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{Ag}$ .

Procente: C 43.00, H 6.19, Ag 35.18,

Gef. " " 42.78, " 6.15, " 35.50, 34.92.

Aus der Lösung ihres Ammonsalzes fallen Ca, Ba, Cd und Pb-lösungen die entsprechenden Salze als weisse Niederschläge.

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (?)  
Undekanoximsäure,  $\begin{matrix} \text{NOH} \\ | \\ \text{C} \end{matrix}$

Ihre Darstellung gelang unter den von Auwers vorgeschlagenen Versuchsbedingungen, die in analogen Fällen von Baruch und von Goldsobel benutzt wurden, nicht; leicht dagegen in der Weise, dass 1 Mol. Undekanonsäure in Soda (3 At. Na) gelöst und mit salzsaurer Hydroxylaminlösung (1.1 Mol.) 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Aus der Lösung wird dann die Säure mit Salzsäure gefällt, mit Aether aufgenommen, dieser mit Chlorcalcium getrocknet und weggedampft. Die Säure bildet ein nicht erstarrendes Oel. Die Umwandlung vollzieht sich so gut wie quantitativ, wie die Analyse zeigt.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{21}NO_3$ .

Procente: C 61.40, H 9.77, N 6.51.

Gef. » » 61.23, » 9.53, » 6.24.

Beim Kochen mit 20procentiger Schwefelsäure zerlegt sie sich vollständig in Undekanonsäure und Hydroxylamin; mit Ca, Ba, Cd, Pb und Ag-Lösungen giebt sie weisse Niederschläge.

Das Silbersalz ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{20}AgNO_3$ .

Procente: Ag 33.47.

Gef. » » 33.24.

Die Beckmann'sche Umlagerung der Oximsäure ist mir bisher nicht gelungen, doch hoffe ich die Versuche bald wieder aufnehmen zu können. Bis dahin bleibt die Stellung der Carbonyl- (resp. Ketoxim-) Gruppe in den beiden obigen Säuren unsicher, weshalb deren obige Constitutionsformeln zunächst mit einem Fragezeichen versehen worden sind <sup>1)</sup>.

Organisches Laborat. d. Technischen Hochschule zu Berlin.

296. I. Goldstein: Ueber die Additon von aromatischen Basen an Benzal- und Furfuralmalonsäureester.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Vor Kurzem hat Hr. R. Blank <sup>2)</sup> im hiesigen Laboratorium die interessante Beobachtung gemacht, dass der neutrale Benzal-malonsäure-methylester Additionsverbindungen mit je 1 Mol. Anilin oder Phenylhydrazin einzugehen vermag.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann habe ich die Allgemeinheit dieses Verhaltens durch Variiren sowohl der Alkylidenmalonsäureester als der Basen und ferner das Verhalten dieser Verbindungen etwas näher festgestellt.

<sup>1)</sup> Wie andere Säuren mit tertiär gebundenem Kohlenstoff, addirt auch Undekolsäure in Sonnenlicht bei Gegenwart von Eisenjodür ein Mol. Jod. Die so entstehende Dijodundecylensäure,  $C_{11}H_{18}J_2O_2$ , welche ein farbloses Oel darstellt, ist vor einiger Zeit in meinem Laboratorium von Hrn. Wilke dargestellt worden.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{18}J_2O_2$ .

Procente: J 58.16.

Gef. » » 58.27.

Das einen weissen Niederschlag bildende Silbersalz ergab:

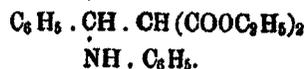
Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{17}J_2AgO_2$ .

Procente: Ag 20.29.

Gef. » » 19.77.

Liebermann.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 145.

*Addition von Anilin an Benzalmonsäurediäthylester.* $\beta$ -Anilidobenzylmalonsäurediäthylester

Bringt man moleculare Mengen der genannten Substanzen in sehr wenig Benzol gelöst zusammen, so tritt nach kurzer Zeit merkliche Temperaturerhöhung und bald darauf eine Krystallausscheidung ein, bis nach zwei oder drei Stunden die ganze Mischung zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrt ist. Nach dem Aufstreichen auf Porzellan wurde dieselbe in sehr wenig Benzol gelöst und mit Ligroin gefüllt, wobei sich die Verbindung in farblosen, seideglänzenden Nadelchen ausscheidet, die den Schmp. 98—100° zeigen. Nochmals in derselben Weise umkrystallisirt, ergab die Verbindung bei der Analyse:

Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}$ .

Procente: C 70.38, H 6.74, N 4.10.

Gef. » » 70.58, » 7.13, » 4.53.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, dagegen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser Ligroin leicht löslich.

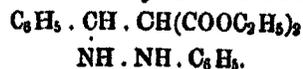
Das salzsaure Salz dieser Verbindung erhält man, wenn man in die ätherische Lösung des  $\beta$ -Anilidobenzylmalonsäurediäthylesters Salzsäuregas einleitet, als weisses, krystallinisches Pulver, das leicht Salzsäure verliert. Für die Analyse wurde es mit wasserfreiem Aether gewaschen und dann zwei Stunden im Exiccator stehen gelassen. Mit Wasser zerlegt es sich sofort in seine Componenten, sodass sich eine Analyse sehr bequem durch Sammeln des ausgefallenen in Wasser unlöslichen  $\beta$ -Anilidobenzylmalonsäurediäthylesters auf einem gewogenen Filter und durch Bestimmung der Salzsäure im wässrigen Filtrate ausführen lässt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$



Procente:  $\beta$ -Anilidobenzylmalonsäurediäthylester 90.33, Cl 9.40.

Gef. » » » 91.59, » 9.73.

*Addition von Phenylhydrazin an Benzalmonsäurediäthylester.* $\beta$ -Phenylhydrazidobenzylmalonsäurediäthylester

Durch Zusammenbringen molecularer Mengen der genannten Substanzen dargestellt.

Der Vorgang der Reaction und die Ausscheidung der neuen Verbindung sind ganz ähnlich, wie bei der vorigen Verbindung. Die auf Porzellan abgesaugte Krystallmasse wurde in wasserfreiem Aether

gelöst, aus dem sie bei starkem Abkühlen in schönen Prismen krystallisirt, die bei 79—80° schmelzen.

Nochmals aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt, ergab die Substanz:

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{24}O_4N_2$ .

Procents: C 67.41, H 7.02, N 7.36.

Gef. » » 67.49, » 7.32, » 8.02.

Die analysirte Substanz ist ausser in Wasser und kaltem Ligroin in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich und kann aus diesen Lösungen zum Theil durch starkes Abkühlen umkrystallisirt werden.

Mit Salzsäure bildet sie in der nämlichen Weise ein salzsaures Salz, wie die vorige Verbindung, das auch ebenso dargestellt und analysirt wurde. Es bildet ein weisses krystallinisches Pulver.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{24}O_4N_2Cl$ .

Procente:  $\beta$ -Phenylhydrazidobenzylmalonsäurediäthylester 90.70, Cl 9.04.

Gef. » » » 90.25, » 9.05.

Erhitzt man den Phenylhydrazidobenzylmalonsäurediäthylester über seinen Schmelzpunkt, so färbt sich die geschmolzene Substanz wenig bei 150° und wird bei 160° dunkelroth. Beim Abkühlen erstarrt die geschmolzene Masse zu langen, gelblichen Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisirt, weiss werden und schöne Lichtbrechung zeigen. Die Krystalle sind sehr lichtempfindlich und färben sich nach kurzer Zeit rosa. Sie schmelzen bei 153°.

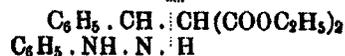
Hiernach war zu vermuthen, dass die Substanz Benzylidenhydrazon sei. Das beweisen auch die erhaltenen Analysenzahlen.

Ber. für  $C_{13}H_{12}N_2$ .

Procents: C 79.59, H 6.12, N 14.27.

Gef. » » 79.01, » 6.58, » 14.52.

Die Entstehung dieser Substanz beim Erhitzen des  $\beta$ -Phenylhydrazidobenzylmalonsäurediäthylesters lässt sich so erklären, dass die letztgenannte Substanz sich in Benzylidenhydrazon und Malonsäurediäthylester spaltet, wie das die punktirte Linie andeutet:



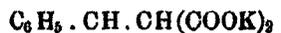
Zur Vervollständigung dieser Auffassung musste noch die gleichzeitige Entstehung von Malonsäurediäthylester nachgewiesen werden. Dies erreicht man mit Leichtigkeit, wenn man den  $\beta$ -Phenylhydrazidobenzylmalonsäureester unter vermindertem Druck (20 mm) destillirt. Es geht bei 120° ein Destillat über, welches schon durch den Geruch seine esterartige Natur erkennen lässt.

3 g Phenylhydrazidobenzylmalonsäurediäthylester gaben ca. 1 g des esterartigen Destillats. Die Identificirung des letzteren mit Malonsäurediäthylester geschah sowohl durch den Siedepunkt, der richtig

bei 195° gefunden wurde, wie durch die Verseifung zu Malonsäure. Es wurden dabei 0.59 g oder ca. 90 pCt. der theoretischen Menge an bei 132° schmelzender Malonsäure erhalten.

*Verhalten des  $\beta$ -Phenylhydrazido- sowie des  $\beta$ -Anilidobenzylmalonsäurediäthylesters beim Verseifen.*

Versetzt man eine gewogene Menge des  $\beta$ -Phenylhydrazidobenzylmalonsäurediäthylesters, in absolutem Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge einer absolut-alkoholischen Kalilösung, und erwärmt dieses Gemisch kurze Zeit schwach auf dem Wasserbade, so scheidet sich nach längerem Stehen ein grobkristallinisches, schwach gelbliches Pulver aus, welches auf dem Filter mehrmals mit absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet wurde. Dasselbe ist in kaltem Wasser leicht löslich und stellt, wie die Analyse zeigt, das Kalisalz der  $\beta$ -Phenylhydrazidobenzylmalonsäure dar.



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{K}_2\text{N}_2$ .

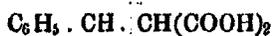
Procente: K 20.75, N 7.44.

Gef. » » 20.62, » 7.20.

Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes lassen sich durch Chlorbaryum, Chlorcalcium und Bleiacetat die entsprechenden Salze in weissen Flocken fällen; dagegen wurden das Silber- und Kupfersalz nicht erhalten, da eine Ausscheidung von Silber resp. Kupferoxydul eintrat.

Versetzt man die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure, um die freie  $\beta$ -Phenylhydrazidobenzylmalonsäure zu erhalten, so entsteht momentan ein weisser, flockiger Niederschlag von Benzylidenhydrazon.

Die freie  $\beta$ -Phenylhydrazidobenzylmalonsäure existirt also nicht, sondern zerfällt sofort nach dem Schema:



Im Filtrate lässt sich die Malonsäure leicht nachweisen.

Ganz ebenso wie die Phenylhydrazinverbindung verhält sich der  $\beta$ -Anilidobenzylmalonsäurediäthylester gegen Alkalien unter den obigen Bedingungen. Man erhält so leicht das Kaliumsalz der



Dasselbe bildet weisse, in Wasser leicht lösliche Nadelchen. Für die Analyse wurde das Kaliumsalz mehrmals mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}O_4K_2$ .

Procente: K 21.51.

Gef. » » 21.60.

Aus dem Kaliumsalz werden durch Doppelumsetzung die entsprechenden Silber-, Baryum-, Calciumsalze in Form weisser Niederschläge, das Kupfersalz als bläulicher Niederschlag gefällt. Das Silbersalz ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}O_4Ag_2$ .

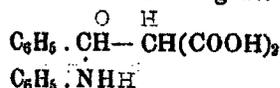
Procente: Ag 44.49.

Gef. » » 44.73.

Die freie  $\beta$ -Anilidobenzylmalonsäure ist hier ebenso wenig fassbar, wie bei der analogen Phenylhydrazinverbindung, selbst Kohlensäure bewirkt schon die Spaltung.

Leitet man in die wässrige Lösung des Kaliumsalzes Kohlensäure ein, so reagirt die anfangs neutrale Lösung alkalisch, gleichzeitig tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf, und in der Lösung ist Anilin mittels der Chlorkalkreaction nachweisbar.

Die Spaltung verläuft in der Richtung der Pfeile.



An die Benzalmalonsäure selbst lassen sich Phenylhydrazin und Anilin nicht wie an den Benzalmalonsäureester addiren. Als 1 Mol. Benzalmalonsäure mit 3 Mol. Phenylhydrazin bei Gegenwart von Benzol zusammengebracht wurde, trat energische Reaction ein, und die Mischung erstarrte zu einem festen Kuchen. Die so erhaltene Verbindung erwies sich als Benzylidenhydrizon.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{19}N_3$ .

Procente: C 79.59, H 6.12, N 14.27.

Gef. » » 79.03, » 5.96, » 14.18.

$\beta$ -*p*-Toluidobenzylmalonsäurediäthylester,



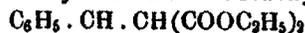
entsteht, wenn man die berechnete Menge von (para)-Toluidin mit Benzalmalonsäurediäthylester in sehr wenig Benzol gelöst zusammenbringt. Das Reactionsproduct, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet weisse Nadeln, die bei 80—82° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{25}O_4N$ .

Procente: C 70.98, H 7.04.

Gef. » » 70.83, » 7.34.

$\beta$ -*o*-Toluidobenzylmalonsäurediäthylester,



aus *o*-Toluidin dargestellt, stellt durchsichtige Prismen vor, die bei 67.5° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{25}O_4N$ .

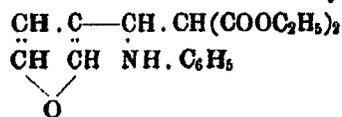
Procente: C 70.98, H 7.04.

Gef. » » 70.88, » 7.25.

Auch mit Benzidin und *o*-Toluyldiamin habe ich Additionsproducte mit Benzal-malonsäurediäthylester erhalten, die noch weiter untersucht werden.

*Addition von Anilin an Furalmalonsäurediäthylester.*

$\beta$ -Anilidofuralmalonsäurediäthylester,



Bringt man moleculare Mengen von Anilin und Furalmalonsäurediäthylester am besten in absolutem Aether zusammen, so reagiren die Substanzen erst nach Tagen auf einander ein; starke Abkühlung in einer Kältemischung befördert die Ausscheidung von schönen, durchsichtigen Prismen, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt  $72-73^\circ$  zeigen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{21}O_5N$ .

Procente: C 65.26, H 6.34, N 4.23.

Gef. » » 65.06, » 5.97, » 4.49.

Organ. Laboratorium der Königl. Hochschule zu Berlin.

297. C. Liebermann: Ueber Naphtazarin.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Im letzten Heft von Liebig's Annalen<sup>1)</sup> haben Zincke und Schmidt eine Untersuchung über Naphtazarin veröffentlicht, in welcher sie meinen Antheil an der Aufklärung der Constitution dieser Verbindung wie folgt zusammenfassen:

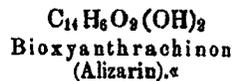
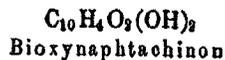
»Der Erre, welcher sich etwas eingehender mit dem Naphtazarin beschäftigte, war Liebermann; er wies nach, dass es ein Naphtalinderivat ist, wahrscheinlich ein Dioxynaphtochinon,  $C_{10}H_4O_2(OH)_2$ , doch gelang es ihm nicht, die Anzahl der vorhandenen Hydroxyle direct zu bestimmen; eine für diesen Zweck hergestellte Baryumverbindung erwies sich als ein basisches Salz.

»Bei der Oxydation des Naphtazarins erhielt Liebermann nur Oxalsäure, woraus er den sehr berechtigten Schluss zieht, dass die Chinonsauerstoffatome und die Hydroxyle nicht in demselben Ringe enthalten sind, da sonst Phtalsäure hätte entstehen müssen.«

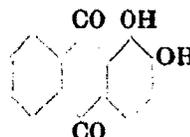
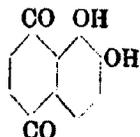
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 27.

Diese Wiedergabe meiner Resultate kann ich als zutreffend nicht anerkennen. Ich habe keineswegs nur nachgewiesen, dass Naphtazarin ein Naphtalinderivat, wahrscheinlich ein Dioxy-naphtachinon sei, sondern bin zu dem Ergebniss gelangt, welches ich auf S. 334 der in Rede stehenden Arbeit auf das Bestimmteste folgendermaassen zusammengefasst habe:

»Das Naphtazarin ist also ein Bioxynaphtachinon; es steht zum Alizarin, mit welchem es verwechselt wurde, in naher Constitutionsbeziehung und kann, wie aus nachstehender Zusammenstellung der Formeln hervorgeht, als das Alizarin der Naphtalinreihe bezeichnet werden:

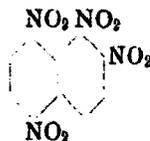


Dieses Resultat, welches sich unter der heutigen Annahme der Ketonnatur der Chinone in folgenden Formeln spiegelt,



wird durch die allerdings etwas complicirte Beweisführung von Zincke und Schmidt nur bestätigt.

Ein viel schönerer und einfacherer neuerlicher Beweis dieser Constitution liegt übrigens in der von Hrn. Prof. W. Will auf meine Bitte vorgenommenen und von ihm durch glatten Austausch bewerkstelligten Ueberführung seines Tetranitronaphtalins 1, 2, 5, 8:



in Naphtazarin vor<sup>1)</sup>.

Meine von Zincke und Schmidt citirte Angabe, wonach es mir seiner Zeit nicht gelang, die Anzahl der im Naphtazarin enthaltenen Hydroxyle direct zu bestimmen, bezieht sich nur darauf, dass ich mit dem damals (1872) von mir selbst hergestellten, beschränkten Material kein brauchbares Salz resp. Acylverbindung erhielt, zumal ich meine, in solchen Fällen jetzt wohl allgemein übliche Acetylmethode erst später auffand.

Dagegen genügen meine Analysen im Verein mit der Chinon- und Phenolnatur des Naphtazarins vollkommen zur Feststellung, dass zwei

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten von Hrn. Will in der März-Sitzung d. D. chem. Ges. (noch nicht veröffentlicht).

Hydroxyle vorhanden sind, während die Oxydation und die beizfärbenden Eigenschaften auch über die relativen Stellungen einen gewissen Aufschluss geben.

Es erscheint wohl selbstverständlich, dass ich, als das Naphtazarin später leicht zugänglich wurde, auch die wünschenswerthen ergänzenden Versuche für mich angestellt habe. Meinem Notizbuch vom Jahre 1887 entnehme ich folgende Angaben über einige der jetzt auch von Schunck und Marchlewski<sup>1)</sup> und Zincke und Schmidt dargestellten Verbindungen.

Eine besondere Mittheilung über dieselben hielt ich deshalb für unnöthig, weil sie lediglich meine früheren Befunde bestätigten, und weil die Weiterbearbeitung des Gegenstandes aus äusseren Gründen unterblieb<sup>2)</sup>.

Diacetylnaphtazarin,  $C_{10}H_4O_2(OC_2H_3O)_2$ . Gelbe Nadeln oder fast farblose Blättchen (Schmp.  $191^{\circ}$ ), die in einander übergehen. Eigenschaften wie bei Zincke und Schmidt angegeben.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_4O_2(OC_2H_3O)_2$   
 Procente: C 61.36, H 3.65.  
 Gef. » » 61.20, » 3.91.

Da die Procentzahlen der verschiedenen Acetylverbindungen sehr nahe bei einander liegen, so wurde noch die in der Acetylverbindung enthaltene Menge Naphtazarin ermittelt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_4O_2(OC_2H_3O)_2$ .  
 Procente: Naphtazarin 69.3.  
 Gef. » » 67.7.

Tetraacetylhydronaphtazarin,  $C_{10}H_4(OC_2H_3O)_4$ , durch Reduction des Naphtazarins mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub dargestellt. Schweres, weisses Krystallpulver, das sich bei  $270^{\circ}$  ohne zu schmelzen schwärzt:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_4(OC_2H_3O)_4$ .  
 Procente: C 59.98, H 4.43.  
 Gef. » » 59.26, » 4.78.

<sup>1)</sup> Die Arbeit von Schunck und Marchlewski (diese Berichte 27, 3462) bringt für diestellungsfrage der Substituenten im Naphtazarin keine wesentlich neuen Gesichtspunkte.

<sup>2)</sup> Sehr schön sublimirtes, reines Naphtazarin erhielt ich von der »Badischen Anilin- und Sodafabrik«. Auch aus dem damaligen technischen Rohproduct derselben Fabrik konnte ich Naphtazarin leicht rein darstellen durch Anziehen des Productes (im Extractionsapparate) mit Benzol. Der schwarze unlösliche Rückstand (50 pCt.) enthielt damals grosse Mengen von Binitro-naphtalin ( $213^{\circ}$ ). Das Naphtazarin krystallisirte beim Concentriren der Benzollösungen in schönen Nadeln aus.

Tetraoxynaphtalinbihydriir,  $C_{10}H_8(OH)_4$ , durch Reduction des Naphtazarins mit Zinn, wenig Eisessig und Salzsäure erhalten.

Durch Wasser wird es als eigelber Niederschlag gefällt. Aus wenig Eisessig krystallisirt es in Nadeln (Schmelzp.  $200^{\circ}$ ). Alkalien lösen es mit gelber, bei Luftzutritt durch Grün in die blaue der Naphtazarinalkalilösungen übergehender Farbe. Die schöne Fluorescenz der Hydronaphtazarinlösung in verdünntem Alkohol erinnert an analoge Erscheinungen bei gewissen Reductionsstufen des Anthrachinons.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}O_4$ .

Procente: C 61.86, H 5.15.

Gef. » » 61.96 u. 61.78, » 4.97 u. 5.17.

Diese Verbindung enthält also zwei Wasserstoffatome mehr, als das Tetraoxynaphtalin von Zincke und Schmidt und unterscheidet sich von letzterem auch durch den Schmelzpunkt. Offenbar ist mit der Reduction der Chinon-Gruppe zugleich der Naphtalinkerne hydriert worden.

Hierfür spricht auch die quantitative Bestimmung des von der Substanz in kalter alkalischer Lösung bei ihrem Rückgange in Naphtazarin absorbirten Luftsauerstoffs:

Ber. für Abspaltung von  $H_2$  Procente: O 8.3.

» » 2  $H_2$  » » 16.7.

Gef. . . . . » » 18.0<sup>1)</sup>.

In neuerer Zeit habe ich auch noch die Moleculargrösse des Naphtazarins nach der Gefrierpunktmethode (in Phenol) festgestellt, wobei die von der Formel  $C_{10}H_8O_4$  geforderten Zahlen erhalten wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8O_4$ .

Procente: Mol. 190.

Gef. » » 191, 196, 173.

<sup>1)</sup> Der Versuch verlangt einige Uebung und schnelle Ausführung, da alkalische Naphtazarinlösungen allmählich selbst etwas Sauerstoff absorbiren. — Mit Hilfe warmer Alkalilösungen lässt sich Naphtazarin sogar zu einem Farbstoffe oxydiren, welcher das Purpurin der Naphtalinreihe zu sein scheint.

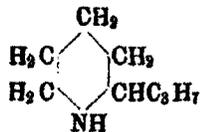
298. Richard Wolffenstein: Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd auf Coniin und  $\beta$ -Pipocollin.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 27. Mai.)

In einigen Abhandlungen über Coniumalkaloide<sup>1)</sup> habe ich mehrfach die Anwesenheit von Nebenalkaloiden in den käuflichen Coniinpräparaten constatiren können und zugleich die Wege angegeben, um daraus reines Rechtsconiin zu gewinnen.

Das in vorliegender Arbeit verwandte Coniin wurde nach einer der früher angeführten Methoden rein dargestellt.

Behandelt man Coniin  $C_8H_{17}N$ :



mit einer Menge Wasserstoffsuperoxyd, welche zur Einführung eines Atoms Sauerstoff genügt, um, wie beim Piperidin und  $\alpha$ -Pipocollin<sup>2)</sup>, zu einem Amidoaldehyd zu kommen, so gelingt dies nicht ohne weiteres, wenn man genau nach der dort angegebenen Vorschrift verfährt. Ein Theil des Coniins wird dann nämlich vom Wasserstoffsuperoxyd gar nicht angegriffen, während ein anderer Theil bis zu stickstofffreien Säuren oxydirt wird.

So wurden 15 g Coniin mit 190 g 3 procentigen Wasserstoffsuperoxyds versetzt. Nach einigen Tagen war alles Wasserstoffsuperoxyd verbraucht, während noch viel unverändertes Coniin auf der Flüssigkeit schwamm. Dieses wurde im Scheidetrichter abgehoben, mit festem Kali getrocknet und destillirt, wobei es bei 166° C. überging. Das von Coniin befreite Reactionsproduct wurde mit Baryumcarbonat aufgeköcht und vom überschüssigen Baryumcarbonat abfiltrirt. Im eingeeengten Filtrat wurden die Baryumsalze durch Alkohol gefällt.

Analyse der bei 130° getrockneten Substanz:

Gef. Procenta: C 18.7, H 2.7, Ba 48.2.

Auf diese Werthe liess sich aber kein einheitlich zusammengesetztes Baryum Salz berechnen. Es war also durch die Wasserstoffsuperoxydeinwirkung auf Coniin ein Gemisch verschiedener niedriger Fettsäuren entstanden.

Dieser unerwünschte Reactionsverlauf schien aber seine Begründung weniger in Ursachen chemischer Natur zu haben, als vielmehr darin, dass das Coniin in der verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung kaum löslich war, sodass der Oxydationsangriff auf die Base ausserordentlich unregelmässig vor sich ging. Ich suchte deshalb

<sup>1)</sup> Diese Berichte 1894, 2611; 1895, 302.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 1893, 2991.

nach einem Lösungsmittel für Coniin in verdünnter Wasserstoffsperoxydlösung, welches ausserdem gegen die Oxydationswirkung der letzteren beständig sein musste. Allen diesen Anforderungen entsprach das Aceton <sup>1)</sup>.

Es wurden z. B. 30.5 g Coniin in 405 Wasser und 270 g Aceton gelöst und mit 305 g 3 procentiger Wasserstoffsperoxydlösung versetzt. Man erhält so eine klare Lösung, in der das Wasserstoffsperoxyd mit etwa 1 procentiger Stärke zur Wirkung kommt. Dieses obige Mengenverhältniss wurde auch bei der ferneren Verarbeitung von ca. 150 g Coniin auf den Amidoaldehyd beibehalten. Nach ca. 8 Tagen, besonders bei Zusatz von etwas Platinschwamm, war das Wasserstoffsperoxyd verbraucht und der Geruch nach Coniin fast ganz verschwunden.

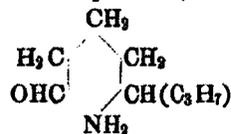
Die Lösung zeigte stark reducirende Eigenschaften, ein Beweis, dass sich nun der gewünschte Amidoaldehyd gebildet hatte. Zur Trennung dieses vom unveränderten Coniin benutzte ich seine schwache Basicität, die es gestattete, ihn aus schwach saurer Lösung mit Aether zu extrahiren. Darnach wurde das Reactionsproduct mit Salzsäure angesäuert, auf dem Wasserbade eingeeengt und zuerst die stark saure Lösung mit Aether extrahirt, um die bei der Reaction gebildeten ätherlöslichen Säuren zu entfernen. Ueber diese wird weiter unten berichtet. Darauf wurde die saure Reaction der wässrigen Lösung durch Alkali beinahe abgestumpft und wiederum mit Aether extrahirt. Hierbei ging der Amidoaldehyd nur noch mit wenig Coniin verunreinigt, in das Lösungsmittel. Die so extrahirte Base wurde mit kohlen-saurem Kali getrocknet und im Vacuum destillirt, wobei sie bei 10 mm Druck in der Hauptsache von 103–105° C. übergeht. Indessen ist der Siedepunkt des Amidoaldehyds nicht ganz constant, da sich diese Base bei der Destillation etwas polymerisirt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{17}NO$ .

Procente: C 67.1, H 11.8, N 9.7.  
Gef. » » 67.9, 67.5, » 12.3, 12.04, » 9.8.

(Die etwas zu hoch gefundenen Zahlen der ersten Analyse deuten noch auf eine geringe Verunreinigung der Substanz mit Coniin hin.)

Die vorliegende Verbindung ist demnach der  $\alpha$ -Propyl- $\delta$ -amidovaleraldehyd ( $\alpha$ -Propyl-5-Aminopentanol.)



Ausbeute: Aus 30 g Coniin 5 g Aldehyd.

<sup>1)</sup> Ueber die Einwirkung von concentrirtem Wasserstoffsperoxyd auf Aceton werde ich in kurzer Zeit berichten.

Dieser Amidoaldehyd ist ein syrupförmiges, klares Liquidum von eigenthümlichem aminartigen und zugleich erfrischendem Geruch, gänzlich verschieden von dem des Coniins. In einem Kältgemisch von Aether und fester Kohlensäure erstarrt er leicht. In polarimetrischer Beziehung zeichnet er sich durch sein hohes Drehungsvermögen aus. Das specifische Drehungsvermögen berechnet sich bei Berücksichtigung des specifischen Gewichts von 0.9414 bei 20° C. zu  $[\alpha]_D^{20} = 59.95^\circ$ . Mit Kalium und Chloroform erhitzt, giebt der Amidoaldehyd die charakteristische Isonitrilreaction, was die Anwesenheit einer Amidogruppe beweist. Die in ihm befindliche Aldehydgruppe befähigt ihn zu den stärksten Reductionerscheinungen: Aus Edelmetall-, Quecksilber- und Kupfersalzlösungen scheidet er die Metalle ab.

Sein salzsaures Salz  $C_8H_{17}NOHCl$  erstarrt im Exsiccator glasartig amorph, an der Luft zerfließt es. Mit Platinchlorid entsteht kein Niederschlag, die Pikrinsäureabscheidung ist ölig, Quecksilberchlorid bildet eine weisse voluminöse Fällung.

In physiologischer Beziehung ist er weniger giftig wie Coniin, die genauere Prüfung hat Hr. Prof. Langgaard gütigst übernommen.

Die Bildung des  $\alpha$ -Propyl- $\delta$ -amidovaleraldehyds scheint auch mit der Länge der Zeit durch den Luftsauerstoff bewirkt werden zu können. Wenigstens gaben einige Coniinpräparate aus älteren Jahrgängen, die mir durch die Freundlichkeit der Hrn. Prof. Liebermann und Pinner zur Verfügung gestanden, die für den Amidoaldehyd so charakteristischen Reductionerscheinungen. Mit der Bildung dieser Aldehyde dürfte auch die Verharzung, die manche Alkaloide beim längeren Aufbewahren erleiden, in enger Beziehung stehen, indem aus diesen Basen primär die Aldehyde hervorgehen, die sich unter Harzbildung dann polymerisiren.

Durch einige besondere Reactionen zeigt der  $\alpha$ -Propylamidovaleraldehyd das Charakteristische seiner Constitution: Die Condensationsfähigkeit der Aldehydgruppe mit der Amidogruppe, unter Wasseraustritt. Destillirt man ihn nämlich bei gewöhnlichem Druck, so geht ein Theil zwar unverändert über, zur Hauptsache aber erleidet er eine tief eingreifende Reaction unter sichtbarer Wasserabspaltung. Dieser Reactionsverlauf lässt sich noch vollkommener erzielen, wenn man den Amidoaldehyd mit Aetzkali erhitzt. Der Versuch wird zweckmässig so vorgenommen, dass ca. 3–4 g Amidoaldehyd mit einigen Stückchen Aetzkali in einem Fractionskolben mit kleiner Flamme erhitzt werden. Wiederum tritt augenfällige Wasserabspaltung ein und es destillirt eine Base über, welche zur sicheren Beendigung der Reaction noch zweimal derselben Operation unterworfen wird. Statt des Kalis kann auch das noch exacter wirkende Barythydrat angewandt werden.

Die so erhaltene Base unterscheidet sich in jeder Beziehung vom Amidoaldehyd. Ihr Geruch ist wieder coniinartig, das hohe Polarisationsvermögen des Aldehyds ist bedeutend verringert. Bei Berücksichtigung des spec. Gew. 0.8696 beträgt bei 19°:  $[\alpha]_D^{19} = 9.85^\circ$ .

Das spezifische Drehungsvermögen der Base ist also unter das des Coniins gesunken.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{15}N$ . Procente C 76.8 H 12.0.  
 » »  $C_8H_{17}N$ . » » 75.59 » 13.38.  
 Gef. » » 76.03 » 13.0.

Aus diesen Analysenzahlen geht hervor, dass sich bei der Destillation des  $\alpha$ -Propylamidovaleraldehyds ein Gemisch von Coniin mit wenig Conicein gebildet hatte. Isoliren liess sich hieraus allerdings nur das Coniin, in Form seines gut krystallisirten salzsauren Salzes. (Das salzsaure Conicein stellt eine unansehnliche, schwierig zu reinigende Krystallmasse vor.) Schmelzpunkt des salzsauren Coniins 217° C.

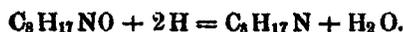
Analyse: Ber. für  $C_8H_{15}N \cdot HCl$ .  
 Procente: C 58.68, H 11.07.  
 Gef. » » 58.6, » 11.1.

Dass bei dieser Reaction überwiegend Coniin statt des Coniceins entsteht, findet seine Erklärung in der sogen. Alkalisplaltung der Aldehyde in Alkohole und Säuren. Das entstandene Coniin stellt den Alkohol vor, während die dabei zugleich gebildete Säure in den Verharzungsproducten des Kolbenrückstandes vorhanden sein muss. Beim Nicotin hat Pinner<sup>1)</sup> Aehnliches gefunden.

Die nahe Beziehung des Aldehyds zum Coniin, die hierbei zum Ausdruck kommt, lässt sich eleganter und quantitativ durch Reduction des Amidoaldehyds mit Zink und Salzsäure auf dem Wasserbade erzielen. 1 g Aldehyd wird mit 5 g Zink und der zur Lösung nöthigen Menge Salzsäure einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wird dann mit Natronlauge übersättigt und die Base mit Wasserdampf übergetrieben. Diese hat ihr Reductionsvermögen gänzlich eingebüsst und erwies sich in jeder Beziehung, auch bei der physiologischen Prüfung, identisch mit Coniin.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{17}N \cdot HCl$ .  
 Procente: C 58.7, H 11.00.  
 Gef. » » 58.5, » 10.99.

Das Coniin ist also nach folgender Gleichung aus dem Amidoaldehyd entstanden:



Wenn es nun nicht gelungen war, durch die obige Einwirkung von Kali auf den Amidoaldehyd das Conicein zu erhalten, so gelangte man

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 456.

doch zu demselben auf einem anderen Wege. Es waren 15 g Coniin, in 200 g Wasser und 135 g Aceton gelöst, mit 160 g 3procentiger Wasserstoffsperoxydlösung versetzt worden. Nach Verbrauch des Wasserstoffsperoxyds zeigte das Reactionsproduct aber keine reduci- renden Eigenschaften. Trotz derselben Versuchsbedingungen hatte die Reaction also eine andere Richtung genommen, und zwar wie sich weiterhin zeigte, nach der Gleichung:



Zur Verarbeitung der Reaktionsmasse wurde dieselbe salzsauer gemacht, auf dem Wasserbade eingesengt, mit Kali übersättigt und mit Aether extrahirt. Der Aether wurde abgedunstet, die rückständige Base gestrocknet und destillirt. Hierbei ging bei 165° eine beträchtliche Menge unveränderten Coniins über, dann stieg das Thermometer aber continuirlich noch ca. 50° höher, sodass dadurch die Anwesenheit einer neuen, sich fortwährend condensirenden Base angezeigt war. Der Geruch der Base war coniinähnlich, doch dumpfer. Zur Analyse wurde das Platindoppelsalz verwandt, das aus alkoholisch-ätherischer Lösung gefällt wurde.

Analyse: Ber. für  $(C_8H_{15}NHCl)_2PtCl_4$ .

Procente: C 29.1, H 4.8, N 4.2, Pt 29.4.

Gef. » » 29.4, » 5.07, » 4.3, » 29.4.

Vom Coniinplatinsalz unterscheidet es sich charakteristisch dadurch, dass es ohne Krystallwasser krystallisirt. Eine genauere Aufklärung der Constitution dieses Coniceins war wegen Materialmangels nicht weiter möglich; doch ist die Base sicherlich von dem früher beschriebenen  $\gamma$ -Conicein verschieden. Beachtenswerth ist, dass auch dieses Conicein die für die Tetrahydroverbindungen des Pyridins so charakteristische Polymerisation zeigt.

Coniinsulfosäure. Die Einwirkung des Natriumbisulfits auf  $\alpha$ -Propylamidovaleraldehyd verläuft analog der auf  $\alpha$ -Methyl- $\delta$ -amidovaleraldehyd.

Versetzt man nämlich salzsauren  $\alpha$ -Propylamidovaleraldehyd (1 g) mit der molecularen Menge Natriumbisulfit (1.8 g 40procentige Lösung), so tritt eine ölige Abscheidung ein. Nach mehrstündigem Stehenlassen verwandelt sich diese in weisse Nadeln. Ausbeute: 0.8 g. Die mit Wasser gut ausgewaschenen Nadeln enthalten kein Chlor und keine schweflige Säure mehr, sie reagiren sauer und sind im Stande, Kohlensäure auszutreiben. Man kann aus ihnen leicht eine Nitrosoverbindung erhalten. Schmelzpunkt 135°.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{17}NSO_3$ .

Procente: C 46.3, H 8.21, N 6.7, S 15.46.

Gef. » » 46.1, » 8.4, » 6.6, » 15.7.

Durch die obigen Eigenschaften und die Analyse charakterisiren sich diese Krystalle als Coniinsulfosäure, deren Entstehung folgende Gleichung wiedergiebt:



Die allgemeine Gültigkeit der obigen Reaction zur Darstellung von Sulfosäuren hexahydrirter Pyridinderivate dürfte durch dieses neue Beispiel als erwiesen gelten.

Wir gelangen jetzt zu dem vorhererwähnten sauren Aetherextract, der die bei der ursprünglichen Reaction des Wasserstoffsperoxyds auf Coniin gebildeten Säuren enthält. Zur Entfernung von neutralen Verbindungen wurde dieser Aetherauszug mit verdünnter Natronlauge wiederholt ausgeschüttelt, wodurch kleine Mengen pyrrolartiger Verbindungen abgeschieden wurden. Die Natronsalze der organischen Säuren wurden nun durch Schwefelsäure zerlegt und die freien Säuren durch Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers liessen sich diese durch Destillation in eine niedriger und eine höher siedende Fraction zerlegen. Die erstere sott nach dem Trocknen mit Phosphorsäureanhydrid bei ca. 117°. Diese erwies sich dadurch und durch ihre sonstigen Eigenschaften als Essigsäure. Zur Analyse wurde sie in das Silbersalz verwandelt.

Analyse: Ber. für  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ .

Procente: Ag 64.6.

Gef. » » 64.4.

Die höher siedende Säure wurde zur weiteren Reinigung in das gut krystallisirende Ammonsalz übergeführt und aus diesem in das Silbersalz.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Ag}$ .

Procente: C 36.2, H 4.9, Ag 40.5.

Gef. » » 35.8, 36.2, » 4.9, 4.9, » 40.1.

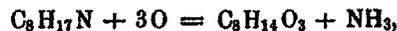
Das Silbersalz ist amorph und im Wasser schwer löslich. Ein anderer Theil des obigen krystallisirten Ammonsalzes wurde durch Schwefelsäure zerlegt und die freie Säure mit Aether extrahirt. Sie sott von 280—285° C.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ .

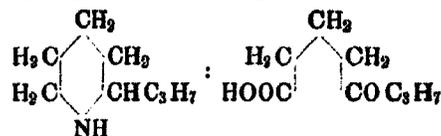
Procente: C 60.7, H 8.9.

Gef. » » 60.5, » 8.8.

Die Säure stellt ein helles, im Wasser fast unlösliches Oel vor, von schwachem talgartigen Geruch. Sie erstarrt bei niedriger Temperatur und schmilzt bei 34° C. Ihre Entstehung aus dem Coniin geht nach folgender Gleichung vor sich:



also durch Aufsprengen des Coniinringes nach dem Formelbild:



Die vorliegende Butyrylbuttersäure ( $\beta$ -Propylketobuttersäure) besitzt eine Ketogruppe und liefert auch dementsprechend eine Ketoximsäure. Es wurden 1.7 g krystallisierte Säure mit 0.9 g salzsaurem Hydroxylamin und der zur basischen Reaction nöthigen Menge Soda 8 Tage lang stehen gelassen, dann mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Aether extrahirt. Die so erhaltene Ketoximsäure stellt einen Syrup vor. Zur Analyse wurde derselbe im Luftpumpen-exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_3$ .

Procente: C 55.4, H 8.6, N 8.1.

Gef. » » 55.2, » 8.79, » 8.3.

Versuche, diese Ketosäure nach der Wislicenus'schen<sup>1)</sup> Methode in 2 Moleküle Buttersäure zu spalten, gelangen nicht, trotz der verschiedensten Variationen der Versuchsbedingungen. Es scheint demnach, dass diese »Spaltung« auf  $\delta$ -Ketosäuren nicht anwendbar ist.

Bei früheren Oxydationsversuchen des Coniins mit Chromsäure<sup>2)</sup> hat man als Hauptproduct der Einwirkung Buttersäure isolirt. Diese erscheint nach den vorliegenden Versuchen als ein weiteres Einwirkungsproduct auf die obige Ketosäure. Für die Bildungsweise des Coniins ist die Entstehung dieser intermediären Säure in hohem Maasse bemerkenswerth, da das Coniin darnach als eine stickstoffhaltige Verbindung dieser anzusehen ist.

#### Oxydation des $\beta$ -Pipicolins mit Wasserstoffsperoxyd.

Zur Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf  $\beta$ -Pipicolin wurden 11.3 g Base in 300 g Wasser gelöst und dazu 158 g 3procentiges Wasserstoffsperoxyd hinzugefügt. Nach 2 Tagen war die Einwirkung beendigt und die Lösung zeigte nun stark reducirende Eigenschaften. Der gebildete Amidoaldehyd wurde auf dieselbe Weise isolirt, wie es bei den früher gewonnenen Amidoaldehyden<sup>3)</sup> schon ausführlich beschrieben wurde. Bei 10 mm Druck destillirte der Aldehyd bei ca.  $81^\circ$  über, ohne jedoch wegen seiner Polymerisation einen ganz festen Siedepunkt zu haben.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$ .

Procente: C 62.6, H 11.3.

Gef. » » 62.3, » 11.5.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 190, 276.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 70, 73.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2777; 26, 2991.

Dieser  $\beta$ -Methyl- $\delta$ -amidovaleraldehyd (5-Amino- $\beta$ -methylpentanal) zeigt wie die anderen Aldehyde auch die stärksten Reductionerscheinungen; mit Kali und Chloroform erhitzt, entsteht die Isonitrilreaction, in einem Kältegemisch von Aether und fester Kohlensäure erstarrt er leicht.

Das salzsaure Salz,  $C_6H_{13}NO \cdot HCl$ , bildet atlasglänzende Nadelchen und schmilzt bei  $139^\circ C$ . In Wasser ist es sehr leicht löslich, aber nicht hygroskopisch. Durch Zink und Salzsäure wird es in  $\beta$ -Pipicolin zurückverwandelt.

Analysen: Ber. für  $C_6H_{13}NO \cdot HCl$ .

Procente: N 9.24.

Gef. » » 9.40.

Das Pikrinsalz bildet feine gelbe Prismen, die bei  $84^\circ C$ . ohne Zersetzung schmelzen. In Wasser ist es leicht löslich.

Durch weitere Oxydation des Amidoaldehyds entstehen Säuren von syrupöser Beschaffenheit.

$\beta$ -Picolin wird von Wasserstoffsperoxyd kaum angegriffen, nur ein ganz geringer Theil wird bis zur Ameisensäure oxydirt.

Aus den bisherigen Mittheilungen über die Oxydationseinwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf Piperidin,  $\alpha$ -Pipicolin, Coniin und  $\beta$ -Pipicolin<sup>1)</sup> geht hervor, dass bei der Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf die hexahydrirten Pyridinderivate die Entatehung der Amidoaldehyde eine Reaction von allgemeiner Gültigkeit ist.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

<sup>1)</sup> Hr. cand. Levy untersucht soeben im unterzeichneten Laboratorium die Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf Copellidin ( $\alpha$ -Methyl- $\beta'$ -äthylpiperidin).

## Sitzung vom 24. Juni 1895.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende lenkt die Aufmerksamkeit der Anwesenden auf die Geldsammlungen zur Errichtung eines Denkmals für Hermann von Helmholtz. Dem nächsten Hefte der Berichte werde ein Aufruf des Centralcomités zur Spendung von Beiträgen beiliegen, und er wage zu hoffen, dass recht viele Fachgenossen mithelfen werden, das Andenken des grossen Forschers, welcher auch Ehrenmitglied unserer Gesellschaft war, in würdiger Weise zu ehren.

Er begrüsst sodann das auswärtige Mitglied, Hrn. Prof. Bischoff, aus Riga.

Am Schlusse der Sitzung bringt er dem Ehrenmitglied der Gesellschaft, Hrn. Prof. Beilstein aus St. Petersburg, welcher sich inzwischen eingefunden hatte, den Willkommengruss der Versammlung dar. Seit 1 1/2 Jahren, wo die Herren von Helmholtz und van't Hoff einer Sitzung beiwohnten, sei ein gleich ehrenvoller Besuch der Gesellschaft nicht mehr zu Theil geworden.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Sondheimer, A., Heidelberg;  
Field, Fr. E., Eyham, Engl.;  
Simonis, H., Berlin;  
Neudörfer, J., Wien;  
Ziegele, E., Erlangen;  
Pollak, Dr. F., Wien;  
Buchner, M.,  
Davidson, W., } Würzburg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Ullrich, Carl, Techn. Hochschule, Hannover (durch H. Ost und C. Klemm);  
Massioni, Dr. B., p. A.: Hrn. Dorizzi, Conradstr., Zürich, } (durch C. Graebe und F. Kehrmann);  
Bugeac, A. A., Focsani, Rumänien,  
Boerlage, J., Nymwegen, Holland, }

Bialon, Konrad, Sophienstr. 19,	}	Heidelberg (durch E. Knoevenagel und L. Gattermann);
Junger, Dr. Ernst, Sophienstr. 15,		
Barth, Georg, Schmiedel, Theodor,	}	Techn. Hochschule, München (durch W. von Miller und J. Sieber, Wilh., Plöchl);
Sieber, Wilh.,		
Jeiteles, Dr. Berthold,	}	Chem. Institut der Universität, Prag (durch G. Goldschmidt und F. Tiemann);
Baczewski,		
Sprenger, Herm., Universitätsstr. 32, Erlangen (durch M. Busch und O. Fischer).		

Für die Bibliothek sind eingegangen:

703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. Lfsg. 48. Leipzig, Hamburg 1895.  
 446. Jahn, Hans. Grundriss der Elektrochemie. Wien 1895.  
 447. Möller, F. Peckel. Cod-liver oil and chemistry. London 1895.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 200. Rud. Wegscheider: Ueber die Esterbildung.

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

In einer vor einiger Zeit erschienenen Abhandlung <sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Jodalkylen auf saures Kaliumhemipinat  $\alpha$ -Hemipinestersäuren als primäre Reactionsproducte entstehen und dass dieses Versuchsergebniss unter der Annahme, dass hierbei Kalium gegen Alkyl ausgetauscht wird, theoretisch vorhergesehen werden konnte. Ich habe ferner hervorgehoben, dass die Bildung von  $\alpha$ -Estersäuren bei allen Esterificierungsmethoden zu erwarten ist, bei denen die Bildung einwerthiger Hemipinsäureionen ins Spiel kommt, d. h., bei denen ein directer Ersatz von Wasserstoff oder Metall durch Alkyl eintritt. Aus dem Umstand, dass die Esterificirung der Hemipinsäure mit Salzsäure und Alkoholen als erstes

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 16, 75.

Einwirkungsproduct *p*-Estersäuren liefert, schloss ich, dass letztere Reaction nicht in einer directen Ersetzung von Wasserstoff durch Alkyl bestehen könne, dass vielmehr wahrscheinlich zuerst eine Anlagerung an das Carbonyl des Carboxyls stattfindet. Ich zeigte ferner, dass der hindernde Einfluss orthosubstituierender Gruppen auf den Verlauf verschiedener Reactionen aromatischer Verbindungen, welcher von Kehrman bei der Oximirung substituierter Chinone, dann von V. Meyer und Sudborough bei der Esterificirung aromatischer Säuren mit Chlorwasserstoff und Alkohol nachgewiesen und, soviel mir bekannt, zuerst von V. Meyer bestimmt mit der Raumerfüllung der Substituenten in Zusammenhang gebracht wurde, seiner Stärke nach sich im Allgemeinen nach dem Atomvolum der Substituenten ordnet; ich hob jedoch hervor, dass das Methoxyl eine Ausnahme bildet, welche analog dem verschiedenen Verhalten der Mesitylencarbonsäure und Mesitylessigsäure aufzufassen ist. Ich habe ferner den Satz aufgestellt, dass bei der Einwirkung von Alkalien auf Neutralester unsymmetrischer Dicarbonsäuren jenes Carboxyl zuerst verseift wird, welches bei der Esterificirung mit Chlorwasserstoff und Alkohol zuerst esterificirt wird, und habe daraus den Schluss gezogen, dass die Ester der durch Salzsäure und Alkohol nicht esterificirbaren Säuren durch Alkalien schwer verseifbar sein werden.

Mit den Resultaten meiner erwähnten Arbeit steht der Inhalt einer soeben <sup>1)</sup> erschienenen Mittheilung von V. Meyer zum Theile in sehr erfreulicher Uebereinstimmung. Insbesondere ist meine Vorhersagung bezüglich der Schwierigkeit der Verseifung der Ester der mit Chlorwasserstoff schwer esterificirbaren Säuren durch die Versuche von V. Meyer <sup>2)</sup> glänzend bestätigt worden <sup>3)</sup>. Der Umstand, dass die Esterificirung der Camphersäure und die Verseifung ihrer Neutralester nach Brühl verschiedene Estersäuren liefert, wird von V. Meyer <sup>4)</sup> ebenso wie von mir <sup>5)</sup> damit in Verbindung gebracht und dabei nur die Esterificirung mit Chlorwasserstoff erwähnt, obwohl die Camphersäure bei allen untersuchten Esterificirungsmethoden (auch mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1254.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1262 ff.

<sup>3)</sup> Einen weiteren Beleg dafür bildet (wenn sie überhaupt eine Carbonsäure ist) die Campholsäure, welche nach Kachler (Ann. d. Chem. 162, 263) und Guerbet (Ann. chim. phys. 1895, Märzheft) durch Alkohol und Chlorwasserstoff nicht esterificirt wird und deren Ester sehr schwer verseifbar sind. Hierauf wird bei der Aufstellung von Structurformeln für die Campholsäure Rücksicht zu nehmen sein. Falls bei Pentamethylen- und Hexamethylen-carbonsäuren dieselben Gesetze gelten, wie bei aromatischen Säuren, was allerdings vorläufig unbekannt ist, würden die in Beilstein's Handbuch angeführten Formeln, sowie die kürzlich von Tiemann aufgestellte (diese Berichte 28, 1089) abzuändern sein.

<sup>4)</sup> S. 1264.

<sup>5)</sup> S. 148.

Schwefelsäure und Alkohol und bei der Einwirkung von Alkohol auf das Anhydrid) dieselben Estersäuren giebt. Auch beurtheilt V. Meyer nunmehr <sup>1)</sup> die Verwerthbarkeit der Beobachtung an der Phloroglucincarbonsäure ebenso wie ich <sup>2)</sup> es gethan habe.

Indeß bestehen einige Verschiedenheiten zwischen unseren Auffassungen. Ich bedaure, dass V. Meyer dieselben nicht besprechen konnte <sup>3)</sup>, obwohl er meine Abhandlung bereits einen Monat vor Absendung seines Manuscripts in Händen haben musste.

Die Punkte, in welchen sich die Auffassung V. Meyer's von der meinen unterscheidet, sind folgende:

1. Das verschiedene Verhalten der Säuren bei der Einwirkung von Jodalkylen auf Salze und bei der Esterificirung mit Chlorwasserstoff und Alkoholen ist nach meiner Hypothese darauf zurückzuführen, dass bei ersterer Reaction ein directer Austausch von Metall und Alkyl, bezw. Anlagerung des Alkyls an das Säureion stattfindet, während bei letzterer zuerst eine Anlagerung an das Carbonyl eintritt. Nach V. Meyer drängt das Metallatom die benachbarten, die Esterbildung erschwerenden Gruppen soweit aus ihrer Lage, dass sie nunmehr einen störenden Einfluss durch ihre eigene Raumerfüllung nicht mehr ausüben vermögen.

Meine Hypothese unterliegt, soweit ich es übersehe, keinen theoretischen Bedenken und erklärt die Thatsachen gut. Bei asymmetrischen Dicarbonsäuren wird ihr zufolge mittels Chlorwasserstoff und Alkohol jenes Carboxyl zuerst esterificirt, dessen benachbarte Gruppen weniger Raum einnehmen; die Hemipinsäure giebt daher zuerst  $\beta$ -Estersäuren,  $C_6H_2(COOA)(COOH)(OCH_3)(OCH_3)(1:2:3:4)$ . Bei der Einwirkung von Jodalkylen auf saures Kaliumhemipinat wird dagegen das stärkere (elektrolytisch dissociirbarere) Carboxyl zuerst esterificirt; es entstehen  $\alpha$ -Estersäuren,  $C_6H_2(COOH)(COOA)(OCH_3)(OCH_3)(1:2:3:4)$ . Das verschiedene Verhalten diorthosubstituierter aromatischer Monocarbonsäuren bei der Esterbildung aus Salzen mit Jodalkylen und aus der Säure mit Chlorwasserstoff wird darauf zurückgeführt, dass die Anlagerung an das Carbonyl durch die Raumerfüllung benachbarter Gruppen viel leichter gestört wird als der Austausch von Metall gegen Alkyl. Diese Auffassung wird durch die Thatsache gestützt, dass die mit der Addition an das Carbonyl vergleichbare Anlagerung an Nitrile (Verseifung derselben, Ueberführung in Imidoäther) durch Ortho-Substituenten besonders stark beeinflusst wird.

V. Meyer führt die Verschiedenheit zwischen der Esterbildung aus dem Silbersalz und mit Chlorwasserstoff auf die verschiedene

<sup>1)</sup> S. 1257.    <sup>2)</sup> S. 139.

<sup>3)</sup> Vergleiche die Anmerkung am Schluss der V. Meyer'schen Mittheilung (S. 1270).

Raumerfüllung des Silber- und Wasserstoffatoms zurück. Ob diese Hypothese durch die Untersuchung der Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Salze mit verschiedenen Metallen geprüft werden kann, ist sehr zweifelhaft, da der zweifellose Einfluss der Natur des Metalls wahrscheinlich nur zum kleinen Theil mit der Raumerfüllung in Zusammenhang steht. Jedenfalls muss V. Meyer aber voraussetzen, dass die Silbersalze in nicht ionisirtem Zustande reagiren, da sonst die Annahme, dass das Silberatom den Raum für das in seiner Vertretung eintretende Alkyl schaffe, unzulässig wäre. Diese Voraussetzung kann aber gegenwärtig kaum als wahrscheinlich betrachtet werden<sup>1)</sup>. Auf den Verlauf der Ueberführung der sauren Salze asymmetrischer Dicarbonsäuren in Estersäuren Schlüsse zu ziehen, gestattet die V. Meyer'sche Hypothese nicht. Denn wenn auf die directe Ersetzung des Carboxylwasserstoffs durch andere Gruppen die Raumerfüllung benachbarter Gruppen von Einfluss ist, wird es zweifelhaft, ob in den sauren Salzen das Metall in das stärkere Carboxyl eintritt; es wäre denkbar, dass bei der Bildung des nicht dissociirten Salzes die Raumerfüllung benachbarter Gruppen von grösserem Einfluss ist als die Stärke der Carboxyle.

Mit der Bildung von  $\alpha$ -Estersäuren aus Hemipinsäureanhydrid und Alkoholen ist die V. Meyer'sche Hypothese schwer zu vereinigen, da sie nicht erklärt, warum diese Reaction nicht ebenso von den räumlichen Verhältnissen bestimmt wird, wie die Esterificirung mit Chlorwasserstoff.

Es sei noch hervorgehoben, dass die V. Meyer'sche Hypothese mit der Annahme, dass bei der Esterificirung mit Chlorwasserstoff aus Säure und Alkohl direct Wasser abgespalten wird, in nothwendigem Zusammenhang steht; dass letztere Annahme keineswegs unbestritten geblieben ist, ist bekannt.

Die Versuche über die Esterbildung bei Säuren mit Seitenketten von verschiedener Kohlenstoffanzahl und die über den Einfluss verschiedenartiger Substituenten, welche V. Meyer zum Beweise seiner Hypothesen anführt, sind mit meiner Annahme mindestens ebenso gut verträglich.

2. Um die Hypothese des hindernden Einflusses der Raumerfüllung benachbarter Gruppen genauer prüfen zu können, habe ich ihre Atomvolumina herangezogen. V. Meyer benutzt nunmehr in gleicher Weise die Atomgewichte; ebenso wie ich die Unwirksamkeit des orthoständigen Wasserstoffs mit dem Umstand in Zusammenhang gebracht hatte, dass er unter den in Betracht kommenden Elementen und Radicalen das kleinste Atomvolum hat, zieht jetzt V. Meyer sein Atomgewicht heran.

<sup>1)</sup> Vergl. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem., 2. Aufl., 2. Bd., S. 788.

Es kann kein Zweifel sein, dass die Atomgewichte nicht als Maass für die Raumerfüllung dienen können. Bei vollkommenen Gasen ist das Molecularvolum der verschiedenartigsten Moleküle unter gleichen Bedingungen dasselbe und daher vom Moleculargewicht völlig unabhängig. Bei den Elementen im festen Zustand ist das Atomvolum nicht proportional dem Atomgewicht, sondern eine periodische Function desselben. V. Meyer hat daher durch die Benutzung der Atomgewichte seine Hypothese, dass die Raumerfüllung die Esterificirung hindere, völlig aufgegeben und sieht vielmehr das Hinderniss in der Masse der benachbarten Substituenten. Kehrman<sup>1)</sup> hatte seinerzeit, als er den Einfluss bereits vorhandener Substituenten auf die Substitution besprach, die Frage, ob ihr Volum oder ihre Masse ausschlaggebend sei, offen gelassen, indem er den nicht ganz unzweideutigen Ausdruck »Atom- und Moleculargrösse« gebrauchte, in einer zweiten Abhandlung<sup>2)</sup> aber auch von der Raumerfüllung gesprochen.

Die Bedenken V. Meyer's gegen die Benutzung der Atomvolumina kann ich nicht völlig theilen. Ich glaube nicht, dass »durch die neueren Forschungen das alte Lehrgebäude von dem Molecularvolumen ganz in's Wanken gerathen« sei; sie haben nur gezeigt, dass das Molecularvolumen flüssiger Verbindungen keine rein additive Eigenschaft ist, sondern gegen Constitutionseinflüsse weit empfindlicher ist, als man früher dachte. Jedenfalls steht aber die Sache so, dass wir kein anderes Maass der Raumerfüllung der Atome in Verbindungen besitzen als die Atomvolumina, gleichgiltig, ob man dieses eine Maass für brauchbar halten mag oder nicht.

Dass die Volumina und der hindernde Einfluss der Substituenten nicht streng vergleichbar sind, liegt auf der Hand; es kommt aber nicht bloss auf die (jedenfalls nicht ganz unveränderlichen) Atomvolumina, sondern auch auf die Form des Volumens bzw. auf die Ausdehnung in der Richtung gegen die beeinflusste Gruppe an. Darum habe ich auch in meiner Abhandlung das dem Volum nicht entsprechende Verhalten des Methoxyls nicht als einen Beweis gegen den hindernden Einfluss der Raumerfüllung aufgefasst. Vielleicht ist es auch unzulässig, jeden der beiden Orthosubstituenten für sich allein zu betrachten; es ist denkbar, dass die Wirksamkeit der einen orthosubstituierenden Gruppe verschieden erscheint je nach der Raumerfüllung der zweiten.

Ob die Masse oder das Volum der Substituenten oder keines von beiden ausschlaggebend ist, kann nur durch Beobachtungen entschieden werden. Säuren mit orthoständiger Amidogruppe können die Ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 130.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. 42, 134.

scheidung zwischen Masse und Volum nicht bringen, da sie nach beiden Hypothesen den entsprechenden Oxyäuren nahe stehen müssen. Von grösserem Interesse für die in Rede stehende Frage ist die Untersuchung von Fluorverbindungen (da das Atomvolum des Fluors zwischen dem Volum des Hydroxyls und des Wasserstoffs liegt, während das Atomgewicht grösser ist als das Gewicht des Hydroxyls), ferner insbesondere etwaige Unterschiede zwischen der hindernden Wirkung von Brom einerseits, der Nitro- und Carboxylgruppe andererseits. Ueber Unterschiede zwischen Hydroxyl-, Chlor- und Methylverbindungen liegen bereits Beobachtungen vor. Die Reihenfolge der Wirksamkeit ist bei der Esterificirung mit Chlorwasserstoff in der Hitze<sup>1)</sup>  $\text{Cl} > \text{OH} > \text{CH}_3$  (in der Kälte kein Unterschied nachweisbar), bei der Oximirung substituierter Chinone<sup>2)</sup> wahrscheinlich  $\text{Cl} > \text{CH}_3 > \text{OH}$  ( $\text{Cl} > \text{CH}_3$  wegen des Verhaltens des *p*-Chlortoluchinons,  $\text{CH}_3 > \text{OH}$  wegen der Reactionsfähigkeit des  $\beta$ -Chloroxy- $\alpha$ -naphtochinons<sup>3)</sup>, während ein Fall von Unwirksamkeit der Methylgruppe nicht bekannt ist). Erstere Reihe stimmt mit der Reihenfolge der Massen, wobei aber zu bemerken ist, dass dem sehr geringen Unterschied der Gewichte von Hydroxyl und Methyl ein sehr bedeutender in der hemmenden Wirkung gegenübersteht, letztere weder mit den Massen, noch mit den Volumen.

Für die Berücksichtigung der Volumina spricht vorläufig die Ausnahmestellung der Tetrachlorphtalsäure (die allerdings auch in anderer Weise erklärt werden könnte). Nimmt man mit V. Meyer an, dass bei der Esterificirung mit Chlorwasserstoff direct Wasserstoff gegen Alkyl ausgetauscht wird, so ist ferner der Umstand heranzuziehen, dass die doppelte Orthosubstitution zwar die Bildung der Methylester, aber nicht die der Säurechloride hindert; bei letzterer Reaction ist die Zunahme der mittelständigen Gruppe dem Volum nach kleiner (9.5 gegen 22.5), der Masse nach aber grösser (18.5 gegen 14) als bei ersterer. Hieraus geht hervor, dass die zwei von V. Meyer gemachten Annahmen (bezüglich des Mechanismus der Esterificirung mit Chlorwasserstoff und der Bedeutung der Masse der Substituenten) mit einander unverträglich sind.

3. Zur Erklärung der von mir vorhergesagten, damals noch nicht experimentell bewiesenen Schwerverseifbarkeit jener Ester, welche mit Chlorwasserstoff und Alkohol nicht dargestellt werden können, habe ich die Hypothese aufgestellt, dass bei der Verseifung mit Alkalien intermediäre Anlagerung an das Carbonyl eintritt.

<sup>1)</sup> V. Meyer, Diese Berichte 28, 1259.

<sup>2)</sup> Kehrman, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 40, 257.

<sup>3)</sup> v. Kostanecki, diese Berichte 22, 1344; Zincke, Ann. d. Chem. 257, 149.

V. Meyer hat die Schwerverseifbarkeit experimentell nachgewiesen und sucht sie durch die Annahme zu begründen, dass dieselben räumlichen Verhältnisse, welche den Eintritt des Alkyls verhindern, das Alkyl vor weiteren Angriffen schützen. Dieser Satz ist aber unrichtig. Beispielsweise giebt die Hemipinsäure bei der Einwirkung von Salzsäure Methylnorhemipinsäure,  $C_6H_2(COOH)(COOH)(OH)(OCH_3)$  (1:2:3:4); es wird also gerade das durch Carboxyl und Methoxyl in der Orthostellung geschützte Methoxyl zuerst angegriffen. Analog verhält sich die Opionsäure. V. Meyer hat also bisher keine auf seiner Hypothese beruhende, ausreichende Erklärung der Schwerverseifbarkeit gegeben und diese Erscheinung kann seiner Auffassung daher nicht zur Stütze dienen. Dagegen steht der Umstand mit meiner Auffassung im Einklang, dass ein »schützender« Einfluss der Orthosubstitution zum Vorschein kommt bei der Verseifung der Nitrile, welche Reaction zweifellos mit einer Anlagerung an die dreifache Kohlenstoff-Stickstoffbindung beginnt, und bei der Einwirkung von Wasser auf Säurechloride, welche Reaction die Annahme einer intermediären Anlagerung an die Carbonylgruppe gestattet.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.

### 300. O. Wallach: Berichtigung.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Von befreundeter Seite werde ich darauf aufmerksam gemacht, dass in meiner letzten Mittheilung über Limonennitroschloride bei den von Hrn. Timmermann ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Phenol<sup>1)</sup> die moleculare Gefrierpunktserniedrigung aus Versehen nur zur Hälfte ihres Werthes in Rechnung gestellt worden ist, nämlich zu 36.2, statt zu 74<sup>2)</sup>. Es berechnen sich also aus den angeführten Beobachtungen die Moleculargewichte:

für  $\alpha$ -Nitroschlorid M = 374, 369, 363;

für  $\beta$ -Nitroschlorid \* = 390, 359.

Damit ist aber eine Uebereinstimmung der Bestimmungen in Benzol- und in Phenol-Lösungen gewonnen und die bimoleculare Beschaffenheit des  $\beta$ -Nitroschlorids in Lösung bleibt ganz unzweifelhaft und für  $\alpha$ -Nitroschlorid wahrscheinlich.

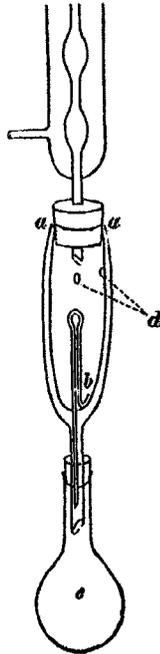
<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1311.

<sup>2)</sup> Nernst und Hesse, Siede- und Schmelzpunkte S. 117.

301. A. Philips: Modification des Soxhlet'schen Extractionsapparates zur Extraction bei Siedetemperatur.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Seit längerer Zeit bediene ich mich mit Vortheil eines Extractionsapparates, welchen ich hier kurz beschreiben will. Wie aus nebenstehender Zeichnung ersichtlich, besteht der Apparat aus einem inneren und einem äusseren Glasgefäss, welche beide oben bei a mit einander verschmolzen sind. Das innere Gefäss dient zur Aufnahme der in einem Filter befindlichen, zu extrahirenden Substanz, während der äussere Theil dazu bestimmt ist, dieselbe mit einem Mantel heisser Dämpfe zu umgeben. Das innere Gefäss endigt unten bei b in ein dünnes Rohr, welches, zwischen den beiden Glasmänteln herlaufend, aufwärts und dann abwärts gebogen ist und so einen Heber bildet. Die Dämpfe der Extractionsflüssigkeit gelangen aus dem Kolben c in das äussere Gefäss, streichen dann durch die in dem inneren Theil des Apparates befindlichen Löcher d und von da in den Kühler, von wo sie, zur Flüssigkeit verdichtet, auf die Substanz herabtropfen. Die sich in dem inneren Gefäss sammelnde Flüssigkeit wird durch die sie umgebenden Dämpfe fortwährend auf Siedetemperatur erhitzt und dadurch die Extraction wesentlich beschleunigt. Zur Aufnahme der Substanz bedient man sich am besten eines runden Filters, welches durch Aufbiegen mittels eines Mörserstössers leicht eine sackartige Form annimmt und sich dann bequem in das innere Gefäss einführen lässt. Vor anderen Extractoren hat der Apparat den Vorzug grösserer Billigkeit, geringerer Zerbrechlichkeit und beschleunigter Extraction. Derselbe wird von der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein in München (Filiale in Zürich) in allen Grössen angefertigt.



302. W. Kerp: Notiz über die Fähigkeit des gewöhnlichen Alkohols, bei hoher Temperatur reducirend zu wirken.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

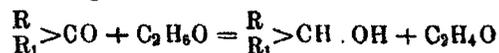
(Eingegangen am 18. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Haller und Minguin<sup>1)</sup> haben kürzlich eine Beobachtung mitgetheilt, wonach Natriumalkoholate beim Erhitzen auf 200—210° auf verschiedene Ketone, wie Benzophenon, Anthrachinon etc., reducirend einzuwirken vermögen. Diese Beobachtung lässt sich noch vervollständigen. Wie ich a. a. O. im Zusammenhang mit anderen Versuchen zeigen werde, besitzt nämlich der Alkohol an sich schon diese Fähigkeit.

Erhitzt man 1 g Benzophenon mit 5 ccm absolutem Alkohol 6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 300—320° und destillirt nach beendeter Reaction den Alkohol ab, so lassen sich im Destillat grosse Mengen von Acetaldehyd nachweisen, während der Rückstand sich als Benzhydrol darstellt, welches schon nach einmaligem Umkrystallisiren rein ist. Auf gleich glatte Weise lässt sich das Diphenylketon in Fluorenalkohol überführen. Studirt wurde die Reaction noch beim Acetophenon, dem Phenanthrenchinon und dem Anthrachinon, wobei ich mich indessen mit dem Nachweise des Aldehyds in dem vom Reactionsproduct abdestillirten Alkohol begnügte.

Ein Erhitzen auf niedrigere Temperaturen bei kürzerer oder längerer Zeitdauer führt nicht zum Ziel.

Da sich in allen Fällen eine der angewandten Menge des Ketons äquivalente Menge Aldehyd gebildet hatte, so lässt sich die Reaction durch die Gleichung:



ausdrücken.

Benzaldehyd wird unter diesen Bedingungen nicht zu Benzylalkohol reducirt. Ebenso entsteht beim Erhitzen des Alkohols für sich auf 340° kein Aldehyd.

Bei der Einwirkung von Amylalkohol auf Benzophenon unter den beschriebenen Bedingungen konnte hinwiederum in den Theilen des Destillats, welche bei 90—100° übergingen, Valeraldehyd mit aller Schärfe nachgewiesen werden, während aus Methylalkohol auf diese Weise kein Formaldehyd zu erhalten war. Vielleicht ist hierzu eine noch höhere Temperatur als 320° erforderlich.

Göttingen, im Juni 1895.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 120, 1105.

303. Peter Klason: Ueber die Constitution der Platinverbindungen.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Gelegentlich des von Magnus 1828 unter der Leitung von Berzelius entdeckten »grünen Platinsalzes« äusserte Berzelius<sup>1)</sup> die Vermuthung, dass hier ein basisches Doppelsalz vorliege. Aber schon in der dritten Auflage seines Lehrbuches (1833) finden wir eine andere Meinung von ihm ausgesprochen, wonach die Metallammoniakverbindungen der Metallsalze mit Ammoniak sind, Verbindungen, welche Berzelius zum Unterschied von den Ammoniumsalzen Ammoniaksalze nannte. Diesem Gedanken gab C. Claus<sup>2)</sup> später (1854) eine bestimmtere Form, indem er sagte, dass Ammoniaksalze (Metallammoniak) zum Unterschiede von Ammoniumsalzen das Ammoniak mit dem Metall »gepaart« enthalten.

Im unitarischen Lager wieder redete man natürlich von den Metallammoniakverbindungen als Ammoniumsalzen, worin das Metall Wasserstoff im Ammonium substituirt. Graham<sup>3)</sup> hat sich zuerst (1840) in diesem Sinn ausgesprochen.

Als nun Platintetraammoniakverbindungen durch die Untersuchungen von Gros und von Reiset entdeckt wurden, welche alle Merkmale der wahren Ammoniumsalze zeigten, wurden sie von Berzelius zugleich als Amide und Ammoniumsalze aufgefasst, ein Gedanke, welchen er in der Weise zum Ausdruck brachte, dass er z. B. das Chlorid als Salmiak, worin das Ammonium mit Platinamid verbunden oder »gepaart« ist, erklärt, und ihm demnach die Formel  $(\text{NH}_2)_2\text{Pt} + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$  zuertheilt.

Wenn nun die Anhänger der Substitutionstheorie oder die »Metalleptiker«, wie Berzelius sie nannte, ihre Position in dieser Sache fassen sollten, so geschah dies zuerst 1851 von Hofmann<sup>4)</sup>, welcher sich seiner Grundanschauung gemäss so äusserte, dass die Platintetraammoniakverbindungen Ammoniumsalze sein könnten, worin Wasserstoff sowohl durch Metall wie durch Ammonium ersetzt ist. Dem Chlorid sollte nach dieser Anschauung die Formel  $\text{Pt}(\text{NH}_2(\text{NH}_4)\text{Cl})_2$  zukommen.

Da diese Formel in unitarischer Sprache genau dasselbe ausdrückte wie Berzelius' Formel in dualistischer, weil sie dieselben Radicale oder Constituenten, nämlich Amid und Ammonium, enthält, so blieb eine kurze Zeit zwischen den beiden Schulen keine

<sup>1)</sup> Berzelius, Jahresber. 1829, 161.

<sup>2)</sup> Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854.

<sup>3)</sup> Elements of Chemistry, vergl. Jørgensen, Journ. pr. Chem. 1886, 489.

<sup>4)</sup> Phil. Trans. 2, 357.

Meinungsverschiedenheit in der Sache, nur in der Form. Mittlerweile trat Claus<sup>1)</sup> (1852) gegen die Annahme eines Ammoniums als Vertreter des Wasserstoffs in Ammonium selbst auf und verfocht die Meinung, dass auch in den Metallpolyammoniakten sämtliche Ammoniakmoleküle inactiv mit dem Metall gepaart seien. Wiltzien und Schiff wieder versuchten die von Hofmann nur als Vermuthung geäußerte Meinung auch auf die noch höheren Cobaltammoniakbasen anzuwenden.

Um in dieser Verwirrung wieder Ordnung zu schaffen, brachte Boedecker<sup>2)</sup> in Erinnerung, dass »die Möglichkeit auch vorlag, dass das Metall in dem substituierenden Ammonium sitzen könne. Ebenso wie wir in den Platindiammoniakten ein Platammonium,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$ , haben, liegt in den Tetraammoniakten ein Ammoniumplatammonium  $\text{Pt}(\text{NH}_3\text{NH}_3)_2$  vor, dessen Chlorid also  $\text{Pt}(\text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl})_2$  wäre. Er zeigte weiter, dass diese Anschauung sich auch auf die höheren Metallammoniake wie auch auf die Cyandoppelsalze anwenden lasse, wo natürlich Triammonium, Tricyan vorlägen. Da diese Anschauung einerseits das Ammonium in ausgedehnter Weise annahm, ohne doch das einfache Ammonium selbst als Substituenten zuzugeben, andererseits auch als Entwicklung der von Gerhardt<sup>3)</sup> aufgestellten Meinung, dass die Metallammoniake polymere Ammoniake wären, gelten konnte und sie zudem nicht gegen den Atomwerth des Platins, wie er in den Verbindungen  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{PtO}$  und  $\text{PtO}_2$  gegeben war, verstieß, war zu erwarten, dass sie ziemlich allgemeinen Beifall finden werde. Dies war auch in der That der Fall, aber erst nachdem Blomstrand<sup>4)</sup> denselben Gedanken laut der in der Zwischenzeit entstandenen Structurtheorie näher entwickelt hatte<sup>5)</sup>, und namentlich, nachdem Jörgensen<sup>6)</sup> 1886 gezeigt hatte, dass die von ihm dargestellten Platintetrapyridinverbindungen die Formel  $\text{Pt}(\text{NH}_2(\text{NH}_4)\text{Cl})_2$  unmöglich machen und dass »die von Blomstrand gegebene Constitution die alleinige war, welche mit ihrem ganzen Verhalten übereinstimmt«.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chemie 63, 80.

<sup>2)</sup> Ammoniak- und Ammoniumverb. Göttingen 1862, Ann. d. Chem. 123, 56.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 1850, 307.

<sup>4)</sup> Chemie der Jetztzeit 1869, 280. Vergl. auch Cleve: Ammoniakalische Platinverbindungen, Nova acta soc. scient. Ups. 1866, 115.

<sup>5)</sup> Blomstrand stützt sich dabei auf Berzelius, dessen »Formel  $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{NH}_4\text{Cl})_2$  mit Anwendung des Gesetzes der Sättigungscapazität offenbar  $\text{Pt}(\text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl})_2$  geschrieben werden muss«. Berzelius schrieb aber immer  $(\text{NH}_2)_2\text{Pt} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ . Diese Formel wurde zuerst von Otto 1849 in seinem Lehrbuch (2. Aufl., Bd. 2, 1338) in die von Blomstrand citirte Formel  $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{NH}_4\text{Cl})_2$  verändert.

<sup>6)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1886, 493.

Blomstrand nahm also ebenso wie Brödecker nicht nur ein Diammonium, sondern auch ein Tri-, ja sogar ein Tetraammonium an. Die Glieder waren nach Art der homologen Serien mit einander »gepaart«; die Paarung war durch eine eigenthümliche Kraft des schwach positiven Metalles veranlasst und durch Erhöhung des Atomwerthes des Stickstoffs ermöglicht. In derselben Weise nahm er in gewissen Doppelsalzen drei Nitrosyle, drei Chloratome, vier Cyane an, welche in derselben Weise mit einander gepaart waren.

In angegebener Weise war es nun ermöglicht, eine grosse Menge Verbindungen systematisch zusammenzustellen. Das ganze war freilich nur ein artifizielles System, welches dringend die Erhärtung durch eingehende Experimentaluntersuchungen forderte. Solche allein konnten es beleben, entwicklungsfähig machen. Cleve<sup>1)</sup> und namentlich Jörgensen<sup>2)</sup> haben sich diese Aufgabe gestellt. Es lässt sich aber nicht leugnen, dass sie dabei a priori voraussetzen, was eigentlich a posteriori folgen sollte, nämlich die Zwei- resp. Vierwerthigkeit des Platins. Das ist eben, was bewiesen werden soll, und kann daher nicht als selbstverständlich hingestellt werden.

Wir haben ja doch nicht nur Platinchlorür,  $PtCl_2$ , und Platinchlorid,  $PtCl_4$ , sondern auch Wasserstoffplatinchlorür,  $H_2PtCl_4$ , und Wasserstoffplatinchlorid,  $H_2PtCl_6$ , und es ist schon deswegen klar, dass die leitenden Principien zur Aufstellung des Atomwerthes, welche speciell beim Kohlenstoff schliesslich einen so einfachen Ausdruck fanden, wo eben Verbindungen von den zwei letzt erwähnten Typen vermisst werden, hier nicht maassgebend sein können. Man darf nicht vergessen, dass erst eine sehr eingehende Kenntniss massenhafter Kohlenstoffverbindungen zur Aufstellung des Atomwerthes dieses Elementes führte. Wie konnte man hoffen, durch ein bequemeres Verfahren bei den übrigen Elementen sicher zum Ziele zu kommen? Der Atomwerth eines Elementes ist doch schliesslich nichts anderes als sein gesamtes chemisches Bindungsvermögen.

Dass die von Jörgensen beobachteten Thatsachen bei den gemischten Platinaminpyridinverbindungen nur schwierig mit der von ihm vertheidigten Anschauung vereinbar sind, hat Werner<sup>3)</sup> in der letzten Zeit gezeigt. Dieses neben anderen Thatsachen, welche nicht im Einklang mit den im Geiste obenstehender Anschauung aufgestellten Formeln sind, hat neben anderen Umständen Werner veranlasst, eine ganz neue Grundanschauung vorzulegen, wonach die Metallverbindungen überhaupt in der Art aufgebaut sind, dass rings um das Metall und in den Richtungen der Octaëderaxen bis sechs

<sup>1)</sup> Vet. akad. Handb. 10, 1872.

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. 1886 und mehrere andere Abhandlungen.

<sup>3)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 3, 267.

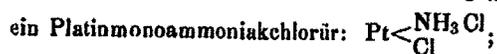
Moleküle (Ammoniak, Wasser etc.) resp. einwerthige Reste liegen können. Für die eigentlichen Salze liegen die positiven oder negativen Ionen ausserhalb dieser Sphäre und deren Anzahl ist gleich der Differenz der Valenz des Metallatoms und der einwerthigen Gruppen der ersten Sphäre. Vor Allem hat aber Werner experimentell gezeigt, dass die Platindiammoniakchlorüre, obwohl sie nach Jörgensen Ammoniumsalze sind, nicht, wie Jörgensen behauptet hat, sich wie quaternäre Ammoniumsalze verhalten.

Mir scheint es nun, dass, wenn man zu einer fester als bis jetzt begründeten Auffassung der Metallammoniakverbindungen gelangen will, es vor Allem nöthig ist, dass für ein typisches hierher gehörendes Metall, z. B. Platin, sichere Beweise geliefert werden, ob in seinen höheren Ammoniakverbindungen wirklich Stickstoff an Stickstoff gebunden ist oder nicht.

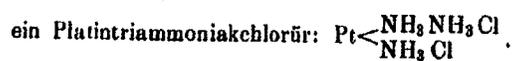
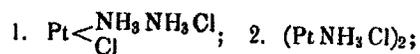
Dieser Aufgabe hatte ich mich schon vor dem Erscheinen des Aufsatzes von Werner unterzogen, habe sie dann aber liegen gelassen. Da ich aber Thatsachen von möglicher Weise theoretisch bedeutender Tragweite gefunden habe, habe ich die Sache wieder aufgenommen.

Zwar hat Jörgensen versucht, Beweise für die erste Auffassung der Platinammoniakverbindungen zu geben. Werner hat aber gezeigt, dass die von Jörgensen vorgebrachten Thatsachen eben so gut für seine Auffassung sprechen, wenn man eine stereometrische Isomerie annehmen will, wogegen ja a priori nichts vorzubringen sein kann. Mittlerweile ist, so viel ich sehen kann, von Werner noch keine Thatsache, wenigstens bei den Platinverbindungen, vorgebracht, welche die Auffassung von Jörgensen in der Formel unmöglich macht, und dahin muss es doch schliesslich gebracht werden, wenn eine definitive Entscheidung zu Stande kommen soll.

Nach der von Jörgensen vertheidigten Anschauung giebt es nur



zwei Platindiammoniakchlorüre:



Wie ich in dem experimentellen Theil zeigen will, giebt es aber thatsächlich wenigstens zwei Platintriammoniakchlorüre und in den Monoammoniakten kann auch Ammoniak zwei verschiedene Stellungen einnehmen. Die erwähnte Auffassung von Jörgensen kann daher wenigstens für die Platinverbindungen nicht richtig sein.

Es kann nun beim Platin nichts anderes erwartet werden als bei den übrigen Elementen, nämlich dass seine sämmtlichen Verbindungen Wiederholungen von wenigen Typen sind. Es kann nur die Frage

sein, welche Platinverbindungen als typische gelten sollen? Wenn nun Platinchlorür,  $\text{PtCl}_2$ , und Platinchlorid,  $\text{PtCl}_4$ , sich der erwähnten Thatsache gemäss als zu eng erwiesen haben, so muss man zu Wasserstoffplatinchlorür,  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ , und Wasserstoffplatinchlorid,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , greifen. Hierin liegt nichts neues. Platin gehört ja sogar im System zu den achtwerthigen Elementen.

Mehrere Verfasser <sup>1)</sup> haben auch für specielle Fälle Formeln benutzt, welche sich auf die Achtwerthigkeit des Platins stützen, aber durchgeführt liegt diese Anschauung nicht vor, noch weniger hierher gehörige Experimentaluntersuchungen.

In der That können sämtliche bekannten Platinverbindungen aus folgenden Typen entwickelt werden, wobei die erste Gruppe Platoso-, die zweite Plato-, die dritte Platinverbindungen wenigstens vorläufig genannt werden kann:

I.	II.	III.
Platosochlorür, $\text{PtCl}_2$	Wasserstoffplatosochlorür <sup>2)</sup> , $\text{HPtCl}_3$	Wasserstoffplatinchlorür, $\text{H}_2\text{PtCl}_4$
Platoschlorid, $\text{PtCl}_4$	Wasserstoffplatoschlorid, $\text{HPtCl}_5$	Wasserstoffplatinchlorid, $\text{H}_2\text{PtCl}_6$

Die entsprechenden Hydrate wären:

$\text{Pt}(\text{OH})_2$ , Platosohydrat.

$(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{OH})_2$ , Hydroxyloplatosohydrat.

$\text{HPt}(\text{OH})_3$ , Wasserstoffplatonit, Platinige Säure.

$\text{H}(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{OH})_3$ , Wasserstoffhydroxyloplatonit, Hydroxyloplatinige Säure.

$\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_4$ , Wasserstoffplatinat, Platinsäure.

$\text{H}_2(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{OH})_4$ , Wasserstoffhydroxyloplatinat, Hydroxyloplatinensäure.

Ich habe in der Einleitung die Entwicklung der Ansichten über die Platinammoniakverbindungen dargestellt. In Structurformeln bekommen sie folgende Ausdrücke:

a) Platindiammoniakchlorüre:

$(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$  (Berzelius, Claus).

$\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2$  (Graham, Hofmann).

b) Platintetraammoniakchlorüre:

$\text{Pt}(\text{NH}_2[\text{NH}_4]\text{Cl})_2$ , (Berzelius, Hofmann).

$(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$  (Claus).

$\text{Pt}(\text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl})_2$  (Boedecker, Blomstrand, Cleve, Jörgensen).

<sup>1)</sup> Vergl. Michaelis, Handbuch der anorgan. Chem. 1889.

<sup>2)</sup> Diese Verbindung  $\text{HPtCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht nach L. F. Nilson (Chlorosalze des Platins: Acta Soc. scient. Ups. 1877, 46) beim Verdunsten des Wasserstoffplatinchlorürs im Vacuum. Michaelis (loc. cit.) sieht hierin ein basisches Wasserstoffplatinchlorür,  $\text{H}_2\text{PtOHCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , was a priori wenigstens keine Wahrscheinlichkeit hat.

Es gibt noch eine, aber nur eine Möglichkeit, die Sache bei den Tetraammoniaten structurechemisch zu entwickeln. Man könnte sich darin das Platanmonium von Graham und Hofmann, welches mit Ammoniak den Ansichten von Claus gemäss gepaart wäre, denken. Es wäre eine Combination der beiden Grundanschauungen über die Diammoniate. Eine solche Auffassung war schon für Claus (a. a. O.) (1852) nicht fremd. Er acceptirte sie aber nicht. Sie führt zu folgender Structurformel  $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2$ , welche somit einer Anhydroverbindung von Ammoniumplataminhydrat,  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3\text{OH})_2$  entspräche.

Meine Untersuchungen haben mich zur Wahrscheinlichkeit eben dieser Auffassung geführt und weiter zu folgenden Formeln der wichtigsten Platinammoniakverbindungen, welche demnach als Derivate der platinigen resp. Platinsäure aufzufassen wären.

$(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ , Ammoniakplatinchlorür (Reiset's zweites Chlorid).  
 $\text{NH}_3\text{PtClNH}_3\text{Cl}$ , Ammoniakplatochloraminchlorür (Peyrone's Chlorid).

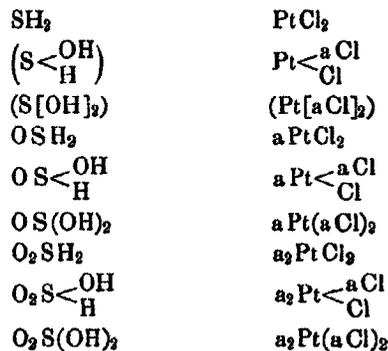
$(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2$ , Ammoniakplatinaminchlorür (Reiset's erstes Chlorid).

$\text{HPtCl}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ , Wasserstoffplatochloraminchlorür (Säure von Cossa<sup>1)</sup>).

$\text{HPtCl} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3\text{Cl} \\ \text{H}_2\text{OCl} \end{smallmatrix}$ , Wasserstoffplatochloraminaquochlorür (Säure von mir dargestellt).

$(\text{NH}_3)_2(\text{ClNH}_3)_2\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2$ , Ammoniakchloraminoplatinaminchlorid (Salz von Drechsel<sup>2)</sup>).

Es besteht eine auffallende Analogie zwischen Platinammoniak- und Schwefelsauerstoffverbindungen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht, wobei a Ammoniak bedeutet:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2503; vergl. auch Werner (loc. cit. 280), wo ein hierher gehörendes Pyridinsalz von Anderson erwähnt wird.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1832, 277.

In das System können alle bekannten Platinverbindungen in ungezwungener Weise eingesetzt werden. Ich will dieses an folgenden Körpern zeigen, deren Auffassung Schwierigkeiten geboten hat.

Das von Cleve<sup>1)</sup> dargestellte Diplatosemidiaminhydrochlorid:  $\begin{array}{l} \text{ClPtNH}_3\text{NH}_3 \\ \text{ClPtNH}_3\text{NH}_3 \end{array} \rangle \text{O}$  ist offenbar Ammoniakplatoan-

hydroaminchlorür:  $\begin{array}{l} \text{NH}_3\text{PtNH}_3\text{Cl} \\ \text{NH}_3\text{PtNH}_3\text{Cl} \end{array} \rangle \text{O}$

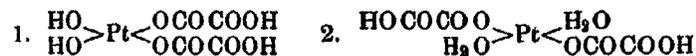
Die ebenfalls von Cleve<sup>2)</sup> dargestellte Diplatinidiaminverbindung, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Ammoniakjodoplatinaminnitrat entsteht, ist offenbar Ammoniakjodimidoplatinanhydroaminnitrat,  $(\text{NH}_3)_2\text{JNH Pt NH}_3\text{NO}_3$ , welches durch Salpetersäure in Ammoniakjodamidoplatininnitrataminnitrat,  $(\text{NH}_3)_2\text{JNH}_2\text{PtNO}_3\text{NH}_3\text{NO}_3$ , übergeht.

Das von E. von Meyer<sup>1)</sup> näher untersuchte Tetrachlorknallplatin wäre Wasserstoffchloramidoplatinanhydrosäure,  $\text{H}_2\text{ClNH}_2\text{PtO(OH)}$ .

Die von Söderbaum<sup>2)</sup> entdeckten isomeren Platooxalsäuren wurden von ihm in folgender Weise geschrieben:



Werner (loc. cit.) fasst ihre Constitution stereometrisch auf:



Diese Auffassung wird aber hinfällig, da wie Söderbaum<sup>3)</sup> gezeigt hat, die Isomerie auch ohne das Krystallwasser besteht. Nach obenstehender Auffassung wären sie Derivate der Platinsäure, aus welcher sie auch direct dargestellt worden sind, nämlich Wasserstoffplatinoxalsäureanhydrid,  $\text{H}_2\text{Pt} \left( \begin{array}{l} \text{OCO} \\ \text{OCO} \end{array} \right)_2$ , und eine polymere Form davon. Dass die eine Modification eine polymere Form der anderen ausmacht, ist eine Auffassung, welche Söderbaum nicht fremd gewesen ist, da das ganze Verhalten der Verbindungen sehr dafür spricht.

G. Wallin<sup>4)</sup> hat neulich eine Verbindung zwischen Glycocoll und Platin dargestellt, welche von ihm Platoglycin genannt worden ist und deren Formel er in folgender Weise schreibt:  $(\text{HOCOCH}_2\text{NH})_2\text{Pt}$ . Wenn diese Verbindung ätherificirt wird, kann sie als Ester nicht

<sup>1)</sup> Vergl. Michaelis: Handb. d. anorg. Chem., IV. Abth.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 203. <sup>3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, 45.

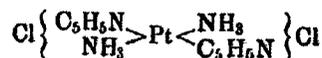
<sup>4)</sup> Oefversigt af Vet. akad. Forh. 1892, 21.



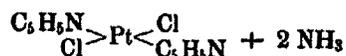
Dass in dem ersten Fall keine geometrische Isomerie vorhanden ist, habe ich schon erwähnt und ist schon von Süderbaum (loc. cit.) nachgewiesen.

Die Entwicklung von Werner in zweiten Fall gründet sich auf die von Jörgensen (loc. cit.) beobachtete Thatsache, dass Ammoniakplatinchlorür mit Pyridin dieselbe Verbindung giebt, wie Pyridinplatinchlorür mit Ammoniak. Diese Thatsache und einige analoge Fälle, wo Pyridin durch andere Aminbasen ersetzt war, suchte Jörgensen durch die Annahme zu erklären, dass die Ammoniakmoleküle kreuzweise aus dem Complex austreten.

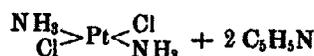
Diesem an und für sich wenig wahrscheinlichen Verlauf der Dinge begegnet aber Werner durch den Nachweis, dass die von Jörgensen gefundenen Thatsachen eine klare Folgerung seiner stereometrischen Anschauung seien, denn beide Verbindungen haben ein und dieselbe Formel:



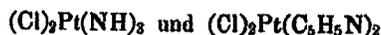
sei es dass sie nun aus:



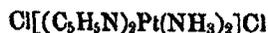
oder aus:



dargestellt worden sind. Ebenso müssen die mit den erwähnten Diaminverbindungen geometrisch isomeren



eine und dieselbe, mit obenstehender Tetraaminverbindung isomere Verbindung

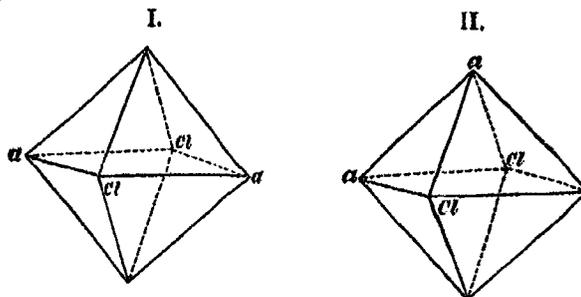


geben, was auch Jörgensen festgestellt hatte.

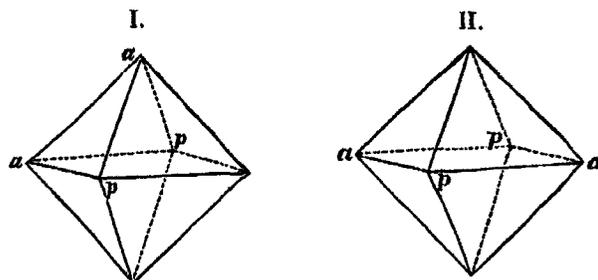
Nun verhalten sich die Thatsachen im Grunde nicht so, wie Jörgensen gefunden hat, dass nämlich Ammoniakplatinchlorür mit Pyridin dieselbe Verbindung giebt, wie Pyridinplatinchlorür mit Ammoniak. Es verhält sich in der That gerade entgegengesetzt. Sie geben zwei verschiedene und jede für sich wohl charakterisirte Verbindungen, nur muss man dann bei niedriger Temperatur arbeiten, weil bei höherer die erste Form in die zweite übergeht.

Die Auseinandersetzung von Werner ist somit nicht mit den Thatsachen übereinstimmend. Man konnte sich freilich denken, dass die an Platin liegenden Moleküle und Atome nicht nur in einem, sondern in allen drei Hauptschnitten liegen. Es wären dann fünf Platindiaminchlorüre möglich, nämlich zwei mit diagonaler Stellung der Chloratome und drei mit Kantenstellung derselben.

Die zwei Verbindungen mit diagonaler Stellung der Chloratome wären:



Den Thatsachen gemäss sollte die erste Form dem Pyridinplatinchlorür, die zweite dem in genau derselben Weise dargestellten Ammoniakplatinchlorür angehören. Mit Pyridin sollte die letzte Verbindung dann ein Platindiamindipyridinchlorür von der Form I geben, welches sich dann in die Form II umlagern würde:



Diese zweite Form spaltet nun sowohl Ammoniakplatinchlorür wie Pyridinplatinchlorür ab. Das in dieser Weise entstandene labile Ammoniakplatinchlorür würde sich dann wieder in die erst erwähnte stabile Form umlagern. Man kann sich weiter leicht überzeugen, dass die Sachlage noch grössere Schwierigkeiten böte, wenn man annehmen wollte, dass Ammoniakplatinchlorür die Chloratome in Kantenstellung hätte.

Es liegt auf der Hand, dass die Sache sich viel einfacher erklären lässt, wenn man annehmen wollte, dass Ammoniakplatinchlorür und Pyridinplatinchlorür genau denselben geometrischen Bau (I) hätten, dass aber das daraus entstandene Platindiamindipyridinchlorür in der einen Form die Chloratome an Ammoniak in der zweiten Form an Pyridin gebunden hätte. Dann ist aber die Isomerie keine geometrische.

Werner bemerkt, dass die geometrische Isomerie des Ammoniakplatinchlorürs und Ammoniakplatochloraminchlorürs daraus deutlich hervorgeht, dass in beiden Verbindungen die Chloratome keine Ionen sind und in Folge dessen beide direct an Platin sitzen. Es ist

auch eine allgemeine Annahme, welche schon sehr früh gemacht wurde, dass, wenn ein Chloratom in den Metallammoniakverbindungen direct an Metall sitzt, es nicht oder nur allmählich von Silbernitrat gefällt wird, auch kein Doppelsalz mit Kaliumplatinchlorür giebt und keinen Chlorwasserstoff mit conc. Schwefelsäure entwickelt. Nun haben Werner und Miolati<sup>1)</sup> gefunden, dass, während das äquivalente Leitungsvermögen des Platintetraammoniakchlorürs etwa dasselbe wie dasjenige des Salmiaks ist, die Platindiammoniakchlorüre ein sehr viel niedrigeres Leitungsvermögen haben. Die meiner Meinung nach einzige völlig berechtigte Folgerung hieraus wäre, dass Platintetraammoniakchlorür chemisch dem Salmiak völlig an die Seite gestellt werden kann, was aber nicht der Fall sein kann mit den Platindiammoniakchlorüren. Ob Werner und Miolati mit Recht sagen können, dass die Platindiammoniakchlorüre keine Elektrolyte sind, lasse ich dahingestellt.

Das Leitungsvermögen haben sie zu etwa 1.2—19 pCt. von demjenigen des Salmiaks bei gleicher Verdünnung gefunden. Wenn man nun deswegen sagen wollte, dass sie keine Elektrolyte, keine Salze seien, so wäre das dasselbe, wie zu sagen, dass Quecksilberchlorid kein Elektrolyt, kein Salz sei, dass Essigsäure und die übrigen fetten Säuren, deren Leitungsvermögen ja sogar nur etwa 0.4 pCt. von demjenigen der Salzsäure ist, keine Elektrolyte, keine wahren Säuren seien. Darauf kann gewiss kein Chemiker eingehen. Wenn ich Werner und Miolati recht verstanden habe, hegen sie die Ansicht, dass nur diejenigen Körper als Elektrolyte aufzufassen sind, bei denen die elektrolytische Dissociation in Lösung vollständig oder nahezu vollständig ist. Zu dieser Annahme haben wir heute aber eigentlich gar keine Veranlassung.

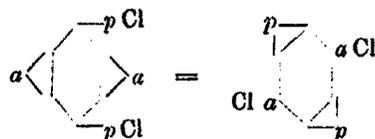
Die Ursache eines niedrigen Leitungsvermögens ist ja, wie Arrhenius gezeigt hat, eine geringe elektrolytische Dissociation. Diese hängt, wie Ostwald wieder nachgewiesen hat, sehr von den Substituenten ab. Ich gebe gern zu, dass es a priori wahrscheinlicher wäre, dass ein Körper mit der Formel  $\text{NH}_3\text{PtClNH}_3\text{Cl}$  ein grösseres Leitungsvermögen besitzen sollte als einer mit der Formel  $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ . Wenn wir aber bedenken, dass die erste Verbindung ein substituierter Salmiak ist, dessen Substituent,  $\text{NH}_3\text{PtCl}$ , die elektrolytische Dissociation wahrscheinlich erniedrigt, die zweite aber Platinchlorür, dessen Addend  $(\text{NH}_3)_2$  wahrscheinlich die elektrolytische Dissociation erhöht, so finden sich eigentlich gar keine Vergleichspunkte.

Gegen die geometrische Isomerie der beiden Platindiammoniakchlorüre spricht, dass sie sich so grundverschieden gegen Alkylsulf-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 35.

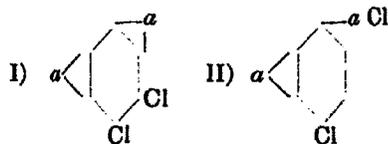
hydrate verhalten. Wenn man ein Chloratom gegen Thioäthyl ersetzt, so wird in Peyrone's Chlorid das zweite Chloratom ionisirt, in Reiset's zweitem Chlorid aber nicht. Wenn beide Chloratome gegen Thioäthyl ersetzt werden, bleibt im ersten Fall höchstens ein Mol. Ammoniak noch zurück. Im zweiten Fall bleiben aber alle beide Ammoniakmoleküle in dem Derivat stehen. Schliesslich ist in den entsprechenden Platinäthylsulfidverbindungen die eine Form entschieden ein Elektrolyt, die andere nicht oder kaum.

Es wäre allerdings dennoch eine Möglichkeit, dass die beiden Platindiammoniakchlorüre geometrisch isomer wären. Um diese Isomerie zur Anschauung zu bringen, muss nothwendiger Weise ein Modell gewählt werden. Werner hat zu Gunsten des Octaëders die Valenzlehre aufgegeben und kann dennoch nicht erklären, was er damit erklären wollte: das Krystallwasser, von dessen Vorhandensein man beim Durchsehen der Platinverbindungen Beispiele in Menge findet. Ich wähle daher lieber die doppelte hexagonale Pyramide oder das Rhomboëder. Man hätte dann sechs unter sich ähnliche Angriffspunkte und zwei davon verschiedene, was der jetzigen Erfahrung wenigstens nicht widerspricht. Die gegenseitige Lage der sechs ähnlichen Angriffspunkte könnte dann durch Benutzen einer regulären sechseckigen Figur zur Anschauung gebracht werden. Denken wir uns dann die schon angedeutete Umlagerung von Ammoniakplatinpyridinchlorür in Pyridinplatinaminchlorür:

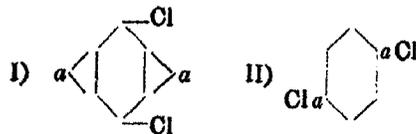


so ist leicht einzusehen, dass diese Umlagerung nicht bei nur einem Ammoniak und einem Pyridin vor sich gehen kann, ohne dass dieselbe Umlagerung auch bei den zwei anderen Gruppen vor sich geht, oder mit anderen Worten: die gemischten Tetraminverbindungen, welche aus Ammoniakplatin- und Ammoniakplatinaminverbindungen entstehen, können nicht in einander übergehen, was die Erfahrung auch bestätigt.

Man könnte nun in Uebereinstimmung hiermit annehmen, dass Ammoniakplatinchloraminchlorür in zwei tautomeren Formen existirt



und ebenso Ammoniakplatinchlorür:



von welchen I die krystallisirte Form vorstellen sollte, welche in Lösung theilweise in Form II übergeht. Man könnte so eine geometrische Erklärung finden für die von Werner und Miolati gefundene allmähliche Steigerung des Leitungsvermögens, ein Verhältniss, welches auch bei den entsprechenden Platindiäthylsulfidverbindungen wiederkehrt. Unter geeigneten Bedingungen kann, wie schon erwähnt wurde, in Ammoniakplatochloraminchlorür ein Chloratom durch Thioäthyl,  $\text{SC}_2\text{H}_5$ , ersetzt werden, wodurch ein sehr leicht lösliches Salz, welches auch auf ganz andere Weise erhalten werden kann, entsteht. Dieses giebt nun mit Kaliumplatinchlorür eine mit Magnus' grünem Salz analoge Verbindung; das Chlor wird auch augenblicklich von Silbernitrat gefällt, mithin verhält es sich genau wie Platintetraammoniakchlorür. Entweder muss man annehmen, dass durch die Substitution von Chlor durch Thioäthyl der chemische Charakter (das elektrische Leitungsvermögen) verändert wird oder es geht dabei Form I in Form II über.

Ich meinestheils lege kein besonderes Gewicht auf diese Erklärungsversuche. Sie können zu nichts Anderem dienen als zur Anleitung bei Experimentaluntersuchungen.

In den folgenden Abhandlungen werde ich einen Theil der experimentellen Grundlagen für die hier entwickelte Auffassung der Platinverbindungen niederlegen.

Stockholm, Technische Hochschule.

#### 304. Peter Klason: Ueber Platindiammoniakdipyridinverbindungen.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Nach Jörgensen<sup>1)</sup> entsteht beim Behandeln von Ammoniakplatochloraminchlorür,  $\text{NH}_3\text{PtClNH}_3\text{Cl}$ , mit Pyridin und von Pyridinplatochlorpyridinchlorür mit Ammoniak eine und dieselbe gemischte Ammoniakpyridinverbindung. Diese giebt beim Kochen mit Säuren Ammoniakpyridinplatinchlorür,  $\text{NH}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{N PtCl}_2$ . Wurde in derselben Weise Ammoniakplatinchlorür mit Pyridin behandelt und Pyridin-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1886, 501.

platinchlorür mit Ammoniak behandelt, so entstand wider Erwarten eine und dieselbe gemischte Ammoniakpyridinverbindung, welche isomer mit der oben erwähnten war, und welche durch Kochen mit Säuren sowohl in Ammoniakplatinchlorür wie in Pyridinplatinchlorür übergang. Jörgensen erklärt diese Thatsachen in folgender Weise:

• Vereinigt sich Platosemidiaminchlorid,  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{a a Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ , mit 2 Mol. substituirtem Ammoniak, 2 S, so bildet sich  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{a a Cl} \\ \text{S S Cl} \end{matrix}$ ; nimmt das Salz  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{S S Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$  2 Mol. Ammoniak auf, so entsteht  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{S S Cl} \\ \text{a a Cl} \end{matrix}$ , folglich dieselbe Verbindung. Verliert letztere 2 Mol. Amin, so geschieht es, indem aus  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{S } \overline{\text{S}} \text{ Cl} \\ \overline{\text{a}} \text{ a Cl} \end{matrix}$  die zwei eingeklammerten oder die zwei nicht eingeklammerten Amine weggehen. Es entsteht somit immer eine Verbindung,  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{a Cl} \\ \text{S Cl} \end{matrix}$ , die zwei verschiedene Amine enthält.

Nimmt Platosaminchlorid,  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{a Cl} \\ \text{a Cl} \end{matrix}$ , 2 S auf, so entsteht, indem die eintretenden Amine den Platz der weggegangenen einnehmen, die Verbindung  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{a } \overline{\text{S}} \text{ Cl} \\ \overline{\text{S}} \text{ a Cl} \end{matrix}$ ; nimmt umgekehrt,  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{S Cl} \\ \text{S Cl} \end{matrix}$ , 2 a auf, so bildet

sich in gleicher Weise das Salz  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{S } \overline{\text{a}} \text{ Cl} \\ \overline{\text{a}} \text{ S Cl} \end{matrix}$ , mit dem vorigen identisch. Verliert eine solche Verbindung 2 Mol. Amin, so geschieht es wieder so, dass die zwei eingeklammerten oder die zwei nicht eingeklammerten Amine weggehen.

Jörgensen nimmt somit eine Nothhypothese zu Hülfe, dass nämlich beim Uebergang einer Tetramin- in eine Diaminverbindung immer zwei Diamine kreuzweise austreten. Werner<sup>1)</sup>, welcher, wie mir scheint mit Recht, die Schwäche dieser Annahme hervorhebt, holt in den von Jörgensen gefundenen Thatsachen seine beste Stütze dafür, dass man hier stereochemisch-isomere Verbindungen vor sich hat, wie ich in voriger Abhandlung erwähnt habe.

Eine nahe liegende Vermuthung, welche von den genannten Verfassern nicht in Betracht gezogen ist, wäre, dass bei diesen Reactionen Umlagerungen stattfinden können. Wäre das der Fall, so könnte man vielleicht erwarten, dass wenn die Reaction bei niedriger Temperatur verläuft, das Resultat anders werden würde. Das Experiment hat in der That diese Erwartung durchaus bestätigt.

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. anorg. Chem. 3, 267.

Lässt man Pyridin auf Ammoniakplatinchlorür bei niedriger Temperatur (etwa 5°) mehrere Tage unter Zuhilfenahme eines Schüttelapparates einwirken und concentrirt darauf die Lösung im Vacuum, so krystallisirt allmählich beim Zusatz von Alkohol ein weisses Salz in kurzen, mikroskopischen, flachen Nadeln aus. Dieses Salz ist Ammoniakplatinpyridinchlorür,  $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCl})_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Das Salz verlor beim Erhitzen bis 108° 3.73 pCt. an Gewicht; ber. 3.78 pCt. Wasser.

Analyse: Bei 108° Ber. Procente: Pt 42.58, Cl 15.50.  
Gef. » » 42.81, » 15.30.

Das Salz hat somit genau dieselbe Zusammensetzung wie das von Jörgensen dargestellte, aber es ist doch nicht damit identisch. Es ist erstens viel leichter löslich in Wasser (von dem isomeren Salz löst sich 1 Th. in 11.4 Th. Wasser von etwa 18°). Es krystallisirt nur langsam und unvollständig aus, wenn die concentrirte Lösung mit Alkohol versetzt wird, während das isomere sogleich herausfällt.

Wenn man wieder Pyridinplatinchlorür in genau derselben eben erwähnten Weise (niedrige Temperatur) behandelt, so erhält man das von Jörgensen aus beiden Verbindungen dargestellte Pyridinplatinaminchlorür,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2 + \text{H}_2\text{O}$ , mit genau den von ihm beschriebenen Eigenschaften.

Ammoniakplatinpyridinchlorür giebt:

1. Mit Kaliumplatinchlorür: allmählich auskrystallisirende Körner von unregelmässigem Umfang. Dieses Salz ist Ammoniakplatinpyridinplatinchlorür,  $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{PtCl}_4$ .

Analyse: Ber. Procente: Pt 53.86.  
Gef. » » 54.01.

2. Mit Wasserstoffplatinchlorid: sogleich ein gelbes krystallinisches Pulver.

3. Mit Bromwasserstoffsäure: einen körnigen Niederschlag.

4. Mit Jodkalium in der Kälte: gelbe Krystallkörner.

Pyridinplatinaminchlorür dagegen giebt:

1. Mit Kaliumplatinchlorür: feine lange verfilzte Nadeln, aus Pyridinplatinaminplatinchlorür,  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_4$ , bestehend.

2. Mit Wasserstoffplatinchlorid: blassgelbe, farrenkrautähnliche Krystallaggregate.

3. Mit Bromwasserstoffsäure: weisse, besenförmig angeordnete Nadeln.

4. Mit Jodkalium in der Kälte: weisse Nadeln, welche nicht Krystallaggregate bilden.

Die beiden Salze sind somit durchgängig von einander sehr verschieden. Durch die erwähnten Reactionen war es auch leicht zu

zeigen, dass das erhaltene Ammoniakplatinpyridinchlorür kaum von Spuren der isomeren Verbindung verunreinigt war. Bei 100° in trockenem Zustande geht es leicht und vollständig in das isomere über, und wenn man die wässrige Lösung auf dem Wasserbad erwärmt, kann man mit den erwähnten Reagentien den allmählich eintretenden Uebergang in das isomere Salz sehr schön verfolgen. Die vollständige Umwandlung geht jedoch nicht gar zu leicht von Statten. In der Regel habe ich daher auch etwas von dem Salz erhalten, wenn Ammoniakplatinchlorür mit wässrigem Pyridin in gelinder Wärme behandelt wurde. Es blieb dabei in der Mutterlauge beim Zusatz von Alkohol und konnte mit Kaliumplatinchlorür leicht als solches erkannt werden. Ich habe sogar das Salz in dieser Weise wenn auch in unreiner Form zuerst dargestellt.

Ammoniakplatinpyridinchlorür kann somit leicht in Pyridinplatinchlorür umgelagert werden, aber nicht umgekehrt. Ob die umgekehrte Umlagerung in wässriger Lösung vielleicht doch spurenweise vor sich geht, lasse ich dahingestellt, dass sie aber bei Anwesenheit von Salzsäure in der Wärme stattfindet, folgt aus dem Versuch von Jörgensen. Er erhielt dabei nämlich ein Gemisch von Pyridinplatinchlorür und Ammoniakplatinchlorür, die erste Verbindung in etwas grösserer Menge. Ich kann dies völlig bestätigen (Jörgensen erhielt ein Gemisch mit 49.53—50.06 pCt. Platin, ich erhielt 51.12 pCt. Platin).

Ob nun ähnliche Umlagerungen in den von Jörgensen erwähnten analogen Fällen, wo Pyridin gegen andere Aminbasen ersetzt war, constatirt werden können, wäre gewiss von Interesse zu erfahren, für die Theorie hat es aber keine Bedeutung. Ich werde bei Gelegenheit zeigen, dass es Fälle giebt, wo eine ähnliche Umlagerung unzweifelhaft vor sich geht, ohne dass man, auch wenn die Reaction bei niedriger Temperatur verläuft, die labile Form erhalten kann.

Die obenstehenden Versuche lehren, dass wenn man die Constitution der Metallammoniake erforschen will, man mit sehr sanfter Hand eingreifen muss und ungeachtet dessen nicht sicher ist, nicht irreführt zu werden.

Ich habe auch Ammoniakplatochloraminchlorür mit Pyridin und Pyridinplatochlorpyridinchlorür mit Ammoniak in der Kälte behandelt, habe aber noch kein sicheres Resultat bekommen können.

806. Peter Klason: Beiträge zur Kenntniss der Platinäthylsulfidverbindungen.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Die Verbindung zwischen Platinchlorür (1 Mol.) und Aethylsulfid (2 Mol.) existirt in zwei isomeren Formen, wie Blomstrand<sup>1)</sup> vor einigen Jahren gezeigt hat. Er nimmt an, dass die zuerst durch Einwirkung von Aethylsulfid auf Kaliumplatinchlorürlösung entstehende Verbindung ( $\alpha$ -Form) in ihrem Bau mit Peyrone's Base übereinstimmt, also der Verbindung, welcher unter ähnlichen Umständen bei Einwirkung von Ammoniak oder Ammoniakbasen auf Kaliumplatinchlorür entsteht. Die andere Form ( $\beta$ -Form) wurde erhalten mittels derselben Methode, wodurch Peyrone's Chlorid in Reiset's zweites Chlorid übergeführt wird, also durch Schütteln der Verbindung mit Aethylsulfid und Waaser, aus welcher Lösung die  $\beta$ -Verbindung an der Luft sich allmählich ausschied. Blomstrand giebt den Schmelzpunkt des  $\alpha$ -Chlorids zu  $81^{\circ}$ , des  $\beta$ -Chlorids zu  $106^{\circ}$  an.

Da ich für später zu erwähnende Untersuchungen diese Verbindungen und zwar in ganz reiner Form brauchte, habe ich zunächst die  $\alpha$ -Verbindung dargestellt. Hierbei stiess ich aber auf ganz unerwartete Schwierigkeiten. Sei es, dass ich die Verbindung bei niedriger oder bei höherer Temperatur darstellte, sie hatte keinen scharfen Schmelzpunkt und dieser variirte noch dazu erheblich. Ich schüttelte nun das Präparat wiederholt mit kaltem Alkohol und bestimmte jedesmal die in Lösung übergegangene Menge und machte zugleich Schmelzpunktbestimmungen des Rückstandes. Die Löslichkeit des Rückstandes nahm dabei ab, der Schmelzpunkt aber nahm zu, bis er den Schmelzpunkt der  $\beta$ -Verbindung erreichte. Eine krystallographische Untersuchung zeigte aber, dass keine  $\beta$ - sondern  $\alpha$ -Verbindung vorlag, was darauf hindeuten würde, dass die beiden Isomeren denselben Schmelzpunkt haben. Das ist auch in der That der Fall und Blomstrand's  $\alpha$ -Verbindung war sehr mit  $\beta$ -Chlorid verunreinigt (etwa 20 pCt.).

Als allein zweckmässiges Lösungsmittel bei dieser Trennung habe ich concentrirten Aldehyd oder ein Gemisch von etwa gleichen Volumina von reinem Aldehyd und Alkohol gefunden. Wenn man das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete und pulverisirte Rohmaterial (1 Theil) mit etwa 2 Theilen Aldehydgemisch bei gelinder Wärme digerirt, so bleibt die  $\alpha$ -Verbindung in nahezu reiner Form zurück, während ein Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung in Lösung geht. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur kann die  $\beta$ -Verbindung durch Schütteln mit Silbersulfat und

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1888, 352.

Wasser in wasserlösliches Sulfat übergeführt werden, während die  $\alpha$ -Verbindung dabei nur spurenweise angegriffen wird. Zweckmäßiger wird aber das Gemisch auf reine  $\beta$ -Verbindung verarbeitet. Zu diesem Zweck versetzt man es mit der berechneten Menge Aethylsulfid und darauf mit Wasser von etwa  $80^{\circ}$  und schüttelt, wobei das ganze schnell in Lösung geht. Die Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, wobei allmählich die  $\beta$ -Verbindung nahezu rein auskrystallisirt. Durch Aethylsulfid allein ohne Wasser kann die  $\alpha$ -Verbindung nicht oder wenigstens nur theilweise in  $\beta$ -Verbindung übergeführt werden.

Beide Formen sind bei etwa  $60^{\circ}$  leicht löslich in Aldehydalkohol, beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil wieder aus. In ganz trockener Form sind beide Formen zwar beständig, bis der Schmelzpunkt von  $108^{\circ}$  erreicht ist, aber in Lösung fangen sie bei viel niedrigerer Temperatur an in einander überzugehen. Man darf daher bei Lösungen eine Temperatur von etwa  $60^{\circ}$  kaum überschreiten. Hieraus erklärt sich auch der gleiche Schmelzpunkt beider Verbindungen. Es ist nicht der wahre Schmelzpunkt, welcher vorliegt, sondern die Temperatur, bei welcher sie in trockener Form in einander übergehen.

Wenn man eine alkoholische Lösung der reinen  $\alpha$ -Verbindung mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, so bleibt die Lösung einige Zeit ganz klar, trübt sich dann, worauf allmählich das Chlorsilber herausfällt. Wird die  $\beta$ -Verbindung in derselben Weise behandelt, so geht die Umsetzung anscheinend beinahe ebenso schnell vor sich, als wenn Silbernitrat zu Kochsalzlösung gesetzt wird. In dieser Weise kann die geringste Menge  $\beta$ -Verbindung neben der  $\alpha$ -Form nachgewiesen werden.

Blomstrand meint, dass das Bromid und Jodid, welche nur in einer Form existiren, auch der  $\beta$ -Form angehören. Das dürfte aber nicht der Fall sein. Er stellte diese Verbindungen aus dem Sulfat dar. Directer und bequemer erhält man sie aus den Chloriden, wenn man dazu Lösungen von Bromkalium resp. Jodkalium zusetzt. Eine Umsetzung tritt dabei vollständig oder nahezu vollständig ein. Nach dem Umkrystallisiren fand ich den Schmelzpunkt beider Bromide bei  $124^{\circ}$ . Blomstrand giebt  $118^{\circ}$  an. In ihrer alkoholischen Lösung entstand mit Silbernitrat fast sofort eine schwache Trübung, welche sich dann allmählich verstärkte. Werden die beiden Bromide in der Kälte durch Chlorsilber in Chloride übergeführt, so erhält man in beiden Fällen beinahe reines  $\alpha$ -Chlorid, was leicht durch Silbernitrat in erwähnter Weise gezeigt werden kann. Das Bromid (und Jodid) gehört somit der  $\alpha$ -Reihe an. Diese Thatsachen stimmen auch mit den krystallographischen Untersuchungen von Weibull<sup>1)</sup> überein.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Krystallographie 1888, S. 116.

Sie sind nämlich isomorph mit dem  $\alpha$ -Chlorid. Man kann somit beliebig  $\alpha$ - in  $\beta$ -Form und umgekehrt verwandeln.

Die leichte Umwandlung der einen Form in die andere machte eine Moleculargewichtsbestimmung erwünscht, welche nach Raoult's Methode unter Benutzung von Eisessig als Lösungsmittel ausgeführt wurde. Die  $\alpha$ -Form gab dabei:

Gewicht des Lösungsmittels . . . . .	25.727 g
» der Substanz . . . . .	1.03415 »
Depression . . . . .	0.34°
Moleculargewicht 461, ber. 448.	

Die  $\beta$ -Form gab Zahlen, die allerdings zeigten, dass keine polymere Form vorlag. Sie müssen indessen durch neue Bestimmungen bestätigt werden.

Der bedeutende Unterschied in der Geschwindigkeit, womit die beiden Formen sich mit Silbernitrat umsetzen, machte eine Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens der beiden Formen erwünscht.

Die Bromide waren direct aus den Chloriden durch Zusatz von Bromkalium in alkoholischer Lösung erhalten und einmal aus Aldehydgemisch umkrystallisirt. Mein verehrter Freund, Prof. Arrhenius, hat gütigst die Untersuchungen vorgenommen und darüber Folgendes mitgetheilt:

Da die beiden Bromide auch bei geringen Zusätzen von Wasser zu einer alkoholischen Lösung ausfielen, so wurden der Vergleichbarkeit halber die Leitfähigkeiten von alkoholischen Lösungen bestimmt. Von den Chloriden wurden ausserdem durch Zusatz von gleich grossen Mengen Wasser 50procentige alkoholische Lösungen bereitet, welche auf ihre Leitfähigkeit untersucht wurden. Die Messungen wurden bei 18° C. nach Kohlrausch's Methode ausgeführt. Folgende Zahlen wurden gefunden:

$\alpha$ -Chlorid, 0.149 g in 50 ccm Alkohol (97 pCt.), gab gleich nach der Lösung das moleculare Leitvermögen  $98.8 \times 10^{-10}$ , nach 4 Tagen  $250 \times 10^{-10}$ . Dieselbe Lösung mit gleich viel Wasser verdünnt ergab  $\mu = 266 \times 10^{-10}$ .

$\beta$ -Chlorid, 0.1098 g in 50 ccm Alkohol gab  $\mu = 817 \times 10^{-10}$ , nach 4 Tagen  $\mu = 1630 \times 10^{-10}$ , mit gleich viel Wasser verdünnt  $\mu = 3480 \times 10^{-10}$ .

$\alpha$ -Bromid, 0.1233 g in 50 ccm Alkohol gab  $\mu = 200 \times 10^{-10}$ , nach 4 Tagen  $\mu = 703 \times 10^{-10}$ .

$\beta$ -Bromid gab die Ziffern  $\mu = 114 \times 10^{-10}$ , nach 4 Tagen  $397 \times 10^{-10}$ .

Eigenthümlich ist das für alle vier Salze beobachtete starke Ansteigen der Leitfähigkeit mit der Zeit, welches auf eine sehr langsam vor sich gehende Umlagerung nach der Auflösung deutet. Da

nun weiter die anfangs bei dem  $\alpha$ -Chlorid und bei den Bromiden beobachtete Leitfähigkeit nur einen geringen Bruchtheil von der (in den Ziffern abgezogenen) Leitfähigkeit des Lösungsmittels ( $2.49 \times 10^{-10}$ ) beträgt, so kann es sehr wohl als möglich, oder sogar als wahrscheinlich angesehen werden, dass diese Körper bei der Auflösung vollkommene Nichtleiter sind. Dasselbe gilt auch für das  $\alpha$ -Chlorid in 50procentiger alkoholischer Lösung, welche unmittelbar nach der Bereitung untersucht wurde.

Anders sind die Verhältnisse beim  $\beta$ -Chlorid, welches sich auch gleich nach der Bereitung als ein Leiter erweist. Am meisten bedeutungsvoll ist die Ziffer für 50procentige alkoholische Lösung. Obgleich das  $\beta$ -Chlorid bedeutend schlechter als die Alkalisalze leitet, ist dasselbe doch entschieden als ein Leiter zu bezeichnen.

Lässt man auf die  $\alpha$ -Form, welche der Theorie nach Aethylsulfid-Platochloräthylsulfinchlorür,  $(C_2H_5)_2S Pt Cl (C_2H_5)_2 S Cl$ , darstellt, in Chloroform gelöst, trocknes Ammoniakgas einwirken, so verschwindet die gelbe Farbe allmählich und das Ganze gesteht nach und nach zu einer Krystallmasse eines in Nadeln krystallisirenden Salzes. Wenn man das Gemisch nach dem Sättigen mit Ammoniakgas 12 Stunden sich selbst überlässt und es dann noch nach Ammoniak riecht, ist keine Substanz mehr in der Lösung. Das Chloroform wird nun abgesaugt und man lässt das schneeweiße Salz an der Luft liegen, bis das Chloroform verdunstet ist. Es ist nun genau nach der empirischen Formel  $Pt(NH_3)_3(C_2H_5)_2S Cl_2 + H_2O$  zusammengesetzt.

Analyse:		Berechnet	Gefunden:
Pt	195	45.88	46.00 pCt.
C <sub>4</sub>	48	11.30	11.25 "
H <sub>21</sub>	21	4.94	4.97 "
S	32	7.53	7.58 "
N <sub>3</sub>	42	9.88	9.80 "
Cl <sub>2</sub>	71	16.71	16.92 "

Das Salz verliert nicht sein Krystallwasser beim Stehen über Phosphorsäureanhydrid. In trockner Luft hält es sich völlig unverändert, in gewöhnlicher scheint allmählich eine Zersetzung einzutreten, wobei es nach Aethylsulfid riecht. Es löst sich sehr leicht in Wasser und kann daraus wieder durch Alkohol und nachherigen Zusatz von Aether gefällt werden. Wird es in Wasser gelöst mit Jodkalium versetzt, so geht es unter Entwicklung von Ammoniak und Aethylsulfid in Ammoniakplatinjodür über, und zwar bei niedriger sowohl wie bei höherer Temperatur. Mit concentrirter Salzsäure erwärmt, geht es vollständig in Ammoniakplatinchlorür über. Das Salz giebt mit Bromwasserstoffsäure allmählich auskrystallisirende, sternförmig verbundene, gelbliche, flache, zugespitzte Nadeln. Mit Kaliumplatinchlorür entstehen allmählich auskrystallisirende Nadeln, dann

grosse Blätter. Wird es in trockener Form auf  $108^{\circ}$  erhitzt, so verliert es etwa 27 pCt. seines Gewichtes. Der Rückstand besteht aus Ammoniakplatinchlorür und dem von Cleve dargestellten Platintriammoniakchlorür.

Wenn man nun Ammoniak auf das  $\beta$ -Chlorid, welches wahrscheinlich Aethylsulfidplatinchlorür,  $(C_4H_{10}S)_2PtCl_2$ , ist, in genau derselben Weise einwirken lässt, so sind die Erscheinungen wesentlich dieselben, nur verläuft die Reaction schneller. Das vom Chloroform abgesaugte und an der Luft getrocknete Salz hat auch dieselbe Zusammensetzung,  $PtC_4H_{10}S_3NH_3Cl_2 + H_2O$ , und kann im Aeusseren kaum von dem vorigen unterschieden werden.

Analyse:	Berechnet:	Gefunden:
Pt 195	45.88	45.59 pCt.
C <sub>4</sub> 48	11.30	11.58 »
H <sub>21</sub> 21	4.94	4.87 »
N <sub>3</sub> 42	9.88	9.81 »

Zu Jodkalium und zu Salzsäure verhält es sich genau in derselben Weise wie das schon erwähnte Salz. Dass es aber damit nicht identisch ist, geht zur Genüge aus folgenden Reactionen hervor. Mit Bromwasserstoffsäure giebt es allmählich hervortretende Körner, mit Kaliumplatinchlorür kleine Bündel von farrenkrautähnlichen Kryställchen. In trockener Form bei  $100^{\circ}$  im Vacuum erhitzt, verliert es etwa 25 pCt. seines Gewichtes. Im Rückstande befindet sich Ammoniakplatinchlorür und ein Platintriammoniakchlorür, welches isomer ist mit dem schon erwähnten, zuerst von Cleve dargestellten Salz. Ich werde demnächst diese zwei Platintriammoniakchlorüre, welche für die Theorie wichtig sind, ausführlich behandeln.

Wenn man  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Chlorür in alkoholischer Lösung mit Aethylsulfhydrat versetzt und das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, so bildet sich allmählich ein gelblicher, schleimiger Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur beim Erhitzen auf  $108^{\circ}$  etwa 5 pCt. Aethylsulfid verliert und in Platinmercaptid übergeht. Das Aethylsulfid geht somit grösstentheils weg, wenn das Chlor gegen Thioäthyl vertauscht wird. Lässt man dagegen Phenylsulfhydrat auf die Chloride unter den erwähnten Umständen reagiren, so wird die Lösung zuerst prachtvoll goldgelb. Allmählich bildet sich ein Niederschlag von mikroskopischen Nadeln. Die so gebildete Verbindung ist im Anfang in Alkohol löslich. Sie repräsentirt Aethylsulfidplatothiophenyl,  $C_4H_{10}SPt(SC_6H_5)_2$ . Sie kann aber nicht in trockene Form ohne Verlust von etwa 3 bis 4 pCt. Aethylsulfid gebracht werden, welches fortwährend aber langsam weggeht, bis nur etwa 8—9 pCt. zurückbleiben. Das Präparat wird

dabei theilweise in Alkohol unlöslich. Bei 108° geht alles Aethylsulfid weg und reines Platosothiophenyl bleibt zurück.

**Aethylsulfidplatothioäthylchlorür,  $(C_2H_5)_2SPtSC_2H_5Cl$ .**

Bei den oben genannten Versuchen werden beide Chloratome durch den Thioalkylcomplex ersetzt. Lässt man die Reaction in Chloroformlösung vor sich gehen, so wird nur das eine Chloratom ersetzt, aber das ist schon genügend, um das eine Molekül Aethylsulfid zum Entweichen zu veranlassen. Die Reaction verläuft ganz gleich bei beiden Formen, nur etwas schneller bei der  $\beta$ -Form. Sobald das Aethylsulfhydrat zugesetzt ist, fängt sich Chlorwasserstoff an zu entwickeln. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bei gewöhnlicher Temperatur bleibt als Rückstand ein syrupöser Körper, welcher allmählich fest wird. Man löst in Chloroform und setzt vorsichtig Alkohol zu, bis die Verbindung auskrystallisirt. In reiner Form bildet die Verbindung schöne gelbe Krystalle, welche in Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in kochendem Alkohol einigermaassen, in kaltem schwierig löslich sind. Aldehydalkohol ist ein zweckmässiges Krystallisationsmittel. Die Verbindung schmilzt bei 124°. Geschmolzen hält sie sich lange Zeit in flüssiger Form.

Analyse:		Berechnet:	Gefunden:
Pt	195	51.12	50.86.
C <sub>8</sub>	72	18.87	18.54.
H <sub>16</sub>	15	3.93	4.12.
S <sub>2</sub>	64	16.77	16.33.
Cl	35.5	9.31	9.38.

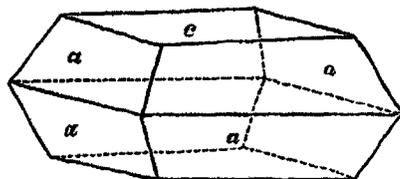
Wenn man die Verbindung in Aethylsulfid löst und mit grossen Mengen warmen Wassers schüttelt, so kann man sie in Lösung bringen. Wird diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so krystallisirt dieselbe Verbindung wieder aus. Durch Zusatz von Brom resp. Jodkalium zur alkoholischen Lösung erhält man das Bromid und das Jodid in schönen Krystallen, welche aber noch nicht näher untersucht sind.

Wenn man zu der in Chloroform gelösten Verbindung die berechnete Menge Brom mit Chloroform verdünnt zusetzt, so fällt das Aethylsulfidbromoplatothioäthylchlorid,  $C_4H_{10}SBr_2PtSC_2H_5Cl$ , als ein in Chloroform fast unlösliches rothes Krystallpulver aus.

Analyse: Ber. Procente: Pt	36.01.
Gef. » »	36.22.

Man erhält dasselbe Aethylsulfidplatothioäthylchlorür, wenn man von der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form ausgeht. Um hierüber sicher zu sein, habe ich Hrn. A. Hamburg veranlasst, krystallographische Untersuchungen anzuführen.

Er hat gütigst darüber Folgendes mitgeteilt:



Strohgelbe Krystalle.

Krystallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 0.901 : 1 : 1.352$ .

Beobachtete Ebenen (Fig. 1)  $c = (001)$  OP und  $0 = (111)$  P.

	Gemessen	Berechnet
$(111) : (001)$	$63^\circ 40'$	$63^\circ 40\frac{1}{2}'$
$(\bar{1}\bar{1}) : (111)$	$74^\circ 1'$	$73^\circ 43'$
$(\bar{1}\bar{1}) : (111)$	$83^\circ 48\frac{1}{2}'$	$83^\circ 31'$

Wie oben gesagt, enthält das Reactionsproduct zwischen Aethylsulfid und Kaliumplatinchlorür (Blomstrand's  $\alpha$ -Chlorid) viel von der  $\beta$ -Verbindung. Die Ursache davon wird klar, wenn zu einer Lösung von Platintetraäthylsulfidchlorür Kaliumplatinchlorür zugesetzt wird. Es fällt dann sogleich ein pflasterähnlicher Körper nieder, welcher allmählich erhärtet und aus beiden Formen zu etwa gleichen Theilen besteht.

Durch Erhitzen des Sulfinchlorids mit Kaliumplatinchlorürlösung erhielt Blomstrand ein unlösliches gelbes Pulver, welches als Doppelsalz zwischen  $\beta$ -Form und Platinchlorür aufgefasst wurde. Da nach meiner Auffassung ein solches Doppelsalz kaum existiren kann, habe ich die Sache näher untersucht. Ich habe die Verbindung aus beiden Formen durch längeres Digeriren mit der berechneten Menge Kaliumplatinchlorür in wässriger Lösung bei höchstens  $30^\circ$  dargestellt. Wird das trockene Reactionsproduct mit Chloroform übergossen und der Einwirkung von Aethylsulfhydrat unterworfen, so geht es allmählich unter Entwicklung von Chlorwasserstoff in Lösung und diese Lösung enthält nun das oben erwähnte Aethylsulfidplatothioäthylchlorür. Diese Reaction kann am besten in der Weise gedeutet werden, dass die vorliegende Substanz Aethylsulfidplatochlorür,  $C_4H_{10}SPtCl_2$ , wäre. Die nur allmähliche Entstehung derselben spricht auch nicht für das Vorhandensein eines Doppelsalzes.

Wird das Aethylsulfidplatothioäthylchlorür in Chloroform gelöst und darauf trockenes Ammoniakgas eingeleitet, so bildet sich allmählich ein in Chloroform unlösliches Salz. Wenn die Reaction zu Ende ist, wird das Chloroform abgesaugt und das im Salze Rückständige an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Das

Salz ist Ammoniakplatothioäthylaminchlorür,  $\text{NH}_3\text{Pt} \begin{matrix} \text{NH}_3\text{Cl} \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , in unreiner Form. Zur Reinigung wird es in wenig Wasser gelöst, filtrirt, mit Alkohol versetzt, darauf fractionirt und mit Aether gefällt. Die ersten rein weissen Fractionen sind das reine Salz, welches, in dieser Weise erhalten, in kleinen sternförmig angeordneten Nadeln krystallisirt.

Analyse.		Berechnet:	Gefunden:
Pt	195	59.91	59.89 pCt.
S	32	9.83	9.79 »
N <sub>2</sub>	28	8.60	8.52 »

In trockenem Zustande verliert das Salz bei 108° nicht an Gewicht. Es ist in Wasser äusserst leicht löslich. Beim Stehen oder nur gelinden Erwärmen trübt sich die Lösung, es bilden sich amorphe Substanzen, welche sich nicht mehr in Wasser lösen. Versetzt man die Lösung des Salzes mit Jodkalium, so krystallisirt in kurzer Zeit das gebildete Jodid in langen, besenförmig geordneten Nadeln von schöner, weisser Farbe; wird nun gekocht, so schlägt die Farbe in Gelb um, unter Entwicklung von Ammoniak. Wird die Lösung des Salzes mit Kaliumplatinchlorür versetzt, so krystallisirt sogleich eine dem Magnus'schen Salz analoge Verbindung in gelblichen Krystallkörnern aus, welche Ammoniakplatothioäthylaminplatinchlorür,  $(\text{NH}_3\text{PtSC}_2\text{H}_5)_2\text{PtCl}_4$ , ist.

Analyse.		Berechnet:	Gefunden:
Pt <sub>3</sub>	585	63.80	63.68 pCt.
Cl <sub>4</sub>	142	15.49	15.21 »

Das Ammoniakplatothioäthylaminchlorür verhält sich somit genau wie Ammoniakplatinaminchlorür, nur dass es einbasisch ist. Nun kann man das Ammoniakplatothioäthylaminchlorür auch direct aus Peyrone's Chlorid durch Substitution eines Chloratoms gegen Thioäthyl erhalten. Es ist somit deutlich, dass dieser letzten Verbindung entweder die Formel  $\text{NH}_3\text{PtCl}(\text{NH}_3\text{Cl})$  zukommt oder dass bei dieser Reaction eine Umlagerung stattfindet.

Das Ammoniakplatothioäthylaminchlorür hat hier in theoretischer Beziehung sehr interessante Derivate gegeben. Ich hoffe daher auf dieses Salz zurückzukommen.

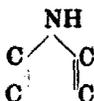
## 306. W. Marckwald: Ueber das Inden und die Constitution der Ringsynthese.

(Eingegangen am 21. Juni.)

[Aus dem II. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

Die kürzlich erschienene Mittheilung von M. Dennstedt und C. Ahrens<sup>1)</sup>: »Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Inden und Cumaron« veranlasst mich über die Ergebnisse einiger Versuche zu berichten, die geeignet sind, meine früheren Ausführungen über die Constitution der Ringsysteme<sup>2)</sup> zu bekräftigen.

Bamberger hat die Annahme von sechs centrischen Bindungen in den fünfgliedrigen Ringsystemen vornehmlich durch die Thatsache begründet, dass das Pyrrol und Indol kaum basischen Charakter zeigen, während die Hydrirungsproducte des Pyrrols starke Basen sind. Demgegenüber habe ich geltend gemacht, dass auch andere Verbindungen, wie z. B. das Diphenylamin, welche die Atom-



enthalten, sehr schwach basischer Natur sind. Die Ursache dieser Erscheinung habe ich in dem negativen Charakter der beiden doppelgebundenen Kohlenstoffatoppaare gesucht, die mit der Imidgruppe verbunden sind. Dass einerseits die Aethylenbindung acidificirend auf damit verbundene Gruppen wirkt, ergibt sich aus dem beträchtlich grösseren Leitvermögen der ungesättigten Säuren gegenüber den gesättigten; dass andererseits eine mit negativen Gruppen verbundene Imidgruppe ihren basischen Charakter völlig einbüßen kann, zeigt das Beispiel des Succinimids und Phtalimids.

Die völlig analoge Constitution des Indens und Indols

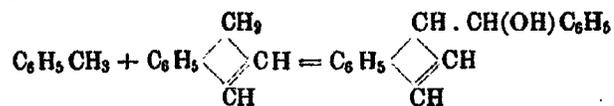


liess mich nun hoffen, dass auch in der ersteren Verbindung die Methylengruppe, die sich an der Stelle der Imidogruppe des Indols befindet, den specifischen Charakter acidificirter Methylgruppen zeigen würde. Dabei war nicht zu erwarten, dass die Wasserstoffatome dieser Gruppe sich in demselben Maasse beweglich erweisen würden, wie etwa im Acetessigester oder in den  $\beta$ -Diketonen, wohl aber konnte man

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1331.<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 274, 331, 279, 1; diese Berichte 28, 652.

eine Reactionsfähigkeit vermuthen, die derjenigen der mit den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen der Säuren verbundenen Wasserstoffatome mindestens gleich käme. Der Versuch hat diese Schlussfolgerung aufs Vollkommenste bestätigt. Versuche, das Inden mit Natriumalkoholat und Halogenalkylen zu alkylirten Indenen umzusetzen, hatten keinen Erfolg, dagegen condensirt sich das Inden mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumäthylat in der Kälte leicht und glatt. Ebenso scheint mit Amylnitrit und dem gleichen Condensationsmittel Umsetzung zu einer Isonitrosoverbindung stattzufinden.

Die Reaction zwischen Inden und Benzaldehyd verläuft im Sinne der Formel



Durch dieses für einen Kohlenwasserstoff ganz eigenartige Verhalten des Indens, welches lediglich auf Grund der gedachten theoretischen Erwägungen vorausgesehen wurde, ist dargethan, dass die Methylengruppe in dieser Verbindung in ganz ähnlicher Weise acidificirt ist, wie die Imidgruppe im Indol und Pyrrol. Dass das Hydrinden, wie zu erwarten war, zu einer ähnlichen Condensation nicht befähigt ist, wurde durch den Versuch bestätigt.

Die vorstehend beschriebenen Beobachtungen berechtigen noch mehr wie die Analogie im Verhalten von Inden und Cumaron, auf die schon früher hingewiesen wurde, und die durch die oben angeführten, neuen Untersuchungen von Dennstedt und Ahrens wiederum bestätigt worden ist, zu der Forderung, dass das Inden mit den übrigen einen fünfgliedrigen Ring enthaltenden Verbindungen analog zu formuliren ist. Wenn also Bamberger die centrische Formulirung überhaupt aufrecht erhalten will, wozu er sich freilich wohl nur nach einer gründlichen Widerlegung der seit längerer Zeit von mir dagegen erhobenen Einwendungen für berechtigt halten dürfte, so wird er das Inden unter Annahme sechswerthigen Kohlenstoffs



formuliren müssen.

In ihrer oben citirten Mittheilung haben nun Dennstedt und Ahrens die Constitutionsformel des Indens, welche von Krämer und Spilker<sup>1)</sup> aufgestellt worden ist, angezweifelt, und wegen ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3276.

wisser von ihnen beobachteter Analogien zwischen Inden und Cumaron einerseits und Styrol andererseits die Möglichkeit der folgenden Formulierung für die erstgenannten Verbindungen in Betracht gezogen:



Die Ausführungen der genannten Autoren lassen zunächst eine Auseinandersetzung darüber vermissen, in wie fern die Aehnlichkeit des Indens und Cumarons mit dem Styrol in diesen Formeln soher zum Ausdruck kommt wie in den älteren Formeln:



Ferner aber kann für das Methylinden nach den Unter-

suchungen von Roser<sup>1)</sup> nur die Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} CCH_3 \\ \diagdown \\ CH \\ \diagup \\ CH_2 \end{matrix}$  in Betracht

kommen. Das Methylinden zeigt aber die charakteristischen Eigenschaften des Indens so ausgesprochen, dass an eine principiell verschiedene Formulierung dieser Verbindungen nicht gedacht werden kann. Ich habe mich mit einer kleinen Quantität des Methylindens durch den Versuch überzeugt, dass auch dieser Kohlenwasserstoff sich mit Benzaldehyd in der Kälte condensirt, obwohl das Reactionsproduct nicht krystallisirt erhalten wurde. Auch mit salpetriger Säure dürfte das Methylinden ähnlich wie das Inden reagiren<sup>2)</sup>, ein Versuch, dessen Ausführung ich unterlassen habe, um Eingriffe in das Arbeitsgebiet der oben genannten Autoren zu vermeiden.

#### Condensation mit Benzaldehyd.

Für die vorliegende Untersuchung wurde mir eine kleine Quantität reines Inden und Cumaron und eine grössere Menge rohes Inden von den Entdeckern des Indens, Herren Dr. Kraemer und Dr. Spilker, gütigst überlassen, wofür ich diesen Herren auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen nicht verfehlen will. Wird Inden mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd vermischt und auf 4 g der Mischung etwa 1 ccm einer 20procentigen Natriumalkoholatlösung zugegeben, so tritt lebhaftere Erwärmung ein. Nach mehrstündigem Stehen beginnt die zähflüssige Mischung zu einem Brei gelber Kryställchen zu erstarren. Am folgenden Tage wird der Krystallbrei mit

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 247, 157.

<sup>2)</sup> Vergl. Wallach, diese Berichte 24, 1578.

Alkohol verrieben und abgeseugt. Der Rückstand wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt und so in gelben, bei 135° schmelzenden Krystallen erhalten, die in heissem Alkohol, Benzol, Eisessig leicht, in den kalten Lösungsmitteln sowie in Aether schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}O$ .

Procente: C 86.3, H 6.3.

Gef. » » 86.3, » 6.2.

Die Bildungsgleichung und Constitution der Verbindung ist bereits oben erörtert worden. Darnach ist sie als Oxybenzylinden zu bezeichnen. Die Alkoholnatur wurde durch Darstellung des Essigesters bestätigt. Zu dem Zweck wird der Körper mit überschüssigem Acetylchlorid erwärmt, wobei er schnell in Lösung geht, während Salzsäuregas entweicht. Der gebildete Ester scheidet sich auf Zusatz von Eisessig oder Ligroin zur Lösung in gelben Kryställchen aus. Dieselben werden zur völligen Reinigung aus Ligroin oder Eisessig umkrystallisirt und so in grossen, wohl ausgebildeten, orangegelben Säulen erhalten, die bei 110—111° schmelzen und sich in Alkohol, Benzol, Aether, sowie in heissem Ligroin und Eisessig leicht, in den beiden letzten Lösungsmitteln in der Kälte schwer lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}O_2$ .

Procente: C 81.8, H 6.1.

Gef. » » 81.6, » 6.1.

Wird Methylinden in der analogen Weise, wie beim Inden geschehen, mit Benzaldehyd und Natriumalkoholat behandelt, so tritt gleichfalls Condensation ein. Das Reactionsproduct krystallisirt zwar nicht, als aber ein Strom von Wasserdampf hindurchgetrieben wurde, gingen nur geringe Mengen der unveränderten Ausgangsmaterialien über, während die Hauptmasse als gelbes, in der Kälte dickflüssiges Oel zurückblieb, das bis jetzt nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

#### Einwirkung von Amylnitrit auf Inden.

Bekanntlich wirkt Amylnitrit bei Gegenwart von Natriumalkoholat auf  $\beta$ -Diketone und ähnliche Verbindungen unter Bildung von Isosnitrosoverbindungen ein. Wird Inden mit äquimolecularen Mengen Amylnitrit und Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung unter Kühlung zusammengebracht und 24 Stunden stehen gelassen, so

scheint eine analoge Reaction unter Bildung des Oxims  $C_8H_4$   $\begin{matrix} \text{C:NOH} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH} \end{matrix}$

stattzufinden. Versetzt man die Lösung mit Wasser und schüttelt zur Entfernung des in der wässrig-alkalischen Lösung unlöslichen Antheils wiederholt mit Aether aus, so wird aus der wässrigen Lösung durch verdünnte Säuren ein rothgelbes Oel gefällt, welches voraussichtlich

das erwartete Oxim darstellt. Es ist in Alkalien leicht löslich, bildet ein äusserst zersetzliches Silbersalz und ist stickstoffhaltig. Versuche, es zu reinigen, waren erfolglos; ebensowenig gelang es, durch Mineralsäuren die Verbindung in Hydroxylamin und das entsprechende Keton zu spalten, da starke Säuren ähnlich wie auf das Inden selbst auch auf diese Verbindung verharzend wirken.

Ganz analog wie das Inden verhält sich Methylinden gegen Amylnitrit. Dagegen ist Hydrinden weder zur Condensation mit Benzaldehyd, noch zur Reaction mit Amylnitrit befähigt. Zum Schluss sei noch erwähnt, dass Cumaron, wie es seine Zusammensetzung nicht anders erwarten liess, die hier beschriebenen Reactionen des Indens nicht theilt. Man kann daher zur Gewinnung der Condensationsproducte mit gleich gutem Erfolge ein durch Cumaron stark verunreinigtes Rohinden verwenden.

Berlin, im Juni 1895.

### 307. J. B. Cohen und R. Ormandy: Amalgamirtes Aluminium als Reductionsmittel.

(Eingegangen am 17. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Im letzten Heft dieser Berichte, S. 1323, ist eine Abhandlung der Herren H. Wislicenus und L. Kaufmann über »amalgamirtes Aluminium mit Wasser als neutrales Reductionsmittel« erschienen.

Die Anwendung von Aluminiumamalgam für diesen Zweck ist schon von uns in einer Abhandlung beschrieben worden, welche im Jahre 1889 der Versammlung der British Association vorgelegt wurde und welche den Titel führte: »Metallisches Aluminium als chemisches Reagens«. Diese Mittheilung wurde in dem Bericht für das genannte Jahr, S. 550, abgedruckt.

Wir lassen einen Auszug aus dieser Abhandlung folgen:

»Wenn man Quecksilber mit dem Metall (Aluminium) kocht, so tritt keine Reaction ein; dagegen wird durch Einbringen des Metalls in die Lösung eines Quecksilbersalzes eine sehr rasche Oberflächenwirkung hervorgerufen. In wenigen Sekunden bedeckt sich die Oberfläche des Metalls mit einer anhaftenden Schicht metallischen Quecksilbers und dieses amalgamirte Aluminium bildet ein elektrolytisches Paar, welches Wasser bei gewöhnlicher Temperatur rasch zersetzt.«

Nach Besprechung der Eigenschaften des Amalgams, seines hygroskopischen Charakters, seiner Anwendung zur Darstellung reinen Wasserstoffs und zur Bestimmung von Nitraten und Nitriten bei der Wasseranalyse (die letztere Methode wurde ausführlich in den Trans-

actions of the Journal of the Chemical Society 1890, S. 811, beschrieben) fahren wir folgendermaassen fort:

»Die Reduction organischer Körper. Das Amalgam lässt sich als energisches Reductionsmittel für organische Substanzen verwenden. Es reducirt Nitrobenzol mit grosser Heftigkeit zu Anilin. Es verwandelt Säurechloride (fette und aromatische) in Oele, welche einen süssen Geruch und hohe Siedepunkte besitzen. Diese sind noch nicht eingehend studirt worden.«

Gewisse Umstände verhinderten uns, diesen Gegenstand sofort weiter zu verfolgen, im letzten Jahre wurde jedoch das Studium der Einwirkung des Aluminiumamalgams auf organische Substanzen von dem Einen von uns wieder aufgenommen mit der Absicht, die früheren Versuche weiter auszudehnen und neue Reactionen des Amalgams aufzufinden. Eine kurze Abhandlung über diesen Gegenstand befindet sich augenblicklich in den Händen der Secretäre der Londoner chemischen Gesellschaft.

Nach Rechtfertigung unseres Prioritätsanspruches werden wir uns gern mit den Autoren der oben angeführten Abhandlung in Betreff der weiteren Untersuchung über diesen Gegenstand in Verbindung setzen.

The Yorkshire College, Leeds, 14. Juni 1895.

#### 808. L. Balbiano: Ueber die Oxydationsproducte der Camphersäure.

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

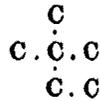
In einer der Deutschen chemischen Gesellschaft im Juli 1894 mitgetheilten Notiz<sup>1)</sup> wies ich auf zwei neue Säuren hin, welche durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf die durch directe Oxydation der Camphersäure mittels übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung erhaltene Säure  $C_8H_{12}O_5$  entstehen.

Obwohl die Untersuchung dieser Säuren noch nicht zum Abschluss gelangt ist, halte ich es für angemessen, die bereits gewonnenen Resultate in Kürze zu veröffentlichen, da inzwischen zwei von W. H. Bentley und Burrows<sup>2)</sup> unter der Leitung von Dr. Perkin ausgeführte Arbeiten erschienen sind über gesättigte, sieben Kohlenstoffatome enthaltende Fettsäuren zum Zweck der Vergleichung derselben mit den durch Schmelzen der Camphersäure mit Kali erhaltenen Fettsäuren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2133.

<sup>2)</sup> Journ. of the Chem. Soc. 1895, 266—509.

Die zweibasische Säure,  $C_8H_{14}O_4$ , geht, durch Chrommischung oxydirt, grösstentheils in asymmetrische Dimethylbernsteinsäure über, wie durch Analyse der freien Säure, des Calciumsalzes und durch Bestimmung des Schmelzpunktes und der Krystallform bewiesen wurde. Die Entstehung dieser substituirten Bernsteinsäure zeigt, dass sechs der acht Kohlenstoffatome untereinander in folgender Weise verkettet auftreten:

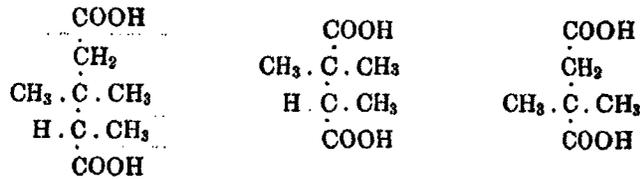


und dass demzufolge die Säure  $C_8H_{14}O_4$ , entweder ein stereochemisches Isomeres der Dimethyläthylbernsteinsäure oder eine Trimethylglutarsäure oder auch eine  $\alpha\alpha$ -Dimethyladipinsäure ist.

Die erste Annahme ist zu verwerfen, da es mir in keiner Weise weder durch Erhitzen der Säure mit concentrirtem Chlorwasserstoff in geschlossener Röhre auf  $180^\circ$ , noch durch Hydratation der durch Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid erhaltenen Anhydride gelungen ist, sie in die bekannte, bei  $139^\circ$  schmelzende Dimethyläthylbernsteinsäure zu verwandeln.

Die leichte und quantitative Entstehung der Anhydride (in sich durchdringenden Lamellen krystallisirend und bei  $80-81^\circ$  schmelzend) durch Acetylchlorid schliesst desgleichen die Annahme aus, dass es sich um eine substituirte Adipinsäure handle, spricht dagegen zu Gunsten der Annahme einer substituirten Glutarsäure.

Wird ferner berücksichtigt, dass sie Dimethylbernsteinsäure liefert und dass in den Oxydationsproducten des Camphers und der Camphersäure kleine Mengen von Trimethylbernsteinsäure vorkommen, so halte ich den Schluss für berechtigt, dass aller Wahrscheinlichkeit nach die Säure  $C_8H_{14}O_4$  die  $\alpha\beta$ -Trimethylglutarsäure ist.



Herr Montemartini hat jetzt im hiesigen Institut Versuche an- gestellt, um eine  $\beta$ -Chlorisovaleriansäure durch directe Chlorirung zu erhalten; seine Resultate werden möglicherweise durch Synthese die aus der Analyse gezogenen Schlüsse bestätigen.

Die Säure  $C_8H_{12}O_4$ , welche sich gleichzeitig bei der Reduction durch Jodwasserstoff aus der Säure  $C_8H_{14}O_4$  bildet, ist eine ein- basische Lactonsäure. Sie liefert ein Silbersalz, welches in kleinen,

weisen, im Wasser löslichen Lamellen krystallisirt und dessen Analyse der Formel  $C_8H_{11}O_4Ag$  entspricht.

Das Baryumsalz,  $(C_8H_{11}O_4)_2Ba \cdot 4H_2O$ , krystallisirt in feinen Nadeln, welche amiantartig gruppirt sind und in kaltem Wasser sich kaum lösen.

Durch Sieden mit einem Ueberschuss von Kali wurde die entsprechende Oxysäure erhalten und davon das Silbersalz,  $C_8H_{13}O_5Ag$ , analysirt, welches einen weissen, krystallinischen, in kaltem Wasser beinahe unlöslichen Niederschlag bildet. Durch Behandlung mit heissem Wasser färbt er sich braun durch Freiwerden von Silber.

Die Lactonsäure, mit Schwefelsäure erhitzt, liefert das entsprechende Lacton, während sich Kohlensäure abspaltet, bis jetzt habe ich aber noch nicht die Concentrationsverhältnisse der Schwefelsäure feststellen können, welche eine befriedigende Ausbeute an Lacton ergeben; die Reduction des letzteren durch Jodwasserstoff wird mich zu einer gesättigten, sieben Kohlenstoffatome enthaltenden, mit den von den oben genannten englischen Chemikern erhaltenen Säuren isomeren Fettsäure führen.

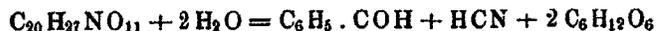
Rom. Pharmaceutisch-chemisches Institut der Universität.

### 309. Emil Fischer: Ueber ein neues dem Amygdalin ähnliches Glucosid.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung vom Verf.)

Das Amygdalin, welches bekanntlich durch Emulsin im Sinne der Gleichung



gespalten wird, ist schon vor 25 Jahren von Hrn. Hugo Schiff<sup>1)</sup> mit dem Hinweis auf die Verwandlung in Mandelsäure und Amygdalinsäure als eine Verbindung des Benzaldehydcyanhydrins mit einem

Disaccharid von der Formel  $C_6H_5 \cdot CH \cdot CN$  betrachtet worden.  
 $O \cdot C_{12}H_{21}O_{10}$

Ueber die Natur des Disaccharids hat sich Schiff nicht weiter geäußert und die von ihm entwickelte ausführliche Structurformel

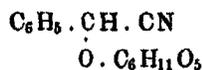
des Amygdalins,  $C_6H_5 \cdot CH \cdot CN$   
 $O \cdot C_6H_7O(OH)_3 \cdot O \cdot C_6H_7(OH)_3O$ , ist gerade in Bezug auf den Zuckerrest zweifellos unrichtig. Denn das

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 154, 337.

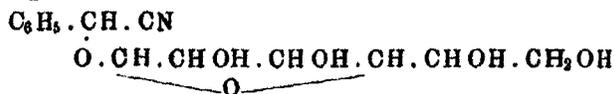
Glucosid enthält, wie sein Verhalten gegen Fehling'sche Lösung und Phenylhydrazin beweist, jedenfalls keine freie Aldehydgruppe.

Nach meiner Ansicht ist das Amygdalin ein Derivat der Maltose oder einer ganz ähnlich construirten Diglucose.

Diese Auffassung stützt sich auf die Beobachtung, dass mit Hilfe der Hefenenzyme, welche bekanntlich die Maltose in Traubenzucker verwandeln, auch aus dem Amygdalin die Hälfte des Zuckers als Glucose abgelöst werden kann, ohne dass die stickstoffhaltige Gruppe des Moleküls angegriffen wird. Dadurch entsteht dann ein neues Glucosid, welches dem Amygdalin ausserordentlich ähnlich ist, aber die einfachere Formel



oder aufgelöst



hat. Ich nenne dasselbe nach seiner Zusammensetzung Mandelnitrilglucosid (für die internationale Sprache Amygdonitrilglucosid). Dasselbe unterscheidet sich durch die physikalischen Eigenschaften sehr deutlich von dem Amygdalin, ist ihm aber in chemischer Beziehung zum Verwechseln ähnlich, insbesondere wird es von Emulsin ebenso leicht angegriffen und liefert dieselben Spaltungsproducte, nur in anderem Mengenverhältniss.

#### Mandelnitrilglucosid.

Dass der wässrige Auszug der Bierhefe aus dem Amygdalin Traubenzucker ablöst, ohne Bittermandelöl zu erzeugen, habe ich schon früher kurz erwähnt<sup>1)</sup>. Um diesen Vorgang zur Darstellung des neuen Glucosids zu verwerthen, wurden 10 g feingepulvertes Amygdalin mit 90 ccm einer Lösung übergossen, welche aus 1 Theil gut gewaschener und an der Luft völlig getrockneter Brauereihefe (Frohbergtypus) durch 20 stündige Auslaugung mit 20 Theilen Wasser bei 35° bereitet war. Um die secundäre Wirkung von gährungserregenden Organismen zu verhindern, wurde noch 0,8 g Toluol<sup>2)</sup> zugefügt. Beim Aufbewahren der Mischung im Brutofen bei 35° und öfteren Umschütteln erfolgte bald die Lösung des Amygdalins. Als nach siebentägigem Stehen die Menge des reducirenden Zuckers 35 pCt. des angewandten Glucosids betrug, und somit der für 1 Mol. Hexose berechneten Quantität entsprach, wurde die Flüssigkeit, welche kaum

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2989.

<sup>2)</sup> Das Toluol hat sich mir als Sterilisator für Enzymlösungen am besten bewährt.

nach Bittermandelöl roch, mit dem doppelten Volumen Alkohol vermischt, durch Erwärmen mit Thierkohle auf 50° geklärt und filtrirt. Wenn durch diese Operation der grösste Theil der Proteinstoffe gefällt ist, kann die Lösung ohne allzu starkes Schäumen unter vermindertem Druck bei 50° eingedampft werden. Der zurückbleibende dünne Syrup wurde mit der zehnfachen Menge heissen Essigäthers tüchtig durchgeschüttelt, wobei der gebildete Traubenzucker und andere Stoffe zurückblieben. Die filtrirte Lösung wurde verdampft und der Rückstand in der gleichen Weise mit warmem Essigäther ausgelaut. Diese Operation muss noch 1—2 Mal wiederholt werden, bis der Rückstand in viel Essigäther klar löslich ist. Der jetzt beim Verdampfen bleibende Syrup erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Die Ausbeute betrug 32 pCt. des angewandten Amygdalina. Zur Reinigung wurde das Product in 10 Theilen heissem Essigäther gelöst. Beim Erkalten schied sich die Verbindung in sehr feinen, langen Nadeln ab. Die Ausbeute an diesem, schon fast reinen Product betrug 16 pCt. des angewandten Amygdalins. In Wirklichkeit ist die Menge des neuen Körpers jedenfalls viel grösser, da seine Isolirung erhebliche Verluste mit sich bringt. Für die Analyse wurde das Mandelnitrilglucosid nochmals aus Essigäther umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{17}O_6N$ .

Procente: C 56.95, H 5.8, N 4.75.

Gef. » » 56.7, » 6.0, » 4.7.

Das reine Glucosid, welches man in kleiner Menge am raschesten durch Umkrystallisiren aus sehr viel heissem Chloroform gewinnt, bildet feine farblose Nadeln. Der Schmelzpunkt ist, wie so häufig bei den Verbindungen der Zuckergruppe, nicht ganz constant. Schon gegen 140° beginnt die Substanz wenig zusammenzubacken und schmilzt dann zwischen 147 und 149° vollständig. Geringe Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt aber stark herunter.

Optische Bestimmung: Eine wässrige Lösung von 8.25 pCt. Gehalt und dem specifischen Gewicht 1.018 drehte bei 20° im Eindecimeter-Rohr 2.26° nach links. Daraus berechnet sich die specifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} = -26.9.$$

Eine andere Lösung von 9.50 pCt. und spec. Gew. 1.024 drehte im Zweidecimeterrohr 5.21° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = -26.8.$$

Das Mandelnitrilglucosid schmeckt bitter und zwar stärker als Amygdalin. Es ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht löslich und kann dadurch ohne Mühe von dem Amygdalin unterschieden werden. In 20 Theilen heissem Essigäther ist es noch ziemlich

rasch löslich; von warmem Chloroform verlangt es dagegen ungefähr 2000 Theile. Die Fehling'sche Lösung verändert es auch in der Wärme garnicht. Beim Kochen mit Alkali entwickelt es sofort Ammoniak und liefert dabei wahrscheinlich ein Product, welches der Amygdalinsäure entspricht.

Von 5procentiger Salzsäure wird es beim Erwärmen auf dem Wasserbade ziemlich rasch angegriffen und liefert dabei Traubenzucker. Viel charakteristischer ist aber die Spaltung durch Emulsin.

Ein Theil Glucosid wurde in 10 Theilen Wasser gelöst und mit 0.2 Theilen Emulsin versetzt. Sofort machte sich der Geruch nach Bittermandelöl bemerkbar. Nach 24 Stunden wurde in einem Theil der Flüssigkeit nach dem Wegkochen des Bittermandelöls und der Blausäure die Menge der Glucose mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Dieselbe betrug mehr als 90 pCt. der Theorie. Der Zucker wurde ausserdem noch durch das Glucosazon als Traubenzucker identificirt.

Da das Amygdalin im Pflanzenreich ziemlich verbreitet ist, so wird man voraussichtlich hier auch dem Mandelnitrilglucosid begegnen. Ich werde selbst versuchen, dasselbe aus den offenbar unreinen Präparaten zu isoliren, welche unter der Bezeichnung amorphes Amygdalin oder Laurocerasin<sup>1)</sup> beschrieben worden sind.

Bei diesen Versuchen bin ich von den Herren Dr. P. Rebländer und Dr. G. Pinkus unterstützt worden, wofür ich denselben besten Dank sage.

310. G. Panajotow: Ueber *o-p*-Dimethylchinophtalon und *o-p*-Dimethylchinaldinsäure.

(Eingegangen am 24. Juni.)

Die Darstellung des *o-p*-Dimethylchinophtalons nach der Reimer-Jakobsen'scher Reaction<sup>2)</sup> wurde nach der von Geigy und Königs für die Darstellung des Phtalons des Py-3-phenylchinaldins<sup>3)</sup> angegebenen Methode ausgeführt.

10 g *o-p*-Dimethylchinaldin<sup>4)</sup> werden mit 10 g Phtalsäureanhydrid und 3 g Chlorzink in einem Rundkolben im Paraffinbad auf 140 bis 150° C. 3—4 Stunden lang erhitzt, bis die Masse bei dieser Temperatur sehr zäh wird. Die erhaltene Masse wird dann auf dem Wasserbade mit reiner, concentrirter Schwefelsäure bis zur vollständigen

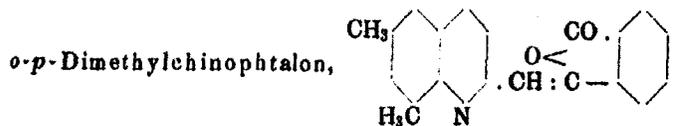
<sup>1)</sup> Lehmann, Neues Repertorium für Pharmacie 23, 449.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 1087.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 2428.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 20, 32.

Lösung erwärmt. Die erhaltene Lösung wird langsam auf kaltes Wasser gegossen, wobei das gebildete Phtalon in gelben Flocken ausfällt. Nach Abfiltriren des Phtalons wird dann mit verdünnter Soda-lösung gekocht, um das unveränderte Phtalsäureanhydrid zu entfernen. Die Ausbeute beträgt 10 g.



krystallisirt aus heissem Eisessig in gelben, schönen Nadeln. Es schmilzt bei 282°, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether nicht, jedoch leicht in heissem Eisessig. Die Analyse des aus Eisessig umkrystallisirten Phtalons ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{15}NO_2$ .

Procente: C 79.73, H 4.98, N 4.68.

Gef. » » 79.60, » 5.15, » 4.85.

Die Sulfonsäure,  $C_{20}H_{14}NO_2SO_3H$ , wird erhalten durch zwei-stündiges Erhitzen von 4 Theilen Phtalon mit 30 Theilen rauchender Schwefelsäure auf 130—140° C. Die erhaltene saure Lösung wird dann in 250 ccm kaltes Wasser gegossen und mit überschüssigem Bleicarbonat neutralisirt, erhitzt und heiss filtrirt. Aus dem Filtrat wird das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt und abfiltrirt. Das Filtrat wird fast bis zur Trockne abgedampft und dann in Alkohol gelöst, aus welcher Lösung mit Aether die freie Sulfonsäure in gelben Flocken ausfällt. Sie stellt einen braungelben, amorphen Körper dar, welcher in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe löslich, in Aether aber unlöslich ist. Die Lösung färbt direct Seide und Wolle sehr schön goldgelb.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{14}O_2NSO_3H$ .

Procente: S 8.39,

Gef. » » 8.24.

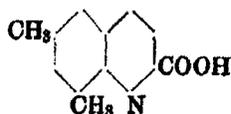
Nitro-*o-p*-dimethylchinophtalon,  $C_{20}H_{14}O_2NNO_2$ .

4 g des Phtalons werden in 40 g rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung gelöst. Hiernach giesst man die saure Lösung in kaltes Wasser. Der dabei entstandene Niederschlag wird abfiltrirt und in heissem Alkohol gelöst, wieder abfiltrirt und das Filtrat mit Wasser verdünnt; es bildet sich dabei eine Emulsion, aus welcher nach Zugiessen von 2—3 Tropfen Salzsäure das Nitroproduct in weissen Flocken ausfällt. Es krystallisirt nicht, löst sich in verdünntem Alkohol und Wasser nicht. Die Analyse entspricht dem Mononitroproduct.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{14}O_2N.NO_2$ .

Procente: N 8.09.

Gef. » » 8.33.

Oxydation des Phtalons zu *o-p*-Dimethylchinaldinsäure,

Die Oxydation erfolgte nach dem von Wilhelm Könige und J. U. Nef<sup>1)</sup> zur Oxydation des Phtalons des Py-3-Phenylchinaldins benutzten Verfahren. 1 g fein gepulvertes Phtalon wird in 10 ccm Wasser suspendirt und auf dem Wasserbade erwärmt; dann wird aus einem Tropftrichter die Lösung von 2.5 g Chromsäure langsam zugetropft, und nach dem letzten Tropfen wird noch 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich das gelbe Phtalon in einen braunen Niederschlag von Chromat umgewandelt hat. Nach dem Erkalten des Kolbeninhalts filtrirt man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit kaltem Wasser.

Das getrocknete Chromat wird mit wenig verdünnter Natronlauge versetzt, erhitzt und heiß filtrirt. Aus dem erhaltenen Filtrat wird die freie *o-p*-Dimethylchinaldinsäure vollständig durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Sie krystallisirt in gelben Flocken, aus heissem Alkohol in gelblichen Nadeln. Ausbeute sehr gering. Die Säure ist in Wasser und kaltem Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt nicht unzeretzt. Mit Platinchlorid bildet sie ein amorphes Doppelsalz.

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

Procente: C 71.65, H 5.47, N 6.9.

Gef. » » 71.53, » 6.1, » 7.2.

Plovdiv (Bulgarien), 15. Juni 1895.

311. Georg Kalischer: Zur Constitution der Isonitroso-  
ketone.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Claisen und Manasse<sup>2)</sup> gewannen aus Methylpropylketon, Amylnitrit und conc. Salzsäure einen bei 48—51° schmelzenden Isonitrosokörper, der entweder nach der Formel  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCH : (NOH)$  oder  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(NO) \cdot CO \cdot CH_3$  zusammengesetzt sein musste. Die aus Aethylacetessigester<sup>3)</sup> und salpetriger Säure entstehende Isonitrosoverbindung, welche sicher die letztere Formel besitzt, zeigte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2428.

<sup>2)</sup> Claisen und Manasse, diese Berichte 22, 528.

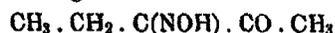
<sup>3)</sup> V. Meyer und Züblin, diese Berichte 11, 323.

den Schmp. 53—55°. Da auch die Osazone und Glyoxime aus beiden Isonitrosokörpern kleine Unterschiede in den Schmelzpunkten aufwiesen, glaubte Claisen zwei isomere Isonitrosoketone vor sich zu haben, und demzufolge dem aus Methylpropylketon bereiteten die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$ , zuschreiben zu dürfen.

Wie schon Hr. Prof. S. Gabriel <sup>1)</sup> in dieser Zeitschrift vorläufig mitgeteilt hat, habe ich nun die Isonitrosoverbindung aus Methylpropylketon nach dem bei dem Isonitrosoaceton bereits angewandten Verfahren der Reduction unterworfen und von dem erhaltenen salzsauren Amidomethylpropylketon, das also die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , HCl haben sollte, eine grössere Reihe von Derivaten dargestellt. Bei einer Vergleichung der Schmelzpunkte und des Aussehens dieser Substanzen mit den analogen Körpern <sup>2)</sup> aus dem angeblich Isomeren, das durch Reduction des aus Aethylacetessigester erhaltenen Isonitrosokörpers von Gabriel und Pinkus <sup>3)</sup> gewonnen war, ergab sich eine fast völlige Uebereinstimmung, die aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist:

Amidomethylpropylketon	aus Methylpropylketon	aus Aethylacetessigester
	Schmelzpunkt:	
Salzsaures Salz . . . . .	143—50°	150—51°
Platinsalz . . . . .	184°	184°
Benzolsulfamidomethylpropylketon . . . . .	120—21°	120°
Methyläthylimidazolmercaptan . . . . .	über 310°	über 320°
Methyläthylimidazol:		
Pikrat . . . . .	155—57°	155—58°
Goldsalz . . . . .	162—66°	162—67°
Methyläthylimidazon . . . . .	270—71°	270°

War es schon nach diesen Resultaten höchst wahrscheinlich, dass das von mir reducirte Isonitrosomethylpropylketon, entgegen der Claisen'schen Auffassung, die Constitution



habe, so gelang es noch, einen endgültigen Beweis auf experimentellem Wege zu führen, der die Structuridentität der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Isonitrosoverbindungen unzweifelhaft sicherstellt.

<sup>1)</sup> Gabriel und Posner, diese Berichte 27, 1037.

<sup>2)</sup> Gabriel und Pinkus, diese Berichte 26, 2208.

<sup>3)</sup> Gabriel und Posner, diese Berichte 27, 1041.

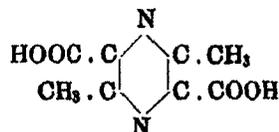
Während aus  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  Dimethyldiäthylpyrazin<sup>1)</sup>  $\text{C}_4\text{N}_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  entsteht, würde die isomere Isonitrosoverbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$  zu Dipropylpyrazin  $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_9(\text{C}_3\text{H}_7)_2$  führen.

Diese beiden procentisch gleich zusammengesetzten Pyrazine sollten sich bei der Oxydation unterscheiden: Während das erstere schliesslich Pyrazintetracarbonsäure<sup>2)</sup> liefern müsste, konnte aus dem letzteren nur Pyrazindicarbonsäure entstehen.

Von der Oxydation des erhaltenen alkylirten Pyrazins war also Aufschluss über die Constitution des angewandten Isonitrosomethylpropylketons zu erwarten.

Bei dem Versuche, eine vollständige Oxydation der Seitenketten zu erzielen, wurde eine vierbasische Säure, anscheinend Pyrazintetracarbonsäure, erhalten und in Form ihres Silbersalzes isolirt, welches aber, wie die Analyse zeigte, noch mit einer durch unvollkommene Oxydation entstandenen kohlenstoffreicheren Säure verunreinigt war.

Dagegen gelang es durch vorsichtige Oxydation eine Säure in reinem Zustande zu gewinnen, die eine völlige Identität mit der von Wleugel<sup>3)</sup> aus dem Isonitrosoacetessigester dargestellten Dimethylpyrazindicarbonsäure aufwies. Letztere Verbindung besitzt aber nach ihrer Bildungsweise die Constitution:



Die Entstehung dieser Säure aus Dipropylpyrazin wäre undenkbar, aus Dimethyldiäthylpyrazin dagegen leicht erklärlich. Da somit Dimethyldiäthylpyrazin aus dem in Frage stehenden Isonitrosomethylpropylketon entstanden ist, so hat dieses die Zusammensetzung:



#### Versuch einer Oxydation des Dimethyldiäthylpyrazins zur Pyrazintetracarbonsäure.

Eine Lösung von 23 g Kaliumpermanganat (12 Mol.) in 1150 ccm destillirtem Wasser wurde mit 2 g Dimethyldiäthylpyrazin (1 Mol.) versetzt und am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Nach ungefähr 18 Stunden war die Flüssigkeit nur noch schwach roth gefärbt. Die vom Braunstein abfiltrirte, alkalisch reagirende Lösung verdampft

<sup>1)</sup> Treadwell, diese Berichte 14, 1463.

<sup>2)</sup> Wolff, diese Berichte 20, 429.

<sup>3)</sup> Wleugel, diese Berichte 15, 1051.

man auf ungefähr 40 ccm und versetzt nunmehr mit concentrirter Salpetersäure, bis eine Vermehrung des sich zu Boden senkenden schweren, weissen Niederschlages nicht mehr eintritt. Letzterer, der wahrscheinlich ein saures Kaliumsalz der Tetracarbonsäure vorstellt, wird in heissem Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung vermischt. Die sich abscheidenden gelblichen Flocken (1.8 g) sind in Wasser fast unlöslich; sie zeigen keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich von 210° unter Schwärzung; auf Platinblech erhitzt, verpuffen sie lebhaft.

Analyse: Ber. für  $C_4N_2(COOAg)_4$ .

Procente: C 14.0, H —, N 4.1, Ag 63.2,

Gef. » » 16.1, » 0.7, » 4.5, » 59.7, 49.8.

Die Analyse ergibt, dass jedenfalls das Silbersalz der Pyrazindicarbonsäure  $C_4N_2H_2(COOAg)_2$  nicht entstanden war, da die sich für dieselbe berechnenden

Procente C 18.9, H 0.5, N 7.3, Ag 56.5

mit dem gefundenen Gewicht garnicht in Einklang zu bringen sind, dass vielmehr die erwartete Verbindung  $C_4N_2(COOAg)_4$ , freilich in verunreinigter Form, vorliegt. Was die Art der Beimischung anbetrifft, so ist anzunehmen, dass ein Theil des Pyrazins vollständig verbrannt wurde, ein anderer nur eine unvollkommene Oxydation erlitt und so eine kohlenstoffreichere Säure, wahrscheinlich Dimethylpyrazindicarbonsäure, lieferte, während der Rest in obige Verbindung überging. Diese Annahme stützt sich sowohl auf die erhaltenen schlechten Ausbeuten, als besonders auf einen Versuch von Stöhr<sup>1)</sup>, der bei der Oxydation des Aethylmethylpyrazins leicht die Dimethylpyrazincarbonensäure, aber nur unter grossen Verlusten die Tricarbonsäure gewann. Letztere Beobachtung führte zu der Vermuthung, dass man durch gelindere Oxydation des Dimethyldiäthylpyrazins mit grösserer Leichtigkeit zur Dimethylpyrazindicarbonsäure gelangen könnte, die sich dann mit der von Wleugel aus dem Isonitrosoacetessigester dargestellten Säure identisch erweisen müsste.

In der That führte die

#### Oxydation des Dimethyldiäthylpyrazins zur Dimethylpyrazindicarbonsäure.

4.5 g Pyrazin (1 Mol.) wurden mit einer Lösung von 34.6 g Kaliumpermanganat (8 Mol.) in 1750 ccm Wasser im Wasserbade erhitzt. Nachdem schon nach 8 Stunden vollständige Entfärbung eingetreten war, wurde das Filtrat vom Braunstein auf ein kleines Volumen eingeeengt und mit Salpetersäure angesäuert. Hierbei entstand im Gegensatz zu der bei dem vorigen Versuche gemachten Beobachtung keine Abscheidung. Silbernitrat fällt aus der heissen Lösung ein amorphes,

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 47, 482, 490.

gelbliches, in Wasser unlösliches Salz. Dasselbe verkohlt, im Kapillarrohr erhitzt, ohne zu schmelzen, desgleichen auf dem Platinblech, ohne zu verpuffen.

Um aus der Substanz die freie Säure darzustellen, kann man zwei Wege einschlagen. Entweder wird das in Wasser fein aufgeschlemmte Salz heiss mit Schwefelwasserstoff entsilbert, oder die berechnete Menge Salzsäure hinzugesetzt. Das Filtrat vom Schwefelsilber resp. Chlorsilber darf man nicht auf dem Wasserbade eindampfen, da sonst unter Dunkelfärbung Harzbildung eintritt. Vielmehr wird die Lösung im Vacuum bei 40--50° concentrirt. Aus der schwach rothen Flüssigkeit scheiden sich allmählich ebenso gefärbte Krystalle ab, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in kleinen, prachtvoll ausgebildeten, rhombischen Prismen erhalten werden. Bisweilen fällt jedoch die Säure auch in langen Nadeln aus, die allmählich in die erstere Modification überzugehen scheinen, eine Beobachtung, die auch Wleugel an seiner Dimethylpyrazindicarbonsäure gemacht hat.

Analyse der lufttrockenen Verbindung. Ber. für  $C_4N_2(CH_3)_2(COOH)_2 + 2H_2O$ .

Procente: C 41.4, H 5.2, N 12.1,  $H_2O$  15.5.

Gef. » » 41.3, » 5.3, » 11.9, » 15.9.

Die Wleugel'sche Säure krystallisirt gleichfalls mit zwei Molekülen Krystallwasser.

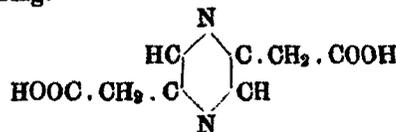
Eine Analyse des aus der Säure dargestellten Silbersalzes ergab: Analyse: Ber. für  $C_8H_6N_2O_4Ag_2$ .

Procente: Ag 52.7.

Gef. » » 52.4.

Im Kapillarrohr erhitzt, verliert die Säure bei 100° ihren Glanz, färbt sich röthlicher und schmilzt bei 175° unter Aufschäumen, während die Wleugel'sche den Schmelzpunkt 201° hat. Anscheinend war der erhaltenen Verbindung eine fremde Substanz beigemischt, die zwar in so geringer Menge vorhanden war, dass sie das Analysenergebnis nicht wesentlich veränderte, die aber den Schmelzpunkt erniedrigte und auch die der Wleugel'schen Säure nicht zukommende Rothfärbung verursachte.

Da es aber vor Allem darauf ankam, einen sicheren Identitätsnachweis der beiden Säuren zu liefern, so musste auch die Differenz der Schmelzpunkte beseitigt werden, weil sonst möglicherweise eine isomere Verbindung:



vorlag, welche den ganzen Constitutionsbeweis in Frage gestellt hätte.

Da die Substanz durch Umkrystallisiren sich nicht von der Verunreinigung befreien liess und immer röthlich gefärbt blieb, musste ein umständlicherer Weg zu ihrer Reindarstellung eingeschlagen werden.

10 g des direct nach der Oxydation gewonnenen, fein gepulverten Silbersalzes wurden mit 15 g Jodäthyl und 10 ccm trockenem Aether zwei Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Durch doppelte Umsetzung bildete sich Jodsilber und der Aethylester der Säure. Zur Gewinnung des letzteren wurde der Rohrinhalt alsdann mit Aether extrahirt. Das nach dem Verdunsten desselben zurückbleibende Oel erstarrte bei starker Abkühlung bald zu einem Krystallkuchen, der auf Thon gestrichen und dann aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die langen weissen, verfilzten Nadeln zeigten vollkommen den gleichen Schmelzpunkt, wie der Dimethylpyrazindicarbonsäurediäthylester von Wleugel:  $C_4C_2(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2$ , und zwar schmolzen beide, wie ein directer Vergleich ergab bei 86—87°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}N_2O_4$ .

Procente: N 11.1.

Gef. » » 11.4.

Der Ester wurde wie folgt durch Verseifung in die Säure zurückverwandelt.

1 g Substanz wurde mit einer Auflösung von 0.8 g Kaliumhydroxyd in 2 ccm Wasser am Steigrohr bis zum Verschwinden des Oeles gekocht. Aus der erkalteten Lösung fällte Salzsäure ein weisses Krystallpulver, das aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Man erhielt ganz weisse, glänzende, rhombische Krystalle, die, ohne sich vorher zu verfärben, bei 197—200° unter Aufschäumen schmolzen. Eine Probe der nach den Wleugel'schen Angaben hergestellten Dimethylpyrazindicarbonsäure zeigte fast den gleichen Schmelzpunkt 199—200°.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten, wasserfreien Substanz bestätigte wieder die Formel  $C_8H_8N_2O_4$ .

Analyse: Ber. Procente: C 49.0, H 4.1.

Gef. » » 48.6, » 4.4.

Im Anschluss an diese Versuche wurde nunmehr auch Methyläthylketon der Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure unterzogen. Dabei erhält man die Isonitrosoverbindung als braune Krystallmasse, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Chloroform in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 74° auftrat; sie hat demnach denselben Schmelzpunkt wie das aus Methylacetessigester hergestellte Isonitrosomethyläthylketon<sup>1)</sup>, welches bei 73—75° schmilzt, dürfte also mit letzterer identisch, d. h.  $CH_3.C(NO).CO.CH_3$  (nicht  $CH_3.CH_2.CO.CH:NOH$ ) zu formuliren sein.

<sup>1)</sup> V. Meyer u. Züblin, diese Berichte 11, 322.

Das Ergebnis dieser Untersuchung lässt sich dahin verallgemeinern, dass bei Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure resp. Natriumäthylat auf Ketone von der Formel  $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2$  ( $R = \text{Alkyl}$ ) der Säurerest nicht in die Methyl- sondern vielmehr in die Methylengruppe tritt.

Zu demselben Resultat sind übrigens inzwischen M. Fileti und G. Ponzio<sup>1)</sup> gelangt, welche u. A. gezeigt haben, dass die aus Methylonylketon,  $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_3$  herstellbare Isonitrosoverbindung die Constitution  $CH_3 \cdot COC(NO)C_6H_{17}$ , nicht  $CH(NO)COC_6H_{19}$  besitzt.

Auch Claisen selber hat neuerdings<sup>2)</sup> Zweifel an der Richtigkeit seiner früheren Annahme geäußert.

### 312. Georg Kalischer: Eine Darstellungsweise des Diamidoacetons.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Diamidoaceton,  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , ist in Form seiner Salze zuerst von Rügheimer<sup>3)</sup> erhalten worden, der es durch Spaltung verschiedener Condensationsproducte des Hippursäureesters gewann. Gabriel und Posner<sup>4)</sup> haben versucht zu demselben Körper zu gelangen, indem sie das durch Oxydation von Oxytrimethylenphtalimid<sup>5)</sup> leicht darstellbare Diphtalimidaceton,



der Spaltung unterwarfen. Die Versuche führten jedoch nicht zu dem gewünschten Resultate.

Sehr leicht gelingt es dagegen, wie Prof. Gabriel bereits angekündigt hat<sup>6)</sup>, Diamidoaceton durch Reduction des Diisonitrosoacetons,  $CH(NO) \cdot CO \cdot CH(NO)$ , in salzsaure Zinnchlorür-Lösung darzustellen. Dabei erhält man zuerst das in Salzsäure schwer lösliche Zinndoppelsalz von der Formel  $C_3H_8N_2O, 2HCl, SnCl_2$ , das sich nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff durch Umkrystallisiren aus Wasser in reines salzsaures Diamidoaceton überführen lässt. Diisonitroso-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 50, 370, 51, 498.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 278, 272; diese Berichte 27, 1854.

<sup>3)</sup> Rügheimer, diese Berichte 21, 3325; 22, 114, 1954; Rügheimer und Mischel, diese Berichte 25, 1562.

<sup>4)</sup> Gabriel und Posner, diese Berichte 27, 1042.

<sup>5)</sup> Goedeckemeyer, diese Berichte 21, 2689; Gabriel, diese Berichte 22, 224.

aceton<sup>1)</sup> wurde nach von Pechmann's Vorschrift aus Acetondicarbon- säure<sup>2)</sup> mit Natriumnitrit in saurer Lösung hergestellt und als Rohproduct weiter verarbeitet. Eine grössere Quantität von Acetondicarbon- säure verdanke ich der Liebenswürdigkeit der Direction der Höchster Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning.

#### Reduction des Diisonitrosoacetons.

Zu einer Lösung von 135 g Zinnchlorür in 180 ccm Salzsäure ( $d = 1.19$ ) werden allmählich in kleinen Portionen 11.6 g möglichst fein pulverisirtes Diisonitrosoaceton gegeben. Bei heftigem Schütteln tritt jedesmal vollständige Lösung ein unter starker Wärmeentwicklung, der man durch gute Kühlung begegnen muss. Schon im Verlauf der Operation beginnen sich aus der gelben Lösung feine, weisse Nadeln auszuscheiden. Nach ungefähr 2 Tagen, während deren man die Flüssigkeit im Eisschrank aufbewahrt, ist die Krystallabscheidung beendet; man saugt sie ab und wäscht mit kalter concentrirter Salzsäure aus.

Aus salzsäurehaltigem Wasser gewinnt man die Verbindung in derben Krystallen, die in Wasser leicht löslich sind, bei  $203^{\circ}$  nach vorhergehender Schwärzung aufschäumen und auf Platinblech verbrannt einen weissen Rückstand von Zinnoxid hinterlassen.

Analyse: Ber. für  $C_2H_5N_2O, 2HCl, SnCl_2$ .

Procente: C 10.3, H 2.9, N 8.0.

Gef. » » 10.0, » 3.1, » 8.0.

Es liegt somit das Zinndoppelsalz vor. Aus 11.6 g Isonitroso- verbindung wurden ca. 22 g des Doppelsalzes, d. h. 66 pCt. der Theorie, erhalten.

Um aus dem Doppelsalz das salzsaure Diamidoaceton zu gewinnen, wird die heisse Lösung von 20 g Salz in 250 ccm Wasser, die man mit ca. 15 ccm concentrirter Salzsäure versetzt hat, mit Schwefelwasserstoff völlig entzinnt, filtrirt und das Filtrat im Vacuum bei  $40-50^{\circ}$  zur Trockne eingedunstet. Es hinterbleibt eine hell gelbbraune Krystallkruste (15 g), die aber immer noch etwas zinn- haltig ist.

Sie völlig zinnfrei zu erhalten, gelang mir nur dadurch, dass ich sie aus Wasser umkrystallisirte; ein Verfahren das bei der grossen Löslichkeit des Chlorhydrates freilich mit grossen Verlusten verknüpft ist. Aus der heissen, wässrigen, dick syrupösen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten glänzende, rein weisse Krystalle ab, deren Menge durch starke Abkühlung beträchtlich zunimmt. Man saugt sie auf einen mit Kältemischung umgebenen Trichter rasch ab und

<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 19, 2465.

<sup>2)</sup> v. Pechmann, Ann. d. Chem. 261, 155.

wäscht mit eiskaltem Wasser aus. Aus der Mutterlauge können durch erneutes Eindampfen im Vacuum und Umkrystallisiren weitere Mengen Chlorhydrat gewonnen werden.

Bei langsamem Abkühlen etwas verdünnter Lösungen erhält man leicht 3—4 cm lange, dicke Krystalle von prismatischer Form.

Analyse der lufttrockenen Verbindung: Ber. für  $C_2H_3N_2O, 2HCl + H_2O$ .

Procente: C 20.1, H 6.7, Cl 39.7.

Gef. » » 20.0, » 6.9, » 39.4.

Im salzsauren Salz des Diamidoacetons fand ich also 1 Molekül Krystallwasser; während Rügheimer ein Salz mit  $1\frac{1}{2}$  Molekülen Wasser beschreibt.

Zur weiteren Charakterisirung wurde das Pikrat dargestellt, das aus der heissen, wässrigen Lösung beim Erkalten in prachtvollen, glänzenden, langen, gelben Nadeln ausfällt, die in kaltem Wasser schwer löslich sind und, im Kapillarrohr erhitzt, von ca.  $180^\circ$  ab allmählich verkohlen, ohne zu schmelzen. Auf Platinblech gelinde erhitzt, zerpringen die Krystalle und verlieren ihren Glanz, ein Zeichen, dass sie Krystallwasser enthalten; doch war eine Bestimmung desselben unmöglich, da der Körper bei  $100^\circ$  unverändert bleibt, bei höherer Temperatur aber unter Dunkelfärbung sich zersetzt.

Analyse: Ber. für  $C_2H_3N_2O + 2C_6H_3(NO_2)_3OH + H_2O$ .

Procente: C 31.9, H 2.8, N 19.9.

Gef. » » 31.9, 31.9, » 3.2, 3.5, » 19.8.

#### Diamidoaceton und Fehling'sche Lösung.

Salzsaures Diamidoaceton reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, beim Erhitzen wird die rothgelbe Fällung tief braunschwarz. Da dieser Niederschlag schwerlich Kupferoxydul sein kann, wurde er behufs näherer Untersuchung abfiltrirt, mit Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschen und über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Wird das lockere, fast schwarze Pulver in einem trockenen Reagenzglase erhitzt, so spaltet sich Wasser ab, das sich an den Wandungen des Gefässes condensirt. Gleichzeitig tritt eine Entwicklung von Ammoniak ein, das sich durch Geruch und Bläuen von Lakmus unzweifelhaft nachweisen lässt. Schüttelt man das so erhitze Pulver aus, so verglimmt es zu Kupferoxyd.

Eine eingehendere quantitative Untersuchung dieses merkwürdigen Körpers ist nicht erfolgt, nur eine Kupferbestimmung wurde ausgeführt, welche ca. 55 pCt. Cu ergab, während Kupferoxydul 88.8 pCt. enthält.

#### Diamidoaceton und salpetrige Säure.

Dioxyaceton,  $CH_2OH.CO.CH_2OH$ , ist durch gemässigte Oxydation des Glycerins von E. Fischer und Tafel<sup>1)</sup> aber stets in Be-

<sup>1)</sup> E. Fischer und Tafel, diese Berichte 20, 1089; 21, 2634; 22, 106.

gleitung des nebenher entstandenen Glycerinaldehydes,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHO}$ , erhalten, in freiem Zustande jedoch nicht isolirt worden. Es erschien nicht unmöglich, durch Einwirkung von salpitriger Säure auf Diamidoaceton das Dioxyaceton in reiner Form zu gewinnen. Ich verfuhr in folgender Weise.

2.53 g salzsaures Diamidoaceton werden in wässriger Lösung mit 4.62 g in Wasser sehr fein aufgeschlemmtem Silbernitrit versetzt. Von dem sich sofort ausscheidenden Chlorsilber filtrirt man ab; alsbald beginnt eine lebhaftere Stickstoffentwicklung, und man thut gut, die sich stark erwärmende Flüssigkeit zu kühlen. Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reaction beendet.

Die gelbliche, neutrale, weder Salzsäure, noch Silber enthaltende Flüssigkeit reducirt Fehling'sche Lösung. Dunstet man die Flüssigkeit über Schwefelsäure ein, so hinterbleibt eine braune, sehr hygroskopische Masse, welche Fehling'sche Lösung noch immer reducirt.

Von einer Isolirung des Dioxyacetons musste deshalb abgesehen werden.

Um wenigstens ein Derivat desselben zu erhalten, wurde das Osazon dargestellt; es krystallisirt aus Benzol in glänzenden gelben Blättchen, die bei  $131^\circ$  zu einer braunen, bei ca.  $170^\circ$  sich zersetzenden Flüssigkeit schmelzen.

Die Verbindung ist offenbar identisch mit dem von E. Fischer aus Dioxyaceton dargestellten Osazon, welches nach diesem Forscher bei  $131^\circ$  schmilzt und bei  $161^\circ$  sich zersetzt. Diese Annahme ward bestätigt durch die

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ .

Procente: N 20.9.

Gef. " " 20.7.

### 318. C. J. Lintner und G. Düll: Ueber den Abbau der Stärke durch die Wirkung der Oxalsäure.

(Eingegangen am 17. Juni.)

In unserer Abhandlung über den Abbau der Stärke unter dem Einflusse der Diastasewirkung<sup>1)</sup> haben wir mitgetheilt, dass wir bereits mit einer Untersuchung über den Abbau der Stärke unter dem Einflusse von Säure beschäftigt sind. Die ausserordentlichen Schwierigkeiten, welche die Trennung der Spaltungsproducte darbot, die wir denn auch nicht völlig zu überwinden vermochten, sowie eine Reihe anderer Umstände bewirkten, dass wir heute erst in der Lage sind, die Ergebnisse der Untersuchung mitzutheilen. Abgeschlossen wurde

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2533.

dieselbe bereits im September 1894. Von besonderem Interesse erschien es uns, zu erfahren, ob man beim Abbau der Stärke durch Säure zu ähnlichen Spaltungsproducten gelangt, wie bei der Einwirkung von Diastase. Wie gleich hier bemerkt werden soll, ergab sich, dass eine völlige Uebereinstimmung zwischen den Producten der Diastase- und Säurespaltung, soweit es sich um Moleculargewicht, Reduction, Polarisation und Jodreaction handelt, nicht gefunden wurde<sup>1)</sup>.

So fanden wir bei der Säurespaltung 3 Erythroextrine, während wir mit Diastase nur eines erhalten haben. Wir haben nun zwar das uns zur Verfügung stehende Erythroextrinmaterial von Neuem durchforscht, ohne indessen auf die 2 neuen Erythroextrine, welche wir mit Säure erhalten haben, zu stossen. Das eine Säureextrin zeigte die gleichen Eigenschaften wie das diastatische. Ferner fanden wir 2 Säure-Achrooextrine, während wir mit Diastase ebenfalls nur eines erhalten haben. Als wir indessen daraufhin die ersten zuckerreichen Auszüge von unseren diastatischen Versuchen noch einmal vornahmen, ist es uns gelungen, dieses Achrooextrin, welches sich durch eine überraschende Neigung, Sphärokrystalle zu bilden, auszeichnet, auch unter den diastatischen Spaltungsproducten nachzuweisen. Wir haben über dieses zweite diastatische Achrooextrin in der Zeitschrift für das gesammte Brauwesen 1894, 339 Näheres mitgetheilt. Besonders bemerkenswerth erscheint uns endlich der Umstand, dass wir bei der Säurespaltung keine Maltose nachweisen konnten — ist solche vorhanden, so kann es daher nur in ganz geringfügigen Mengen sein —, dagegen erhielten wir reichlich Isomaltose.

Was die Wahl der Säure betrifft, welche wir auf die Stärke einwirken liessen, so sind wir nach zahlreichen Vorversuchen, welche sich auch auf die Anwendung von Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure, Milchsäure, Salicylsäure u. A. erstreckten, bei der Oxalsäure stehen geblieben, einerseits ihrer energischen Wirkung, andererseits ihrer leichten Abscheidbarkeit als Calciumoxalat wegen.

Von der Anwendung von Schwefelsäure oder Salzsäure nahmen wir Abstand, da nach den Arbeiten von Wohl<sup>2)</sup> jene Säuren Anlass zur Bildung von Reversionsproducten geben konnten, deren Anwesenheit bei der Reinigung der Extrine störend gewesen wäre. Dass die Oxalsäure sich in dieser Hinsicht günstig verhält, war schon den Versuchen von Salomon<sup>3)</sup> zu entnehmen, welcher die Oxalsäure als besonders geeignet zur Darstellung von Dextrose im Kleinen empfiehlt.

<sup>1)</sup> Gleichwohl dürfte sich in der Folge eine solche im Wesentlichen herausstellen. L.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 2084.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. N. F. 28, 145.

In der That kann man sich durch Verzuckerung der Stärke mit Oxalsäure leicht reine krystallisirte Dextrose im Kleinen verschaffen. Da Salomon bei gewöhnlichem Drucke arbeitete, so musste er eine ziemlich bedeutende Menge von Oxalsäure im Verhältniss zur Stärke anwenden. Mit einer geringeren Säuremenge und rascher kommt man zum Ziel, wenn man, nebenbei bemerkt, folgendermaassen vorgeht:

100 g Kartoffelstärke werden mit 500 ccm Wasser, in welchem 2 g Oxalsäure gelöst sind, verkleistert und im Dampftopf 1 Stunde auf 3 Atm. erhitzt. Nach dem Neutralisiren mit Calciumcarbonat wird das Filtrat mit Thierkohle entfärbt und das klare Filtrat zum Syrup eingedampft. Letzterer krystallisirt beim Stehen nach dem Einrühren einiger Kryställchen oder auch für sich sehr bald. Durch Umkrystallisiren aus 80procentigem Alkohol ist die Dextrose leicht rein zu erhalten.

Die Ausführung der im Folgenden mitzutheilenden Versuche zur Gewinnung der Dextrine aus den Einwirkungsproducten geschah in derselben Weise wie früher, so dass wir uns darauf beschränken können, auf den II. Experimentellen Theil A und C unserer oben citirten Abhandlung zu verweisen.

In Bezug auf die Jodreaction ist jedoch zu bemerken, dass bei der Prüfung eines Gemisches von Säuredextrinen unter Umständen zuerst eine rothbraune und dann bei verstärktem Zusatz eine blaue bzw. violette Reaction auftritt. Diese Erscheinung zeigt sich bei Gegenwart von Erythrodextrin II $\alpha$  und bei Abwesenheit von Amylodextrin. Ist Amylodextrin zugegen, so tritt bei Zusatz einer verdünnten Jodlösung stets zuerst eine Blaufärbung auf. Das eigenthümliche Verhalten des Erythrodextrin II $\alpha$  erklärt denn auch die in der Literatur verbreitete Angabe, dass Erythrodextrin eine grössere Anziehung auf das Jod ausübe als das Amylodextrin.

*Amylodextrin.* Die Gewinnung von Amylodextrin bietet naturgemäss am wenigsten Schwierigkeiten und kann auf verschiedene Weise mit gleich günstigem Erfolge bewerkstelligt werden. Sobald eben durch die Einwirkung der Säure die Lösung der Stärke eingetreten ist, scheint auch der grösste Theil der Stärkecomplexe in Amylodextrin übergegangen zu sein. Daneben finden sich jedoch angenscheinlich noch Complexe von höherem, nicht mehr bestimmbarem Moleculargewicht. Den in unserer oben citirten Abhandlung ermittelten Werth  $(C_{12}H_{20}O_{10})_{64}$  möchten wir daher als einen unteren Grenzwert für Amylodextrin betrachtet wissen. Zur Darstellung des Letzteren haben wir unter anderen die folgenden Bedingungen zweckentsprechend gefunden: 100 g Stärke, 400 ccm Wasser und 0.2 g Oxalsäure werden  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $2\frac{1}{2}$  Atm. im Dampftopfe erhitzt.

Nach dem Neutralisiren mit Calciumcarbonat lieferte das blanke auf 0° abgekühlte Filtrat sofort eine reichliche Menge von Amylodextrin

in Sphärokrystallen. Schon nach 4 maligem Auflösen und Wiederabscheiden in der Kälte zeigt das Product nur mehr eine minimale Reduction. Je reiner das Product wurde, um so weniger war es in kaltem Wasser löslich und um so mehr nahm auch sein Krystallisationsvermögen ab. Dass die Bildung von Sphärokrystallen keineswegs ein Kriterium für die Reinheit der Substanz abgibt, haben wir wiederholt beobachtet. Es ist das auch erklärlich, da ja die Sphärokrystalle bekanntlich nicht Krystallindividuen sind, sondern Aggregate von Nadelchen, welche in den Zwischenräumen stets mehr oder weniger Mutterlauge einschliessen. Die Mutterlauge von obiger Krystallisation wurde concentrirt und mit Alkohol gesättigt, so dass eine 30 proc. Lösung in 35 vol. proc. Alkohol entstand, welche in der Kälte eine weitere Krystallisation von Amylodextrin lieferte von den gleichen Eigenschaften, wie die zuerst erhaltene. Die nunmehr abgesehiedene Mutterlauge enthielt kein Amylodextrin mehr. Die Eigenschaften der erhaltenen Producte stimmten im Wesentlichen mit den aus Stärke durch Diastase erhaltenen überein.

*Erythrodestrine.* Je 100 g lufttrockene Kartoffelstärke (7 Proben) wurden mit 400 ccm Wasser von 65° C. und 8 ccm einer 5 proc. Oxalsäurelösung angerührt, verkleistert, im Dampftopf möglichst rasch auf 1.5 Atm. gebracht und bei diesem Drucke 1 Stunde erhalten; mit Calciumcarbonat neutralisirt und filtrirt. Das blanke farblose Filtrat gab eine stark rothbraune Jodreaction mit einem Stich ins Violette.  $[\alpha]_D = 180^\circ$ . Die Flüssigkeit wurde nun zum Syrup eingedampft und dieser in drei Fractionen zerlegt:

Fraction I wurde erhalten durch Sättigen des Syrups (1200 g) mit 490 g Wasser und 1400 ccm 88 proc. Alkohol bei Zimmertemperatur, so dass eine 20 proc. Lösung in 50 proc. Alkohol entstand. Eine geringe Menge flockiger Ausscheidungen wurde durch Filtration entfernt. Nach 2 tägigem Stehen hatte sich eine bedeutende syrupöse Ausscheidung untermischt mit Sphärokrystallen abgesetzt (Fract. I).

Fraction II wurde aus der Mutterlauge von I erhalten, indem dieselbe unter schwachem Erwärmen mit 600 ccm 85 proc. Alkohols gesättigt und die entstandene klare Lösung abermals der Winterkälte ausgesetzt wurde, wobei wieder eine starke Abscheidung (Fract. II) sich einstellte.

Fraction III wurde durch die Mutterlauge von II gebildet. Die Analyse der Fractionen ergab: Fract. I,  $[\alpha]_D = 190^\circ$ ,  $R_d = 12.8$ . Fract. II: 190° und 13.2, Fract. III: 170°. — Jodreaction: rothviolett mit Spuren von Blau; bezw. rothviolett; bezw. tief rothbraun.

Fraction I und II wurden durch 6 bezw. 7 Fractionen mittels 70 proc. heissen Alkohols in 10—5 proc. Lösung von Achroodextrin thunlichst befreit. Die Reduction der Auszüge (des in Lösung ge-

bliebenen Antheils) fiel rasch auf ca. 8 pCt. (ber. auf Maltose), weitere 8 bzw. 7 Fractionen brachten die Reduction auf ca. 4 pCt. (M), worauf eine Reihe weiterer Fractionen eine bemerkenswerthe Erniedrigung nicht mehr erzielten. Die beiden Producte wurden daher analysirt, wobei sie nahezu die gleichen Ergebnisse lieferten; nämlich  $R_m = 3-4$  pCt.,  $[\alpha]_D = 196^\circ$  und ein Moleculargewicht von 4500 bis 5000. Jodreaction — rothviolet.

Wir bezeichnen das Product als Erythro-dextrin I.

Fraction III wurde zunächst mit 80—75 proc. heissem Alkohol in ca. 20 proc. Lösung behandelt. 5 Fällungen genügten zur Entfernung des Zuckers. Das Drehungsvermögen der Auszüge stieg rasch von  $[\alpha]_D = 100^\circ$  auf  $185^\circ$ , das Reduktionsvermögen fiel von 60 auf 25 (M). Jodreaction zeigten die Auszüge nicht. Diese zuckerreichen Auszüge mussten nun zweifellos Maltose enthalten, wenn dieselbe bei der Säurespaltung der Stärke in nennenswerther Menge auftritt. Die Untersuchung dieser Auszüge ergab jedoch lediglich die Anwesenheit von Dextrose und Isomaltose. Die Osazonprobe lieferte nur Dextrosazon und Isomaltosazon. Bei 15 maligem Fractioniren und Umkrystallisiren des in Wasser löslichen Osazons konnte niemals eine Fraction erhalten werden, deren Schmelzpunkt über  $151-152^\circ$  gelegen wäre. Das hätte aber der Fall sein müssen bei Anwesenheit einer irgendwie nennenswerthen Menge von Maltosazon. Maltose scheint demnach wenigstens in dem Stadium, in welchem wir bei obigem Versuche den Hydrationsprocess unterbrochen haben, nicht aufzutreten. Dass sie später noch gebildet wird, ist unwahrscheinlich, da wir bei der Osazonprobe, die mit anderen einer späteren Phase angehörenden Spaltungsproducten ausgeführt wurden, niemals auf Maltose gestossen sind.

Das von Zucker befreite Dextrin der Fraction III zeigte im Gegensatz zu dem diastatischen Producte ein auffallendes Krystallisationsvermögen, indem eine mässig concentrirte heisse Lösung beim Erkalten zu Sphärokrystallen erstarrte. Durch Verreiben mit 20 proc. Alkohol und Abnutschen wurden zwei ziemlich gleich grosse Fractionen erhalten, welche gleiche Drehung und gleiches Reduktionsvermögen (42.5 pCt. M) zeigten, sich aber in ihrem Verhalten gegen Jodlösung wesentlich unterschieden. Das krystallisirte Erythro-dextrin gab mit verdünnter Jodlösung, wie sie gewöhnlich zur Ausführung der Jodreaction gebraucht wird, in wässriger Lösung die rothbraune Erythroreaction, mit conc. Jodlösung (Doppelnormal-Jodlösung) versetzt, trat aber allmählich eine rein-blaue Färbung auf, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entstand dieselbe rasch und unter Ausscheidung einer reinblauen unlöslichen Jodverbindung. Das nicht krystallisirte in Lösung übergegangene Dextrin gab auch mit conc. Jodlösung lediglich die rothbraune Reaction.

Die beiden Dextrine wurden in gleicher Weise zur möglichsten Entfernung von Achroodextrin mit 80—75 proc. Alkohol in 5—1 proc. Lösung behandelt; nach etwa 10 Fällungen war das Reductionsvermögen der Auszüge auf 10 pCt. gefallen, nach weiteren 10 Fällungen gaben die Auszüge und die Rückstände von beiden Dextrinen die gleichen analytischen Werthe, so dass man nunmehr die Einheitlichkeit der Producte mit einiger Sicherheit annehmen durfte. Es ergab sich für beide Dextrine  $[\alpha]_D = 194$ ,  $R = 8 - 8.5$  (M), Moleculargewicht = 2900 (ber. für  $(C_{12}H_{20}O_{10})_9 \cdot H_2O$  2934).

Es konnten somit 3 Erythro-dextrine nachgewiesen werden:

Erythro-dextrin I  $(C_{12}H_{20}O_{10})_{10} \cdot H_2O$ ;  $[\alpha]_D = 196$ ,  $R = \text{ca. } 3$  pCt. (M). Jodreaction: rothviolett. In Sphärokrystallen abscheidbar. In 60 proc. Alkohol ziemlich unlöslich. Vermuthlich identisch mit dem durch Diastasewirkung erhaltenen.

Erythro-dextrin II  $\alpha$   $(C_{12}H_{20}O_{10})_9 \cdot H_2O$ .  $[\alpha]_D = 194^\circ$ ,  $R = \text{ca. } 8$  pCt. (M). Jodreaction in verdünnter Lösung rein rothbraun, mit conc. Jodlösung besonders bei Gegenwart von Schwefelsäure rein blau. (Bei Anwesenheit von Amylodextrin müsste gerade das Umgekehrte eintreten s. o.) Zum Eintritt dieser Reaction ist indessen auch eine ziemlich conc. Dextrinlösung erforderlich. In verdünnter Lösung tritt auch mit viel Jod nur die Rothbraunfärbung auf. Der blaue Niederschlag, der sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Jodlösung bildet, lässt sich abfiltriren und mit verdünnter Schwefelsäure auswaschen. In wenig Wasser löst er sich mit tiefblauer Farbe, die indessen bald missfarbig wird und allmählich in Rothbraun übergeht. In viel Wasser löst sich der Niederschlag sofort mit bläulich-rother Farbe, die auf weiteren Zusatz von Wasser vollständig verschwindet, man erhält eine vollkommen farblose Lösung, welche auf Zusatz von etwas Jodlösung eine tief rothbraune Färbung giebt. Die blaue Färbung kann man in dieser stark verdünnten Lösung nicht mehr hervorrufen. Nach einiger Zeit, insbesondere nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur, löst sich der blaue Niederschlag mit beständiger Blaufärbung in Wasser. In kaltem Wasser ist das Erythro-dextrin II  $\alpha$  schwer löslich, in heissem leicht. Es bildet ungemein leicht Sphärokrystalle.

Erythro-dextrin II  $\beta$  isomer mit II  $\alpha$ ; Jodreaction rein rothbraun auch mit conc. Jodlösung und Schwefelsäure. Sphärokrystalle nicht beobachtet. In 75 procentigem Alkohol unlöslich.

Die beiden Erythro-dextrine II  $\alpha$  und  $\beta$  haben wir unter den diastatischen Umwandlungsproducten der Stärke nicht gefunden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Inzwischen sind von H. Mittelmeier mit Diastase zwei Erythro-dextrine erhalten worden, welche vermuthlich mit den beiden Erythro-dextrinen II identisch sind. (Mittheilungen der österr. Versuchstation für Brauerei und Mälzerei in Wien, VII. Heft.)

In Bezug auf die Darstellung dieser Körper ist im Allgemeinen noch Folgendes zu erwähnen. Zur Gewinnung von Erythroextrin I ist die Einwirkung der Säure so zu leiten, dass die Drehung des Reactionsproductes 188—190° beträgt und die Reduction auf Dextrose ber. 10—14 pCt. Die Jodreaction ist dabei stark violett. Für Erythroextrin II sucht man eine Drehung von 180—185° und eine Reduction von 14—18 pCt. zu erzielen. Jodreaction rothviolett bis rothbraun.

*Achroodextrins.* Je 120 g Kartoffelstärke wurden mit 400 ccm Wasser von 65° und 20 ccm einer 5 procentigen Oxalsäurelösung angerührt und verkleistert. 1 St. bei 1.5 Atm. im Dampftopf. Neutralisirt, filtrirt,  $[\alpha]_D = 142^\circ$ . Jodreaction schwach rothbraun. R = 46.9 pCt. (D). Die Osazonprobe quantitativ<sup>1)</sup> ausgeführt lässt auf einen Gehalt von etwa 21 pCt. Dextrose und 34 pCt. Isomaltose schliessen; auf Dextrin kämen demnach 45 pCt.

Der durch Eindampfen der Flüssigkeit erhaltene Syrup wurde der üblichen Behandlung mit heissem Alkohol von bestimmter Stärke und Menge unterworfen.

## I.

Durch 6 Fällungen mit 82 procentigem Alkohol in ca. 20 procentiger Lösung konnte die Hauptmenge des Zuckers entfernt werden. Die Drehung der Auszüge stieg dabei von 100 auf 160°.

Der Dextrinrückstand lieferte bei der weiteren Behandlung mit 85 procentigem Alkohol in 10 — 5 procentiger Lösung nach der 12. Fällung Auszüge, deren Drehung und Reduction ziemlich constant blieben, wenn erstere 185—188° erreicht hatte.

Die weitere Verarbeitung ergab, dass diese auffallende Erscheinung von der Anwesenheit eines zweiten Achroodextrins herrührt. Zur Entfernung desselben musste verdünnter gearbeitet werden. Nach

<sup>1)</sup> Um einen ungefähren Anhalt zu gewinnen für die Menge der vorhandenen Dextrose und Isomaltose wurde folgendermaassen verfahren: 20 ccm Lösung enthaltend 1 g Trockensubstanz wurden mit 2 g Phenylhydrazin und 2 g 50 procentiger Essigsäure 1½ Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt, darauf mit dem gleichen Volumen heissen Wassers verdünnt und durch ein kleines glattes Filter filtrirt. Der Filtrerrückstand (Dextrosazon) wurde zwei Mal mit je 20 ccm heissen Wassers nachgewaschen. Das Filtrat lieferte nach dem Abkühlen Isomaltosazon mit Spuren von Dextrosazon. Die Osazone wurden auf Thon gedrückt, 2 Stunden bei Zimmertemperatur und 2 Stunden im Trockenschranke bei 100° getrocknet, nach dem Erkalten abgeschabt und gewogen. Unter diesen Verhältnissen lieferte 1 g Dextrose etwa 1.26 g Osazon und 1 g Isomaltose ungefähr 0.6 Osazon. Es zeigte sich indessen, dass mehr als 50 pCt. Dextrin bei dieser Probe nicht zugegen sein durften, da sonst zu viel Isomaltosazon gelöst blieb und brauchbare Werthe nicht erhalten wurden.

weiteren 30 Fällungen mit 85 procentigem Alkohol in 5 bis 2 procentiger Lösung ergaben die Auszüge eine Reduction von 11—12 pCt. bei einem spec. Drehungsvermögen von  $192^\circ$  und einem Moleculargewicht von 1800—2000, also Werthe, welche mit den für das früher beschriebene diastatische Dextrin erhaltenen nahe übereinstimmten.

## II.

Die oben erwähnte Erscheinung eines Stillstandes in der Zerlegung der Dextrine bei einer mittleren Reduction von 23 pCt. legte die Vermuthung nahe, dass noch ein zweites Achroodextrin vorhanden sein könnte. Um der Sache auf den Grund zu kommen, war es daher nöthig, alle Auszüge, welche dieses Dextrin enthalten mussten, zu vereinigen und einer weiteren Fractionirung zu unterwerfen. Es waren dies besonders die Auszüge 5—20 mit einer Drehung von  $155^\circ$  bis  $190^\circ$  (etwa  $\frac{1}{4}$  des Ausgangsmaterials). Durch 15 malige Behandlung mit 90 procentigem Alkohol in 10—8 procentiger Lösung wurde die Hauptmenge des Zuckers (haupts. Isomaltose) entfernt; die Drehung der ersten Auszüge stieg rasch durch 4 Fällungen von  $135^\circ$  auf  $170^\circ$ , dementsprechend fiel das Reduktionsvermögen. Nach der 13. Fällung wurde sowohl der Rückstand als auch der Auszug als krystallinische Masse erhalten; letzterer zeigte bei einer Drehung von  $181^\circ$  ein Reduktionsvermögen von ca. 30 pCt. (M.). Von der 16. Fällung an blieb das Drehungsvermögen der Auszüge bei  $184^\circ$  und das Reduktionsvermögen bei 25 pCt. (M) während mehrerer weiterer Fällungen constant. Die Analyse des Rückstandes ergab  $[\alpha]_D 188$ ,  $R_m 20$  pCt., Mol.-Gew. 1350, Werthe, welche auf ein Gemenge hindeuteten. Es wurde nun versucht, das fragliche Achroodextrin aus den Auszügen von Versuch II und den ersten 4 Auszügen (100 bis  $140^\circ$ ) von Versuch I zu isoliren. Die letzteren, welche reich an Zucker waren, liess man zuerst zur Entfernung der Dextrose vergähren (370 g Trockensubstanz in 16 procentiger Lösung mit 30 g dickbreitiger Bierhefe bei Zimmertemperatur angestellt). Sobald mittels der Osazonprobe Dextrose nicht mehr nachzuweisen war, wurde die Gährung durch Filtration unterbrochen. Es waren 50 pCt. vergohren, der Gährückstand enthielt etwa 72 pCt. Isomaltose und 28 pCt. Dextrin. Durch 3 heisse alkoholische Fällungen mit 90 procentigem Alkohol in 20—15 procentiger Lösung wurde die Hauptmenge des Zuckers entfernt; der 3. Auszug bestand aus ziemlich reiner Isomaltose  $[\alpha]_D = 140^\circ$ ,  $R = 82,4^\circ$ , Mol.-Gew. 322. Die sämtlichen Auszüge mit der Drehung unter  $170^\circ$ — $175^\circ$  wurden für sich mit 90—85 pCt. Alkohol in 10—5 procentiger Lösung vorgereinigt und die erhaltenen Dextrinrückstände mit einer Drehung von  $175^\circ$  vereint für die endgültige Zerlegung.

## III.

Von den Dextrinen standen ungefähr 140 g zur Verfügung. Der ausserordentlichen Schwierigkeiten wegen, welche die Trennung der Dextrine mit sich bringt, kann man nicht weniger als 100 g in Arbeit nehmen. Die Alkoholstärke der heissen Mischungen wurde möglichst auf 90 V.-pCt. gehalten. Die Concentration der Lösungen wurde allmählich von 10 pCt. auf 3 pCt. erniedrigt. Schon nach der 4. Fällung zeigte das Product Neigung zur Bildung von Sphärokrystallen, aber erst nach 25 Fällungen war die Reduction des nun sich ebenfalls krystallinisch abscheidenden Rückstandes auf 29 pCt. (M) gefallen.

Die Analyse des krystallinischen Rückstandes ergab  $[\alpha]_D = 180^\circ$ ,  $R_m = 24$ . Moleculargewicht 979. Letzteres würde einer Formel  $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 \cdot H_2O$ , Moleculargewicht 990 entsprechen. Wegen Mangels an Material konnten wir die Fractionirung nicht weiter treiben. Immerhin glauben wir annehmen zu dürfen, dass die angegebene Formel der Wahrheit nahe kommt. In hohem Grade bemerkenswerth ist die Neigung dieses Achroodextrins, Sphärokrystalle zu bilden. Wir bezeichnen dasselbe als Achroodextrin II<sup>1)</sup>.

## IV.

Die Auszüge der vorhergehenden Verarbeitung (ca. 100 g Trockensubstanz) haben wir weiter zu trennen versucht. Nach 30 Fällungen mit heissem 90 procentigen Alkohol erhielten wir ein krystallinisch sich abscheidendes Dextrin mit einer Reduction von 28 (M), einer Drehung von  $178^\circ$  und einem Moleculargewicht von 820. Dasselbe war als ein Achroodextrin II mit etwa 4 pCt. Isomaltose anzusprechen.

Ein weiteres Achroodextrin konnten wir nicht auffinden. Das einfachste theoretisch mögliche Dextrin müsste die Formel  $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 \cdot H_2O$  bzw.  $C_{36}H_{60}O_{31}$  haben und bei der Hydrolyse durch Diastase oder Säure glatt in Maltose oder Isomaltose zerfallen. Wir haben vergebens nach einem derartigen Dextrin gefahndet.

*Isomaltose.* Wie bereits bemerkt, konnten wir bei der Spaltung der Stärke durch Oxalsäure keine Maltose auffinden, wohl aber Isomaltose, welche dasselbe Osazon und dieselben analytischen Daten lieferte wie die mit Diastase erhaltene. Das Ergebniss der Osazonprobe gestattet den Schluss, dass unter geeigneten Bedingungen mit Oxalsäure reichliche Mengen von Isomaltose erhalten werden können. Unter den oben für die Darstellung von Achroodextrin angegebenen Bedingungen treten sicher 35–40 pCt. Isomaltose unter den Producten der Hydrolyse auf. Ob die Säureisomaltose aus einem Gemenge von zwei gegen verschiedene Hefearten sich verschieden verhaltenden

<sup>1)</sup> Vermuthlich identisch mit Mittelmeier's (s. o. Anm.) primärem Achroodextrin.

Isomeren besteht, wie das bei der diastatischen der Fall zu sein scheint, konnten wir noch nicht sicher ermitteln. Mit Bierhefe trat eine starke Gährung ein.

Stellen wir nun zum Schlusse die Spaltungsproducte der Stärke, welche einerseits mit Säure, andererseits mit Diastase erhalten wurden, zusammen, so ergibt sich folgende Reihe:

Mit Oxalsäure:	Mit Diastase:
Amylodextrin,	Amylodextrin,
Erythro-dextrin I,	Erythro-dextrin I,
Erythro-dextrin II $\alpha$ ,	—
Erythro-dextrin II $\beta$ ,	—
Achroodextrin I,	Achroodextrin I,
Achroodextrin II,	Achroodextrin II,
Isomaltose,	Isomaltose,
—	Maltose.
Dextrose.	—

Es frägt sich nun, ob die Säure- und die diastatischen Dextrine gleicher Moleculargrösse bei weiterer Einwirkung von Säure und Diastase die gleichen Producte liefern, überhaupt sich gleich verhalten. Nach unseren bisherigen Versuchen scheint dieses der Fall zu sein.

Wären die Dextrine somit identisch und würden auch die Erythro-dextrine II $\alpha$  und II $\beta$  mit Diastase erhalten werden, so würden sich die beiden hydrolytischen Processes nur noch dadurch unterscheiden, dass bei dem einen (Säure-) Process keine Maltose und als Endproduct der Hydrolyse Dextrose gebildet wird, während bei dem anderen (dem diastatischen) Maltose, und zwar als Endproduct entsteht.

Wir haben uns begnügt, lediglich die Spaltungsproducte der Stärke anzuführen, wie wir dieselben bei unseren Versuchen isoliren konnten. Wir nehmen indessen davon Abstand, eine Hypothese über die Reihenfolge oder die Art ihrer Entstehung aufzustellen, da wir im Laufe der Untersuchung zu der Ueberzeugung gelangten, dass zu diesem Behufe erst noch weiteres experimentelles Material beizubringen ist, welches sich aus einer Untersuchung der isolirten Dextrine ergeben muss.

## 314. Carl Goldschmidt: Ueber Dichlorbenzylidenacetone.

(Eingegangen am 6. Juni; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Das Dichlorbenzylidenacetone wurde bereitet, um aus seinem Oxim durch Abspaltung von Wasser zu einem Chlorisochinolin zu gelangen; es glückte nicht, einen solchen Körper zu bekommen. Zur Darstellung wurde Benzylidenacetone in Chloroform gelöst und in der Kälte Chlor eingeleitet. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb das Dichlorbenzylidenacetone als ein weisses, aus Alkohol in Nadeln krystallisirender Körper vom Schmp. 93°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5CHClCHClCOCH_3$ .

Procente: C 55.3, H 4.6.

Gef. » » 54.95, » 4.88.

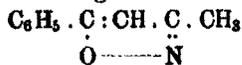
Dieses Keton spaltet beim Behandeln mit salzsaurem Hydroxylamin in alkalischer Lösung zuerst einmal Salzsäure ab; es entsteht das Oxim des Monochlorbenzylidenacetons vom Schmp. 133°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5CClCHC(NO_2)CH_3$ 

Procente: C 61.38, H 5.12.

Gef. » » 61.12, » 5.44.

Durch Natronlaugs wird nochmals Salzsäure abgespalten und es entsteht ein bei 65° schmelzender, in weissen, glänzenden Tafeln krystallisirender Körper von folgender Zusammensetzung:



Einen ähnlichen Körper hat Rupe erhalten aus dem Chlorbenzylacetophenon<sup>1)</sup>. Es liegt ein Phenylmethylisoxazol vor.

Analyse: Ber. Procente: C 75.43, H 5.6, N 8.74.

Gef. » » 75.11, » 6.14, » 8.78.

Das Phenylmethylisoxazol zeigt neutrale Reaction und löst sich in starken Säuren; durch Wasser wird es wieder gefällt. Mit Wasserdampf ist es leicht flüchtig.

Während nun das Oxim des Monochlorbenzylidenacetons bei der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln kein Chlorisochinolin liefert, bekam ich aus dem Chlorzimmtaldoxim durch Phosphorperoxyd oder rauchende Schwefelsäure ein Chlorisochinolin. Chlorzimmtaldoxim bereitete ich nach den Angaben von Naar<sup>2)</sup>: 20 g Oxim wurden mit Phosphorperoxyd erwärmt und die Reaktionsmasse alkalisch übergetrieben. Nach dem Ausäthern und Verdunsten des Aethers hinterblieb ein basisches Oel, dessen Pikrat bei 177° schmolz; die reine Base erstarrte und schmolz bei 45°. Die Ausbeute war gering.

Analyse des Pikrates.

Ber. Procente: N 14.28. Gef Procente: N 14.52.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 966.<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 249.

## 315. K. Lagodzinski: Ueber 2.3-Dioxyanthracen.

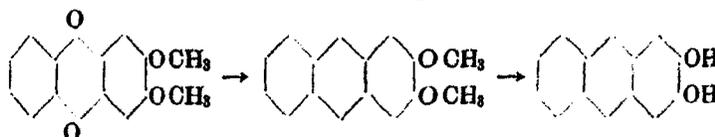
[V. Mittheilung über Anthrachinone.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Durch die vor Kurzem aufgefundene Synthese von Aethern der Oxyanthrachinone ist der Hystazarindimethyläther<sup>1)</sup> eine leicht zugängliche Substanz geworden. Behandelt man denselben mit Zinkstaub und verdünntem Ammoniak, so tritt eine blutrothe Färbung ein, welche mit fortschreitender Reduction der Ketongruppen stetig abnimmt und schliesslich in eine schwach gelbgrüne übergeht. Aus dem Reactionsproduct lässt sich, nach dem Entfernen des überschüssigen Ammoniaks, das 2.3-Dimethoxyanthracen mittels Alkohol isoliren.

Dasselbe ist in den meisten Lösungsmitteln ziemlich löslich. Aus hochsiedendem Ligroin erhält man es in farblosen Blättchen, welche bei 203–204° schmelzen. Seinem Aussehen nach ähnelt der Körper sehr dem Anthracen; auch die alkoholische Lösung zeigt die charakteristische Anthracenfluorescenz.

Bei langsamem Erhitzen sublimirt er, wenn auch weniger leicht wie das Anthracen. Mit Pikrinsäure entsteht ein leichtlösliches, dunkelbraun gefärbtes Pikrat. Bei längerem Aufbewahren der Lösungen von 2.3-Dimethoxyanthracen wird dasselbe höchst wahrscheinlich polymerisirt; sowohl die Löslichkeit wie der Schmelzpunkt weisen alsdann bedeutende Unterschiede auf. Die Reduction des Hystazarindimethyläthers zu Dimethoxyanthracen mittels verdünntem Ammoniak und Zinkstaub verläuft fast quantitativ.



Erhitzt man das Dimethoxyanthracen mit Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127°, so werden die beiden Methoxygruppen verseift und es entsteht das freie 2.3-Dioxyanthracen.

In Alkalien und Ammoniak löst sich dasselbe sehr leicht auf unter Bildung grünlich-gelb gefärbter Lösungen. Das Dioxyanthracen ist in Aether, Chloroform, Eisessig, Benzol und Alkohol sehr leicht, in Ligroin ziemlich leicht löslich.

Die Substanz zeigt nur geringe Neigung zum Krystallisiren; als bestes Lösungsmittel ist noch hochsiedendes Ligroin zu empfehlen. Man erhält es daraus in Gestalt von undeutlichen Kryställchen, die nur sehr schwach gelb gefärbt sind. Der Schmelzpunkt lässt sich nicht beobachten, da die Substanz, auf höhere Temperatur erhitzt,

<sup>1)</sup> K. Lagodzinski, diese Berichte 28, 118.

sich bräunt und schliesslich verkohlt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Dioxyanthracen mit braunrother Färbung auf. Beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung geht die braunrothe Färbung in eine schmutzig-grüne und endlich in unreines Blau über, dabei tritt der Geruch nach Schwefligsäureanhydrid auf.

Um das Vorhandensein von zwei Hydroxylgruppen festzustellen, wurde das Verhalten des Dioxyanthracens gegen Essigsäureanhydrid genauer untersucht. Erhitzt man dasselbe mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von essigsaurem Natron, so entsteht ein Diacetylderivat. Gegen verdünnte Alkalilaugen verhält sich das letztere indifferent; erst beim Kochen tritt langsam Verseifung der Acetylgruppen ein, wobei die oben erwähnte grüngelbe Lösung des Dioxyanthracens gebildet wird.

Das Diacetat krystallisirt aus Ligroin in kleinen, centrisch gruppirten, schwach gelb gefärbten Kryställchen, welche unscharf bei 155 bis 160° schmelzen. Dasselbe zeigt eine schwache Anthracenfluorescenz.

#### Oxydationsversuche des 2.3-Dioxyanthracens.

Von besonderem Interesse war die Oxydation des Dioxyanthracens. Da die 2.3-Anthracenderivate bisher vollkommen unbekannt geblieben sind, so bietet das neu dargestellte 2.3-Dioxyanthracen ein Mittel dar, um die Frage nach der Existenzfähigkeit des 2.3-Anthraquinons experimentell zu beantworten.

Uebergieset man in Wasser fein vertheiltes Dioxyanthracen mit Eisenchlorid, so tritt selbst nach kurzem Kochen keine Aenderung ein; dasselbe Verhalten zeigt sich auch beim Behandeln mit Platinchlorid oder Goldchlorid. Verdünnte Salpetersäure ist in der Kälte ohne Wirkung; beim Kochen wird die Substanz zersetzt. Durch wässrige Chromsäure wird dieselbe sowohl in der Kälte, wie nach längerem Erwärmen nicht verändert. Alkalische Ferricyankaliumlösung fällt ein missfarbiges, unfassbares Product.

Aus diesen Versuchen ist zur Genüge ersichtlich, dass das 2.3-Dioxyanthracen gegen Oxydationsmittel ein sehr auffallendes Verhalten aufweist. Dasselbe zeigt einen ausgeprägten Diphenolcharakter, nicht aber die Eigenschaften eines Hydrochinons.

Sucht man den gefundenen Thatsachen eine theoretische Deutung zu geben, so ist sie höchst wahrscheinlich auf das Nichtvorhandensein von doppelten Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen in der Stellung 2.3 zurückzuführen.



Aus dieser Schlussfolgerung ergibt sich auch die Nichtexistenzfähigkeit des 2.3-Anthraquinons.

Von den vier theoretisch möglichen eigentlichen Chinonen des Anthracens bleibt schliesslich noch das 1.4-Anthrachinon unerforscht.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung wurde ich von Hrn. cand. G. Lorétan aufs Beste unterstützt. Ich spreche demselben auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

Genf, Universitätslaboratorium.

316. P. Friedländer: Ueber eine Reaction der  
 $\alpha$ -Nitronaphtalin-3.8-disulfosäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Die oxydirende Wirkung der Nitrogruppe in aromatischen Verbindungen ist bekannt und wird in einer grossen Anzahl von Fällen praktisch angewandt, wie beispielsweise beim Nitrobenzolfuchsinprocess, bei der Skraup'schen Chinolinsynthese u. a. m. Weniger zahlreich sind die Reactionen, bei welchen die Nitrogruppe ihren Sauerstoff ganz oder theilweise auf Atome desselben Moleküls überträgt, wie es der Fall ist bei der Bildung von Dibromanthranilsäure aus *o*-Nitrotoluol und Brom, von Stilbenderivaten aus *p*-Nitrotoluol und *p*-Nitrotoluolsulfosäure bei Einwirkung von Alkalien, bei einigen Derivaten der *o*-Nitrozimmtsäure (z. B. Isatin aus *o*-Nitrophenylpropionsäure u. a.).

Eine ähnliche Reaction, die wegen ihres eigenthümlichen Verlaufes Beachtung verdient, zeigt die  $\alpha$ -Nitro-3.8-naphtalindisulfosäure, welche beim Kochen mit conc. Natronlauge glatt in  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol-3.8-disulfosäure übergeht, eine Erscheinung, die an die Umlagerung der Phenylhydroxylaminderivate erinnert. Bei den bisher untersuchten isomeren Nitronaphtalinsulfosäuren konnte eine analoge Umlagerung nicht beobachtet werden.

$\alpha$ -Nitronaphtalin-3.8-disulfosäure entsteht beim Nitriren von 1.6-Naphtalindisulfosäure und kann in Folge der Schwerlöslichkeit ihrer Salze in Alkalien oder Kochsalzlösungen leicht isolirt werden. Sie bildet das Ausgangsproduct für die technisch gewonnene  $\alpha$ -Naphtol-3.8-disulfosäure (sogen. *s*-Säure).

Ihr neutrales Kaliumsalz ist in Wasser ziemlich leicht, in verdünnter Kalilauge fast unlöslich und krystallisirt wasserfrei in kurzen gelben Nadeln von der Zusammensetzung  $C_{10}H_5(NO_2)(SO_3K)_2$ .

Analyse: Ber. Procents: K 19.07.

Gef. » » 18.78, 18.80.

Das Calciumsalz bildet schwach gelb gefärbte, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das noch löslichere Baryumsalz krystallisirt in flachen radialen Nadeln, das Zinksalz in langen dünnen, fast farblosen Krystallen. Blei- und Kupfersalze sind sehr leicht löslich.

Versetzt man eine heisse conc. wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit überschüssiger, sehr conc. Natronlauge, so fällt dasselbe zunächst aus, geht aber beim Kochen mit rothbrauner Farbe wieder in Lösung.

Unterbricht man jetzt das Erwärmen (bei zu langem Erhitzen tritt völliger Zerfall des Moleküls unter Ammoniakentwicklung ein), so erstarrt die Flüssigkeit zu einem gelatinösen Brei haarfeiner grünschimmernder Nadelchen, die sich über Asbest absaugen lassen. Sie stellen das basische Natronsalz einer Säure dar, das sich in Wasser ausserordentlich leicht mit gelbbrauner Farbe löst und durch Zusatz von wenig Salzsäure und Chlorkaliumlösung in das etwas schwerer lösliche neutrale Kaliumsalz übergeführt werden kann. Letzteres bildet kleine gelbe, radial gelagerte Nadeln von der Zusammensetzung  $C_{10}H_5NO_2(SO_3K)_2 + 1.5 H_2O$ .

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  6.19, K 19.07.  
Gef. » » 6.47, » 19.02.

Aus demselben erhält man das in grünen Nadelchen krystallisirende basische Kaliumsalz, das aus seiner gelbbraunen wässrigen Lösung durch Alkohol, nicht durch Kalilauge abgeschieden werden kann. Die entsprechenden basischen und neutralen Calcium- und Baryumsalze sind ebenfalls sehr leicht in Wasser löslich und krystallisiren in Nadeln.

Reductionsmittel führen die Salze in eine Amidosäure über, die in heissem Wasser leicht löslich ist und daraus in farblosen Nadeln krystallisirt. Sie lässt sich weder diazotiren noch mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen combiniren. Ihre alkalische Lösung färbt sich an der Luft schnell grün. Das Silbersalz bildet einen gelblich-weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag; Kalium-, Baryum- und Kupfersalze sind in Wasser sehr leicht löslich.

Bei Einwirkung von Natriumamalgam in schwach saurer oder neutraler Lösung wird eine Sulfogruppe (jedenfalls die in  $\alpha$ -Stellung<sup>1)</sup>) ausserordentlich leicht eliminirt unter Bildung einer in Wasser schwer löslichen, in silberglänzenden Blättchen krystallisirenden Monosulfosäure. Bei anhaltender Reduction in der Wärme verschwindet dieselbe und der mit Natriumcarbonat neutralisirten Flüssigkeit kann durch Benzol eine Substanz entzogen werden, die sich auf Zusatz von Ligroin in schwach gefärbten, leicht oxydablen Nadelchen abscheidet und sich durch Analyse und Reactionen als 1.4-Amidonaphtol erwies.

<sup>1)</sup> vergl. P. Friedländer und Ph. Lucht, diese Berichte 26, 3028.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8NH_2OH$ .

Procente: C 75.47, H 5.66.

Gef. » » 75.55, » 6.20.

Bei der Oxydation entstand  $\alpha$ -Naphthochinon, bei Einwirkung von Chlorkalk auf die salzsaure Lösung Naphthochinonchlorimid<sup>1)</sup> etc.

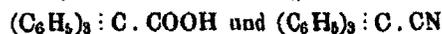
Die Amidosäure ist daher als 1.4-Amidonaphtol-3.8-disulfosäure, das Reactionsproduct von Natronlauge auf Nitronaphtalin-3.8-disulfosäure als 1.4-Nitrosonaphtol-3.8-disulfosäure anzusprechen.

Hrn. Dr. Herzfeld sage ich für seine eifrige Unterstützung meinen besten Dank.

### 317. Karl Weisse: Ueber Triphenylthienylmethan.

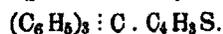
(Eingegangen am 28. Juni.)

Bekanntlich haben bisher alle Versuche, zum Tetraphenylmethan zu gelangen, nur zum Triphenylmethan oder zu anderen Spaltungsproducten geführt<sup>2)</sup>. Da die Verbindungen:



darstellbar sind, so ist von maassgebender Seite die Vermuthung ausgesprochen worden, dass die Raumerfüllung des Phenyls eine zu grosse sei, um die Anlagerung eines vierten Phenyls an dasselbe centrale Kohlenstoffatom noch zu gestatten, während die Einführung von Cyan und Carboxyl wegen ihrer geringeren Raumerfüllung möglich sei.

Bei dem grossen stereochemischen Interesse dieser Frage habe ich auf Veranlassung von Hrn. Professor Victor Meyer zunächst versucht, in das Triphenylmethan einen Thiophenrest einzuführen, welcher Versuch bei der grossen Reactionsfähigkeit des Thiophens aussichtsreicher erschien. — Das Ergebniss war ein überraschend günstiges. Durch blosses Kochen von Thiophen mit Triphenylcarbinol und Phosphorsäureanhydrid am Rückflusskühler erhält man mit der grössten Leichtigkeit den gesuchten Körper:



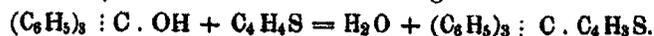
Derselbe krystallisirt aus einer Mischung gleicher Theile von Benzol und Ligroin in schönen Nadeln oder grösseren Prismen. Er löst sich schwer in Alkohol und Eisessig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 239°, der Siedepunkt — unter geringfügiger Zersetzung — bei 433—438° [corr.].

<sup>1)</sup> P. Friedländer und O. Reinhardt, diese Berichte 27, 238.

<sup>2)</sup> Hemilian, diese Berichte 7, 1204. E. u. O. Fischer, Ann. d. Chem. 194, 254. Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. 1884, I, 497. Magatti, diese Berichte 12, 1468. Schwarz, diese Berichte 14, 1523.

Analyse: Ber. Procente: C 84.66, H 5.52, S 9.82.  
 Gef. » » 84.33, » 5.51, » 9.75.

Der Körper entsteht nach der Gleichung:



Die ausserordentlich leichte und glatte Bildung dieses Körpers beweist, dass die Schwierigkeiten, welche man bisher bei der Darstellung des entsprechenden Benzolderivates gefunden hat, nicht auf stereochemischen Ursachen beruhen, sondern nur auf der geringeren Reactionsfähigkeit des Benzols gegenüber dem Thiophen und auf der relativ leichten Spaltbarkeit des bisher hypothetischen Tetraphenylmethans. Denn die Raumerfüllungen des Benzols und Thiophens dürften wohl nicht von verschiedener Grössenordnung sein.

Das Benzol wirkt auf Triphenylcarbinol nach Hemilian erst bei höherer Temperatur ein und führt dann anstatt zum Tetraphenylmethan nur zu seinen Spaltungsproducten.

Ich bin indess mit weiteren Versuchen zur Darstellung des Tetraphenylmethans, sowie mit dem Studium der beschriebenen Thiophenverbindung und ihrer Homologen beschäftigt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

### 318. Johannes Thiele und L. H. Wheeler: Umlagerung von Hydrazinen in *p*-Diamine.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. d. kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Die Umlagerung aromatischer Hydrazine zu Diaminen unter dem Einfluss von Säuren ist bisher nur bei den Hydrazoverbindungen beobachtet worden, welche je nach ihrer Constitution sehr leicht die Benzidin- oder Semidinbildung erleiden. Es sind indessen auch einige primäre Hydrazine mit freier *p*-Stellung einer Umlagerung unter der Einwirkung von Mineralsäuren fähig, und zwar entstehen dabei ziemlich glatt *p*-Diamine.

Während aber Hydrazoverbindungen sich schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur umlagern, ist bei den primären Hydrazinen nothwendig auf 200° zu erhitzen, wenn eine vollständige Umlagerung erreicht werden soll.

Man erhitzt das umzulagernde salzsaure Hydrazin mit etwa dem gleichen bis 3fachen Gewicht rauchender Salzsäure auf 180°, steigert die Temperatur ziemlich rasch auf 200° und erhält hier etwa 2 Stunden lang. Beim Oeffnen der Röhren ist etwas Druck vorhanden, da neben der Umlagerung auch in geringem Maasse eine Spaltung unter Bildung

von primärem Amin, Chlorammonium und Stickstoff einbergeht. Das Hydrazin ist, wenn man  $200^{\circ}$  erreicht hatte, vollkommen verschwunden, aus dem Röhreninhalt ist ein grosser Theil des entstandenen Diamins als Chlorhydrat auskrystallisirt, der Rest kann leicht aus der Mutterlauge nach den üblichen Methoden gewonnen werden.

Verdünte Schwefelsäure wirkt viel ungünstiger als rauchende Salzsäure, es bleibt ein grosser Theil des Hydrazins unverändert, ein anderer wird oxydirt, wie das Auftreten von schwefliger Säure beweist, und nur ein geringer Theil geht in *p*-Diamin über.

In geringem Maasse findet die Umlagerung auch statt, wenn man einfach das salzsaure Salz eines Hydrazins mit Wasser auf  $200^{\circ}$  erhitzt.

Phenylhydrazin, in der eben beschriebenen Art mit Salzsäure behandelt, liefert neben wenig Ammoniak und Anilin ein Chlorhydrat, dessen Base nach dem Umkrystallisiren bei  $140^{\circ}$  schmilzt. Durch die Lauth'sche und die Indaminreaction wurde dieselbe weiterhin als *p*-Phenylendiamin charakterisirt.

Analyse: Ber. Procente: N 25.92.  
Gef. » » 25.95.

*o*-Phenylendiamin war nicht nachzuweisen.

Aus *p*-Tolylhydrazin sowohl wie  $\beta$ -Naphthylhydrazin, also aus Hydrazinen mit besetzter *p*-Stellung konnten keine Diamine erhalten werden; die Röhren öffneten sich unter starkem Druck, das Hydrazin war zersetzt und es fand sich neben Chlorammonium *p*-Toluidin resp.  $\beta$ -Naphtylamin vor.

Unsymmetrisches Methylphenylhydrazin, mit dem gleichen Gewicht rauchender Salzsäure auf  $200^{\circ}$  erhitzt, verhält sich wie Phenylhydrazin, d. h. es wird Methyl-*p*-phenylendiamin gebildet, dessen salzsaures Salz durch Krystallisation aus Alkohol leicht in weissen Blättern aus dem Röhreninhalt isolirt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}N_2 \cdot 2HCl$ .  
Procente: N 14.36, Cl 36.41.  
Gef. » » 14.28, » 36.44.

Mit Eisenchlorid, dann mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff gab das Salz die für Methyl-*p*-phenylendiamin charakteristische Roth- und dann Blaufärbung<sup>1)</sup>.

Diphenylhydrazin,  $(C_6H_5)_2N \cdot NH_2$ , giebt nur unerspriessliche blaue Schmierer.

<sup>1)</sup> Bernthsen und Goske, diese Berichte 20, 980.

319. E. A. Schneider: Nachweis kleiner Mengen Kaliumcyanats im Cyankall.

(Eingegangen am 24. Juni.)

Bis jetzt ist keine Methode bekannt gewesen, um kleine Mengen Kaliumcyanat im Cyankali rasch und mit Sicherheit zu erkennen. Gelegentlich einiger Versuche über das Verhalten von Cyankalilösungen gegenüber Sauerstoff stellte sich die Notwendigkeit ein, eine derartige Reaction aufzufinden.

In einer Abhandlung »Zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs« beschreibt Blomstrand<sup>1)</sup> das Kobaltsalz der Cyansäure,  $\text{Co}(\text{CNO})_2 + 2 \text{K CNO}$ , folgendermaassen:

»Vermischt man Lösungen von cyansaurem Kali mit essigsäurem Kobaltoxydul, so wird die Flüssigkeit intensiv blau und scheidet allmählich grosse, dunkel lasurblaue quadratische Krystalle des gesuchten Salzes ab, gewöhnlich tafelförmige, seltener spitze Pyramiden.

Es lag auf der Hand, diese, in der That intensiv lasurblaue Färbung zur Erkennung der Cyansäure zu benutzen, und vor Allem eine Trennungsmethode für Cyansäure und Cyanwasserstoff auf der verschiedenen Löslichkeit des Kobaltcyanürs und Kobaltcyanats zu gründen. Man fand jedoch, dass sich einerseits Kobaltcyanür in schwer filtrirbarer Form abscheidet, andererseits dass die Cyansäure-reaction im Filtrate häufig undeutlich wird. Ferner wurde beobachtet, dass die lasurblaue Färbung der Lösung bei Verdünnung mit Wasser gänzlich verschwindet, beim Zusatz von Alkohol dagegen in markanter Weise hervortritt. Ausserdem konnte bemerkt werden, dass die Reaction empfindlicher ausfällt, wenn Kobaltacetat statt Kobaltnitrat angewandt wird.

Mit Kobaltnitrat lässt sich nicht weniger als 1 g Kaliumcyanat in 100 ccm wässriger Lösung nachweisen, mit Kobaltacetat dagegen ist die blaue Färbung noch in 0.5 procentiger Lösung, namentlich in grösserer Flüssigkeitsschicht sichtbar.

Bei Anwendung von 90—95 procentigem Alkohol als Lösungsmittel kann man noch 0.0033 g Kaliumcyanat in 100 ccm mit Kobaltacetat nachweisen.

Die Kobaltreaction auf Cyansäure wird durch die Gegenwart nur kleiner Mengen Kaliumcyanids beeinträchtigt. Aus diesem Grunde ist es nicht thunlich, sich nur mit einer vorläufigen annähernden Trennung des Cyanats von Cyanid vermittelt Alkohol zu begnügen. Das Kaliumcyanid, welches in der alkoholischen Lösung verbleibt, ist genügend, um die Kobaltreaction unkenntlich zu machen.

Man verfährt deshalb am besten folgendermaassen: Durch die zu prüfende Flüssigkeit, welche so concentrirt als nur thunlich ange-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 3, 206.

wandt werden soll, wird ein rascher Kohlensäurestrom bis zur völligen Zersetzung des Cyanids und Austreibung aller Blausäure geleitet. Zehnkugelhöhren leisten hierbei gute Dienste.

Die Zersetzung von 3 g Kaliumcyanid in 10procentiger Lösung geschieht beispielsweise innerhalb 45 Minuten.

Die zurückbleibende Flüssigkeit wird mit Alkohol versetzt, um das Kaliumcarbonat auszufällen. Das alkoholische Filtrat wird nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure mit Kobaltacetat geprüft.

Kommt es darauf an, grössere Mengen, etwa 20 g Kaliumcyanid in Arbeit zu nehmen, so wird dasselbe in möglichst wenig Wasser gelöst. Man fällt zuerst den grössten Theil des Cyanids mit Alkohol aus, leitet durch das alkoholische Filtrat Kohlensäure, um das noch darin enthaltene Cyankali zu zersetzen, filtrirt vom Kaliumcarbonat ab und verjagt aus dem alkoholischen Filtrat die Cyanwasserstoffsäure durch Einleiten eines raschen Stromes Kohlensäure, wobei auf dem Wasserbade erwärmt werden kann, um den Vorgang zu beschleunigen. Auf Zusatz von mehr absolutem Alkohol fällt eine neue Menge Kaliumcarbonat aus und nun kann das Filtrat mit Kobaltacetat geprüft werden.

Bei Anwendung dieser Methoden gelang es von 1 bis 0.35 Theile Kaliumcyanat in 100 Th. Kaliumcyanid nachzuweisen.

Es ist leicht einzusehen, dass die Empfindlichkeit der Reaction von dem Volumen der wässrigen Lösung, welche im Anfang zur Prüfung vorliegt, abhängt. Je concentrirter die wässrige Lösung war, desto concentrirter fällt die alkoholische Lösung des Cyanats aus und desto schärfer tritt die Kobaltreaction auf.

Am sichersten gelingt die Prüfung auf Cyansäure, wenn jedes Erhitzen, namentlich der wässrigen Lösungen vermieden wird. Alkoholische Lösungen des Kaliumcyanats sind beim Erwärmen stabiler als wässrige. Hier mag bemerkt werden, dass die gewöhnliche Vorstellung von der Unbeständigkeit der Kaliumcyanatlösungen einigermaassen übertrieben ist, wie folgender Versuch lehrt: 50 ccn einer einprocentigen Kaliumcyanatlösung wurden eine Stunde lang am Rückflusskühler zum lebhaften Kochen erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit roch die Flüssigkeit deutlich nach Ammoniak, zeigte aber noch immer in ganz ausgesprochener Weise die Kobaltreaction.

Es ist möglich, dass mit Hilfe dieser Reaction entschieden werden kann, ob durch Behandlung von oxysulfocarbaminsaurem Ammonium mit Quecksilberoxyd das Ammoniumsalz der Cyansäure oder der Isocyansäure erhalten wird. Fleischer<sup>1)</sup>, der Versuche in dieser Richtung anstellte, berücksichtigte nur die Blei- und Silbersalze.

Zürich, Chem.-Techn. Laboratorium des Polytechnicums.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 436.

320. F. Kehrman und M. Tikhvinsky:  
Nitrotoluhydrochinon.

(Eingeg. am 27. Juni.)

Vor mehreren Jahren<sup>1)</sup> hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. R. Brasch durch Nitrierung des Diacetyltoluhydrochinons ein Monoacetyl-dinitrotoluhydrochinon und daraus durch Verseifung ein Dinitrotoluhydrochinon dargestellt und beschrieben. Hr. Brasch machte damals die Beobachtung, dass die beim Umkrystallisiren des rohen Monoacetyldinitrotoluhydrochinons aus Chloroform resultirenden Mutterlaugen bisweilen nadelförmige Krystalle abschieden, welche in Form, Schmelzpunkt und Löslichkeit von dem Hauptproduct verschieden waren, deren geringe Menge aber nicht zur näheren Untersuchung anreichte. Es ist uns nun kürzlich, gelegentlich einer zu anderen Zwecken unternommenen Reindarstellung der früher beschriebenen Substanzen, gelungen, festzustellen, dass das erwähnte Nebenproduct ein Monoacetylmononitrotoluhydrochinon ist, aus welchem durch Abspaltung der Acetylgruppe leicht ein bisher nicht bekanntes Nitrotoluhydrochinon erhalten werden konnte.

Nachdem wir zunächst vergeblich versucht hatten, die Substanz durch Umkrystallisiren der aus den Chloroform-Mutterlaugen anschliessenden Fraction aus Ligroïn zu reinigen, in welchem Lösungsmittel dieselbe etwas leichter löslich ist, wie das beigemengte Dinitroderivat, führte uns endlich folgendes Verfahren zum Ziele, welches sich auf den Umstand gründet, dass der Mononitrokörper etwas schwächer sauer ist, wie der Dinitrokörper. Die betreffende Fraction wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst, eine concentrirte wässrige Lösung von Natriumacetat in grossem Ueberschuss hinzugefügt und dann mit viel Wasser verdünnt.

Hierbei bleibt der acetylrte Dinitrokörper als Natronsalz in Lösung, während der acetylrte Mononitrokörper schon fast rein ausfällt. Durch nochmalige Wiederholung dieser Behandlung und Umkrystallisiren aus Ligroïn wurde die Substanz ganz rein erhalten. Zur Analyse wurde dieselbe bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9NO_2$ .

Procente: C 51.18, H 4.26, N 6.39.

Gef. » » 51.33, » 4.38, » 6.70.

Das Acetylderivat krystallisirt aus Ligroïn in hell citrongelben, glänzenden langen Nadeln vom Schmp. 118—120° und ist in Alkohol, Benzol, Chloroform u. s. w. leicht löslich. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist rothbraun. Versetzt man die kalte alkoholische Suspension des Körpers mit conc. Natronlauge, so erfolgt fast mo-

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 39, 363.

mentan Farbenwechsel durch Rothbraun in intensives Blauviolett, indem die Acetylgruppe abgespalten wird.

Zur Gewinnung des Verseifungsproductes wurde die nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure goldgelb gewordene Lösung ausgeäthert und der gelbrothe krystallinische Aetherrückstand aus siedendem Ligroin umkrystallisirt. Die Menge der erhaltenen, glänzend gelbrothen Nadeln reichte nur zu einer Stickstoffbestimmung, welche mit bei 100° getrockneter Substanz ausgeführt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7NO_4$ .

Procente: N 8.28.  
Gef. » » 8.66.

Das Mononitrotoluhydrochinon schmilzt bei 122—124°, ist in Wasser, Alkohol, Aether sehr leicht, ziemlich schwierig in Ligroin löslich. Die Lösungen sind gelbroth gefärbt und etwas dunkler wie diejenigen des Dinitroderivates. Die aus Ligroin krystallisirte Substanz besitzt die Farbe des Kaliumbichromats, während das früher beschriebene Dinitroproduct aus Benzol und Chloroform in goldgelben Krystallen erscheint. Aus wässrigem Alkohol erhält man indessen beide Substanzen von fast gleichem Aussehen, nämlich in rothgelben Tafeln. Solche Krystalle des Dinitrokörpers enthalten aber 1 Mol. Krystallwasser und werden beim Liegen an der Luft unter Verlust desselben rasch gelb und trübe, während die Tafeln des Mononitrokörpers wasserfrei und luftbeständig sind. In Alkalien lösen sich beide Nitrokörper mit fast gleicher intensiv blauvioletter Farbe.

Durch halbstündiges Kochen des Mononitrokörpers mit Essig-anhydrid und Natriumacetat entsteht ein Diacetylderivat, welches aus Ligroin in farblosen Täfelchen krystallisirte und bei 101—104° etwas unscharf schmolz.

Analyse: Ber. Procente: N 5.88.  
Gef. » » 5.60.

Genf, Universitäts-Laboratorium, 15. Juni 1895.

### 321. F. Kehrman: Zur Constitution der Fluorindine.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Hr. Nietzki hält die kürzlich<sup>1)</sup> von mir mitgetheilten synthetischen Beweise für die Fluorindinformel von Fischer und Hepp<sup>2)</sup> für hinfällig und spricht die Ansicht aus, dass sowohl die gemischten Fluorindine wie das Chlorfluorindin nicht analysirt seien<sup>3)</sup>.

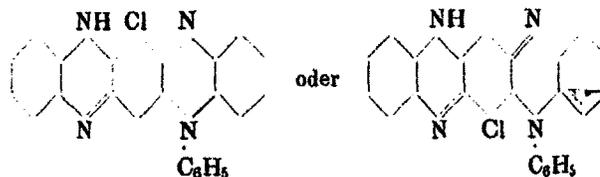
<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3348.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 2789.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1359.

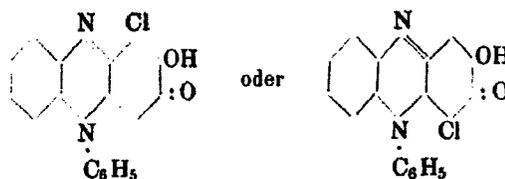
Das veranlasst mich, aus der bereits recht stattlichen Reihe von Beobachtungen meiner Schüler über Fluorindine einige für meine Ansicht besonders beweisende Fälle schon jetzt in thunlichster Kürze hier mitzuthemen. Dieselben sind experimentell von Hrn. H. Fühner bearbeitet.

Chlorphenylfluorindin.



Dieses schöne Fluorindin erhält man in guter Ausbeute und ganz rein nach folgendem Verfahren:

Man mischt das früher<sup>1)</sup> beschriebene Condensationsproduct aus Chlordioxychinon und Phenyl-*o*-phenylendiamin, welchem eine der beiden folgenden Formeln zukommt:



als feines trockenes Pulver mit etwa 3 Mol. *o*-Phenylendiaminchlorhydrat und der 10fachen Gewichtsmenge reiner Benzoesäure und erhitzt in einem Rundkolben (derselbe ist thunlichst klein zu wählen) im Paraffinbade unter unausgesetztem Bewegen der Flüssigkeit rasch bis zum Sieden der Säure. Nachdem der Kolbeninhalt eben aufgekocht hat, giesst man denselben in eine von aussen gekühlte Porzellanschale und löst die erstarrte und gepulverte tiefblaue Schmelze in der eben hinreichenden Menge siedendem Alkohol. Man setzt nun einige Tropfen Salzsäure zu und lässt 24 Stunden stehen. Das in prachtvoll metallisch-grünen glänzenden Blättchen abgeschiedene Chlorhydrat wird wiederholt aus siedendem Alkohol, in welchem es verhältnissmässig löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält so eine ganz einheitliche Krystallisation des reinen Chlorhydrats. Von dem durch Oxydation des *o*-Phenylendiamins gebildeten einfachsten »Phenofluorindin«<sup>2)</sup> ist der Körper vollkommen verschieden. Das Chlorhydrat

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 589.

<sup>2)</sup> Ich schlage vor, das einfachste bisher bekannte Fluorindin »Phenofluorindin« zu nennen. Der Name »Homofluorindin«, welchen Fischer und Hepp demselben geben, ist schlecht gewählt, wie Nietzki mit Recht hervorhebt.

des Phenofluorindins ist selbst in siedendem Alkohol nur spurenweise löslich. Die Lösung des neuen Chlorhydrats ist in auffallendem Lichte tiefblau, in durchfallendem purpurroth und zeigt eine starke rothviolette Fluorescenz. Um daraus die Base zu gewinnen, versetzt man die siedende alkoholische Lösung desselben mit Ammoniak und dann tropfenweise mit siedendem Wasser; die Flüssigkeit nimmt eine prachtvoll eosinrothe Farbe an und zeigt feuerrothe Fluorescenz. Das sich rasch ausscheidende metallgrün glänzende Krystallpulver der Base wird abfiltrirt und bei 120—130° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{15}N_4Cl$ .

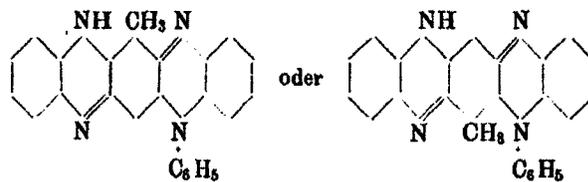
Procente: C 73.00, H 3.80, N 14.21.  
Gef. » » 73.47, » 3.90, » 14.23.

Die Formel des Phenofluorindins,  $C_{18}H_{12}N_4$ , verlangt

Procente: C 76.05, H 4.22, N 19.72.

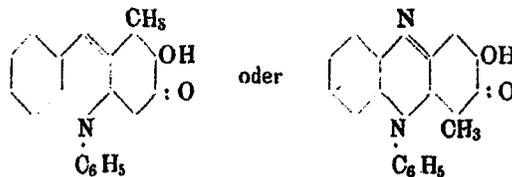
Wäre Letzteres auch nur in geringer Menge entstanden, so hätte es beim Auflösen der Schmelze in Alkohol in Form seines Chlorhydrats zurückbleiben müssen. Die Schmelze von 4 g des neuen Fluorindins löst sich jedoch rückstandslos schon in 300 cem siedendem Alkohol auf.

#### Methylphenylfluorindin



ist das leichtest lösliche der bisher beschriebenen Fluorindine und durch eminente Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Zu seiner Darstellung geht man von dem demnächst in den Annalen zu beschreibenden Condensationsproduct aus Dioxyluchinon und Phenyl-*o*-phenylendiamin aus, welchem eine der beiden folgenden Formeln zukommt:



Man behandelt dasselbe in der beschriebenen Art und Weise mit *o*-Phenylendiaminchlorhydrat und Benzoesäure, löst die tiefblaue Schmelze in Alkohol, fällt siedend mit Ammoniak und Wasser die Base aus, setzt zu deren siedend heisser alkoholischer Suspension tropfenweise Salzsäure, bis Alles mit blauer Farbe in Lösung ge-

gangen ist, fügt noch einige Cubikcentimeter Salzsäure hinzu und lässt krystallisiren.

Das in fast theoretischer Ausbeute in Gestalt kupferglänzender Krystalle ausgeschiedene Chlorhydrat wird zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält prächtige messingglänzende, centimeterlange Nadeln des Chlorhydrats, welches bei 100° getrocknet folgende Zahlen gab.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{19}N_4Cl$ .

Procente: Cl 8.64.

Gef. » » 8.51.

Die alkoholische Lösung des Chlorhydrats ist rein dunkelblau und fluorescirt nicht. Auf Zusatz von Ammoniak wird die Lösung violettstichig-roth und zeigt schwache hellrothe Fluorescenz. Auf Wasserzusatze fällt alsdann die Base als glänzendes Krystallpulver, welches bei 120° getrocknet analysirt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{18}N_4$ .

Procente: C 80.21, H 4.81, N 14.98.

Gef. » » 80.16, » 4.58, » 15.01.

Die mitgetheilten Thatsachen werden wohl genügen, um zu zeigen, dass die Fluorindin-Formel von Fischer und Hepp durch die chemische Synthese sicher begründet ist. Auch das aus Chlordioxychinon und *o*-Phenylendiamin erhaltliche Chlorfluorindin ist analysirt; da es aber in Folge der ungemein grossen Schwerlöslichkeit des Körpers bisher nicht gelungen ist, denselben befriedigend zu reinigen, sehe ich von der Mittheilung der erhaltenen Resultate bis auf Weiteres ab.

Hrn. Nietzki stimme ich in der Ansicht, dass der von ihm durch Reduction des Azins aus Tetraminobenzol und Benzil erhaltene blaus Farbstoff kein Fluorindin sei, vollkommen bei, aber nicht aus dem Grunde, weil derselbe keine Fluorescenz zeigt, sondern weil er, nach meiner Ansicht, eine andere Constitution hat wie die Fluorindine.

Rosindulin fluorescirt stark, das ganz analoge Aposafrafin nicht merklich; Rosindon fluorescirt ebenfalls deutlich, Benzolindon sehr schwach u. s. w. Der Beweis, dass Aposafrafin das einfachste Indulin der Benzolreihe ist und die entgegenstehenden Beobachtungen von Fischer und Hepp<sup>2)</sup> irrthümlich sind, ist in einer in kürzester Frist erscheinenden ausführlichen Abhandlung über die Beziehungen der Induline zu den Safraninen geliefert.

Genf, Universitäts-Laboratorium, 21. Juni 1895.

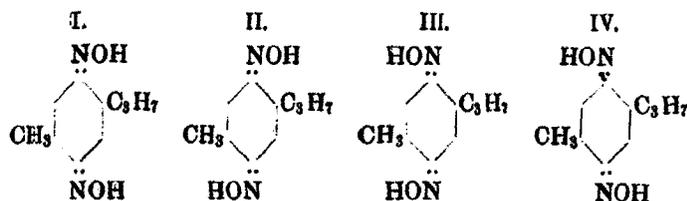
<sup>1)</sup> Diese Analyse ist von Hrn. Bürgin ausgeführt.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 286, 187.

322. E. Böhm: Ueber zwei verschiedene Formen des  
Diacetylthymochinondioxims.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Vor Kurzem<sup>1)</sup> hat F. Kehrman darauf hingewiesen, dass die Hantzsch-Werner'sche Theorie von dem Dioxim des Thymochinons und dessen Aethern vier raumisomere Modificationen zulässt.



In der Absicht, dieselben aufzusuchen, habe ich auf seine Veranlassung die bisher noch nicht bekannten Diacetylderivate des Thymochinondioxims untersucht.

Gut gereinigtes Thymochinondioxim wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und wasserfreiem, gut zerriebenem Natriumacetat in einem Kolben unter mässigem Erwärmen digerirt, wobei es allmählich in Lösung geht. Die völlige Lösung zeigt den Endpunkt der Reaction an. Die Flüssigkeit wird in kaltes Wasser gegossen, wobei das Diacetylderivat grob krystallinisch ausfällt. Dasselbe wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und zur Reinigung aus Ligroin umkrystallisirt. Hierbei scheiden sich farblose, compacte Krystallnadeln aus. Bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin zeigten sich jetzt neben den Nadeln geringe Mengen äusserst feiner, perlmutterartig glänzender Blättchen. Durch längeres Erhitzen der Ligroinlösung konnten grössere Quantitäten dieser Blättchen erhalten werden, die jedoch stets mit dem früheren nadelförmigen Product gemengt waren. Merkwürdigerweise zeigten beide Körper denselben Schmp. 110°; derselbe bot also keinen Beweis für die chemische Verschiedenheit der beiden Formen dar. Da dieselben jedoch ganz augenscheinlich in der Art zu krystallisiren von einander verschieden sind, so kann man annehmen, dass die eine Modification sehr labiler Natur ist und sich beim Erwärmen in die andere umwandelt, weshalb man bei der Schmelzpunktbestimmung wahrscheinlich nur stets die eine vor sich hat und daher denselben Schmelzpunkt für beide findet. Und zwar scheinen die perlmutterartigen Blättchen die stabilere Form zu sein, da sich dieselben beim längeren Erwärmen einer mit dem nadelförmigen Körper bereiteten Lösung bilden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 217.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{18}N_2O_4$ .

Procente: C 60.43, H 6.48, N 10.07.

Gefunden (Nadeln) » » 60.22, » 6.32, » 10.60.

» (Blättchen) » » 60.32, » 6.27, » 10.50.

Die Analysen beweisen also die gleiche Zusammensetzung beider Körper.

Eine nach der Raoult'schen Methode ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung beider Modificationen ergab ebenfalls für beide dasselbe Moleculargewicht.

Bez. für  $C_{14}H_{18}N_2O_4$ .

Moleculargew.: 278.

Gefunden (Nadeln): 261.5.

» (Blättchen): 264.

Es wurden nun einige Versuche angestellt, die beiden erhaltenen Modificationen in die von der Theorie verlangten noch fehlenden Formen umzulagern.

Zunächst wurde die nadelförmige Substanz im Schwefelsäurebad auf  $150^\circ$ , also  $40^\circ$  über ihren Schmelzpunkt, erhitzt. Es trat hierbei Bräunung des Körpers ein. Beim Umkrystallisiren der erhaltenen Schmelze konnten neben der unveränderten Substanz unreine, seidenartige Kryställchen von unscharfem Schmelzpunkt über  $140^\circ$  erhalten werden. Ihrem Aussehen und den Eigenschaften nach waren dieselben jedoch das unten angeführte noch unreine Monoacetylderivat des Thymochinondioxims.

Zweitens wurde etwas Jod zur Lösung des nadelförmigen Diacetylderivates in Ligroin zugesetzt, um dadurch etwa eine Umlagerung in ein Isomeres zu bewirken, doch zeigten sich nach dem Erkalten die bekannten perlmutterartigen Blättchen, diesmal allerdings ganz homogen, ohne Zusatz von dem nadelförmigen Product. Es scheint demnach das Jod die Umwandlung in das blättrige Product besonders leicht zu bewirken.

Bei einem weiteren Versuch mit Jod wurde Alkohol als Lösungsmittel benutzt, in welchem sich die Substanz viel leichter als in Ligroin löst. Es schieden sich nach dem Verdunsten der Flüssigkeit braune Krystallkrusten ab, welche nach oftmaligem Umkrystallisiren aus Benzol, Toluol und endlich aus Ligroin feine, seidenglänzende Kryställchen ergaben. Dieses neue Product erwies sich jedoch einfach als Monoacetylderivat des Thymochinondioxims, was durch die Analyse und durch sein Verhalten gegen verdünnte Natronlauge bewiesen wurde, in welcher es sich sogleich unter Salzbildung löste. Die Stickstoffbestimmung dieses Productes ergab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}N_2O_3$ .

Procente: N 11.87.

Gef. » » 11.60.

Die Abspaltung der einen Acetylgruppe erklärt sich leicht aus dem Umstande, dass hierbei Alkohol als Lösungsmittel angewendet wurde, welcher mit dem zugesetzten Jod die Bildung von Jodwasserstoff veranlasste; letzterer wirkte verseifend auf das Acetylderivat ein. Dass die verseifende Wirkung des Jodwasserstoffes auch noch weiter ging und die zweite Acetylgruppe abspaltete, bewies das in relativ grosser Menge ausgeschiedene Dioxim des Thymochinons.

Vorstehende Untersuchung hat gezeigt, dass das Diacetylthymochinondioxim in zwei von einander verschiedenen Formen aufzutreten vermag, die leicht in einander übergehen.

Es ist jedoch nicht gelungen, einen bindenden Beweis dafür beizubringen, dass dieselben zwei von den von der Theorie verlangten vier stereoisomeren Formen sind.

Genf, Universitäts-Laboratorium, Juni 1895.

### 323. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das Phenylcumalin und das sogenannte Dicotoin.

(Eingegangen am 27. Juni.)

In einer im verflossenen Jahre von uns veröffentlichten Abhandlung<sup>1)</sup> sprachen wir gelegentlich die Meinung aus, dass das von Jobst und Hesse beschriebene Dicotoin, dem dieselben die Formel  $C_{24}H_{34}O_{11}$  zuerkannten, nichts anderes als ein Gemenge von Cotoin und dem von uns in der wahren Cotorinde entdeckten Phenylcumalin sei. Kurze Zeit nun darauf bestätigte Hr. O. Hesse<sup>2)</sup>, unabhängig von uns, diese Annahme, indem er seine erste Formel als irrig anerkannte und das sogenannte Dicotoin nicht als Anhydrid des Cotoins, sondern als eine Verbindung gebildet aus Cotoin und einem andern Körper, über dessen nähere chemische Constitution er sich noch nicht Rechenschaft zu geben vermochte, auffasste. In dieser oben erwähnten Mittheilung, die von Hrn. Hesse veröffentlicht wurde, bevor derselbe noch Kenntniss von unserer Untersuchung über das Phenylcumalin haben konnte, herrscht nun eine derartige Verwirrung, dass es ziemlich schwer ist, auch nur zu ahnen, was der Verfasser eigentlich gemeint haben könnte. Eins indessen geht mit Sicherheit hervor, dass es nämlich Hrn. Hesse gelungen ist, aus dem sogenannten Dicotoin mit Hilfe von Petroleumäther eine Verbindung vom Schmp.  $61^{\circ}$  (reines Phenylcumalin schmilzt bei  $68^{\circ}$ ), welcher er die Formel  $C_{15}H_{12}O_4$  zuschreibt, zu isoliren. Alles andere

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 841.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1182.

ist unverständlich und zum Theile unrichtig. Beim Schmelzen des sogenannten Dicotoïns mit Kali erhielt Hesse einen Körper, den er für identisch hielt mit unserem Dioxymethylphenylcumarin, dessen Acetylverbindung, wie wir dies zeigten, bei der Condensation des Cotoïns mit Essigsäureanhydrid entsteht. Dieser Irrthum, der wohl hauptsächlich in der zufälligen Uebereinstimmung der Schmelzpunkte beider Körper zu suchen ist, führte ihn nun dahin, alle seine Verbindungen als Derivate des Phenylcumarins aufzufassen. Wahrscheinlich würde Hr. Hesse diese Verwirrung ganz vermieden haben, wenn er sich, wie er dies ja in der Folge gethan hat<sup>1)</sup>, überzeugt hätte, dass die Acetylverbindung des Dioxymethylphenylcumarins nicht aus einer in dem von uns untersuchten Cotoïn etwa enthaltenen Substanz, sondern vielmehr aus dem Cotoïn selbst sich bildet. Nach dieser uns somit zum grössten Theil unverständlichen Mittheilung blieb uns vorläufig nichts weiter übrig, als die von dem Herrn Verfasser in Aussicht gestellte ausführliche Abhandlung abzuwarten.

In dieser Arbeit<sup>2)</sup> nun bekommen die Sachen mit einemmal ein ganz anderes Aussehen: Die Verbindungen, welche von dem Herrn Verfasser in der oben erwähnten Mittheilung als Derivate des Phenylcumarins angesprochen wurden, verwandeln sich auf einen Schlag in Abkömmlinge des Phenylcumarins. Obwohl es für uns nicht schwierig ist, zu verstehen, wie der Herr Verfasser zu dieser neuen Erklärung seiner Resultate gekommen ist, so glauben wir doch, dass es angezeigt gewesen wäre, dies ausdrücklich anzudeuten.

In der erwähnten letzten Abhandlung nun erkennt Hesse das sogenannte Dicotoïn als eine Verbindung von Cotoïn und von einem Körper, der die Zusammensetzung und alle sonstigen Eigenschaften des von uns entdeckten Phenylcumarins besitzt; wegen einer geringen Schmelzpunktdifferenz (61°, statt des von uns gefundenen 68°) zweifelt er jedoch an der Identität seines Körpers mit dem unserigen. Wir zweifeln nun aber durchaus nicht daran, dass der von Hesse erhaltene Körper identisch mit dem unserigen ist, glauben vielmehr sicher, dass die Schmelzpunktverschiedenheit zum Theil auf einen geringeren Grad der Reinheit des Hesse'schen Products, wie das ja sich übrigens auch deutlich aus der Analyse

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_8O_2$ .

Procente: C 76.74, H 4.65

Gef. (von Hesse) » » 76.08, » 4.79

ergiebt, zurückzuführen ist.

<sup>1)</sup> Wir citiren hier wörtlich: »Diese Verbindung (Acetyldioxymethylphenylcumarin) habe ich auch nicht erhalten, als ich Cotoïn mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelte. Diese Berichte 27, 1184.

<sup>2)</sup> Weiter citiren wir: Dieser Körper, Acetyldioxymethylphenylcumarin, bildet sich zwar, wenn man Cotoïn mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat längere Zeit kocht . . . Ann. d. Chem. 282, 191.

Hesse nun fasst das Dicotin nicht als ein Gemisch von Cotoin und Phenylcumalin auf, wie wir das früher annahmen, sondern glaubt, dass die beiden Körper zu einer Verbindung geeint seien, die indessen schon in essigsaurer Lösung in ihre beiden Componenten zerfalle. Es würde sich also hier um eine moleculare Verbindung handeln, die nur im festen Zustande bestehen kann. So sehr diese Thatsache seltsam erscheinen könnte, ist sie völlig richtig. Phenylcumalin besitzt, wie wir gefunden haben, die Eigenthümlichkeit, sich mit den Phenolen (oder wenigstens mit einigen) zu verbinden, und giebt, wie wir weiter unten zeigen werden, mit den drei Bioxybenzolen im festen Zustande, auch durch ihre Krystallform wohlcharakterisirte Additionsproducte, die jedoch schon beim Lösen in Aether in moleculare Gemische übergehen. Da nun das Cotoin auch ein Phenol ist, kommt auch ihm die Eigenschaft zu, mit dem Phenylcumalin eine ähnliche Verbindung zu geben, und so erhält man in der That, wie dies Hesse beschreibt, nach Lösen gleichmolecularer Mengen beider Körper in Aether beim Verdünnen Krystalle der neuen Verbindung, des sogenannten Dicotins.

Ausser dem Dicotin, über dessen Zusammensetzung jetzt also kein Zweifel mehr herrscht, beschreibt nun Hesse in seiner erwähnten letzten Arbeit ein anderes von ihm in der Cotorinde aufgefundenes Product, das er Pseudodicotin nennt.

Diese neue Verbindung, die in ihren Eigenschaften sehr dem Dicotin ähnelt, soll nun eine moleculare Verbindung sein von Cotoin und einem neuen Körper von der Formel  $C_{11}H_8O_3$ , den Hr. Hesse als Oxyphenylcumalin auffasst. Ausser dem von uns entdeckten Phenylcumalin,  $C_{11}H_8O_2$ , sollte also in der wahren Cotorinde noch ein anderer Körper enthalten sein, dem ebenfalls die Eigenthümlichkeit zukommt, sich mit dem Cotoin zu verbinden. In seinen Eigenschaften soll der neue Körper dem Phenylcumalin sehr nahe kommen, ja vielleicht zu sehr, wenn man bedenkt, dass es sich um zwei Körper handelt, die um ein Atom Sauerstoff von einander verschieden sind. Nach Hesse besitzt das Phenylcumalin und das Oxyphenylcumalin fast denselben Schmelzpunkt ( $60-61^\circ$  und  $61^\circ$ ), desgleichen ihre entsprechenden Phenylhydrazinverbindungen ( $194^\circ$  und  $193^\circ$ ), ausserdem habe das Acetat des Oxyphenylcumalins,  $[C_{11}H_7(C_2H_5O)O_2]$  einen wenig verschiedenen Schmelzpunkt ( $65^\circ$ ), aber höher als das Oxyphenylcumalin selbst. Am bemerkenswerthesten ist jedoch das Verhalten des Oxyphenylcumalins bei der Kalischmelze. Hesse erhielt hierbei eine bei  $207^\circ$  schmelzende Verbindung, die beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt sich in ein bei  $221^\circ$  schmelzendes Anhydrid wandelt; die erstere soll die Zusammensetzung einer Phenylcumalinsäure,  $(C_{11}H_{10}O_2)$  besitzen und letzteres isomer mit Phenylcumalin sein und wurde deshalb von Hrn. Hesse  $\beta$ -Phenylcumalin be-

nannt. Nun ist der Uebergang des Oxyphenylcumalins in Phenylcumalinsäure mit Hilfe von Kali sicherlich von vornherein wenig wahrscheinlich, immerhin jedoch nicht unwahrscheinlicher als die Gleichung:  $C_{11}H_8O_2 + H_2O = C_{11}H_{10}O_2 + O$ , mit welcher sich Hr. Hesse über diesen Vorgang Rechenschaft zu geben versucht.

Dieses ungewöhnliche Verhalten des Oxyphenylcumalins führte uns dahin, nochmals die Producte der Kalischmelze unseres Phenylcumalins näher zu untersuchen. Vergangenes Jahr erhielten wir bei weitgetriebener Schmelze Benzoësäure. Oxyphenylcumalin giebt nach Hesse gleichfalls diese Säure, aber bei nicht zu weitgetriebener Schmelze soll neben derselben Phenylcumalinsäure, die durch ihr in Wasser wenig lösliches Kalisalz charakterisirt ist, entstehen. Als wir nun nach der Hesse'schen Vorschrift unser Phenylcumalin mit Kali verschmolzen, erhielten wir gleichfalls ein in Wasser wenig lösliches Kalisalz und daraus eine bei  $224^{\circ}$  schmelzende Säure, die in ihren Eigenschaften manche Aehnlichkeit mit der Hesse'schen Phenylcumalinsäure aufweist. Der von uns erhaltene Körper ist jedoch nichts anderes als *p*-Diphenylcarbonsäure, die sich nach Barth und Schreder auch bei lang fortgesetztem Schmelzen von Benzoësäure und Kali erhalten lässt. Selbstverständlich wollen wir hiermit nicht gesagt haben, dass die Hesse'sche Phenylcumalinsäure nichts anderes sei als *p*-Diphenylcarbonsäure, aber in Anbetracht der Analogie des Verhaltens des Phenylcumalins und des Oxyphenylcumalins und der Leichtigkeit, mit der aus dem ersteren *p*-Diphenylcarbonsäure entsteht, scheint uns die Annahme, dass bei der Hesse'schen Reaction diese Säure sich habe bilden und in Folge dessen seine Phenylcumalinsäure dieselbe habe enthalten können, nicht unberechtigt. So liesse sich vielleicht für die von Hesse beobachteten merkwürdigen Thatsachen zum Theile eine Erklärung finden.

In Anbetracht dieser Verhältnisse erschien uns eine neue Untersuchung der in der wahren Cotorinde enthaltenen Körper wünschenswerth und stellte die Firma E. Merck in Darmstadt in bekannter liebenswürdiger Weise, wofür wir hier nochmals unseren Dank aussprechen möchten, uns das nöthige Material zur Verfügung. In diesem erhaltenen Extract, aus dem vorher das Cotoïn entfernt worden war, musste also neben Phenylcumalin der von Hesse beschriebene Körper sich vorfinden. Nach einer langen und mühsamen Untersuchung fanden wir, dass das besagte Product nur aus Phenylcumalin und Paracotoïn (Bioxymethylenphenylcumalin) bestand. Den von Hesse beschriebenen Körper waren wir nicht im Stande aufzufinden. Dieses Resultat beweist natürlich nichts gegen die Existenz eines Oxyphenylcumalins, wir glauben aber, dass es angezeigt wäre, wenn Hr. Hesse jetzt in eingehenderer Weise die Eigenschaften seines Oxyphenylcumalins und seiner Derivate bestimmen würde.

Zur Stunde scheint uns die Zusammensetzung dieser Körper noch nicht genügend bewiesen zu sein.

*Verbindungen des Phenylcumalins mit Phenolen.*

Oben erwähnten wir, dass das Phenylcumalin mit Körpern phenolartiger Natur Additionsproducte zu bilden im Stande ist, die indessen nur im festen Zustande bestehen können. Wir haben nun einige dieser Körper näher untersucht und geben nachfolgend eine kurze Beschreibung.

*Phenylcumalin-Cotoïn (sogen. Dicotoin).*

Dieser Körper wurde jüngst schon von Hesse beschrieben und können wir seine Beobachtungen bestätigen. Dargestellt aus einem molecularen Gemisch von Phenylcumalin und Cotoïn werden beim Umkrystallisiren aus grösseren Mengen Petroläthers schwach gelbgefärbte glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $77^{\circ}$  erhaltenen. Hesse giebt für das Dicotoin den Schmelzpunkt  $74^{\circ}$  an <sup>1)</sup>, er fügt aber hinzu: »bei raschem Erhitzen wird jedoch derselbe bis gegen  $2^{\circ}$  höher gefunden«.

Wir zweifeln nicht, dass unsere Verbindung identisch ist mit seiner.

Von einer nochmaligen Analyse sahen wir ab, hingegen führten wir eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Aether aus. Die von uns erhaltenen Zahlen waren ähnliche wie Hesse in Eisessiglösung erhielt.

Concentration: 1.079, 2.260.

Erhöhung: 0.112<sup>o</sup>, 0.202<sup>o</sup>.

Moleculargewicht: Ber. 416. Gef. 213, 236.

*Phenylcumalin-Brenzcatechin.*

Erhalten durch Lösen gleichmolecularer Mengen von Phenylcumalin und Brenzcatechin in Aether. Beim freiwilligen langsamen Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich grosse, hellgelbe, bei  $64-66^{\circ}$  schmelzende Krystalle ab.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{14}O_4$ .

Procante: C 72.35, H 4.97.

Gef. » » 72.54, » 5.05.

Auch diese Verbindung gab uns in Aetherlösung ein Moleculargewicht, welches beweist, dass die beiden Körper in Lösung nicht als Verbindung zur Geltung kommen.

<sup>1)</sup> Bezüglich der Schmelzpunkte, die Hesse so oft um einige Grade verschieden von den unsern angiebt, möchten wir hier erwähnen, dass wir den Roth'schen Apparat nicht anwenden, da derselbe keinen Vortheil bietet. Unsere Schmelzpunkte bestimmen wir im Schwefelsäurebad mit einem Thermometer, dass wir von Zeit zu Zeit controlliren und dessen Scala bei  $+40^{\circ}$  beginnt. Hr. Hesse thäte gut, dieselbe Methode zu befolgen, wenn er seine Schmelzpunkte mit den unsern vergleichen will.

Concentration: 1.4800, 2.9256.

Erhöhung: 0.225°, 0.373°.

Moleculargewicht: Ber. für  $C_{17}H_{16}O_4$ : 282. Gef.: 139, 148.5.

Der Beweis, dass das Phenylcumalin mit dem Brenzcatechin und den andern Phenolen eine wirkliche Verbindung bildet, geht deutlich aus der Krystallform hervor. Alle diese Verbindungen besitzen eigene Krystallformen, die verschieden sind von denen der einzelnen Componenten. Diese Krystallmessungen wurden in bekannter liebenswürdiger Weise von Hrn. Prof. G. B. Negri in Genua ausgeführt und werden wir dieselben, sowie nähere Details in der Gazzetta Chimica veröffentlichen.

#### Phenylcumalin-Resorcin.

In gleicher Weise wie die vorige Verbindung durch Lösen gleichmolecularer Mengen der beiden Componenten erhalten. Die beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels erhaltenen hellgelben Krystalle schmelzen bei 110°.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{14}O_4$ .

Procente: C 72.35, H 4.97.

Gef. » » 71.86, » 4.96.

Die in Aetherlösung ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung beweist, dass auch das Phenylcumalin-Resorcin hierbei in seine Componenten zerfällt.

Concentration: 1.059, 2.066.

Erhöhung: 0.157°, 0.301°.

Moleculargewicht: Ber. 282. Gef. 142, 145.

#### Phenylcumalin-Hydrochinon.

In derselben Weise wie die vorigen Verbindungen erhalten. Die schönen prismatischen Krystalle schmelzen bei 108°.

Analyse: Ber. Procente: C 72.35, H 4.97.

Gef. » » 72.18, » 5.11.

In Aetherlösung zerfällt auch diese Verbindung, und das Moleculargewicht ergiebt das Mittel der beiden Componenten.

Concentration: 1.224, 2.191.

Erhöhung: 0.176°, 0.303°.

Moleculargewicht: Gef. 145, 152.

Für Körper, die, wie es scheint, nur im festen Zustande existiren können, hat die Krystallform natürlich ein grosses Interesse. Wir haben daher Hrn. Prof. Negri gebeten, auch das Phenylcumalin krystallographisch zu bestimmen, und stellen nun in der folgenden Tabelle die krystallographischen Constanten der drei Additionsproducte und ihrer einzelnen Componenten zusammen. Vor Allem sind, wie man sieht, die drei ersteren krystallographisch verschieden von den letzteren. Die Additionsproducte stehen aber in einer gewissen krystallographischen Beziehung einerseits zum Phenylcumalin, andererseits zu den entsprechenden drei Phenolen.

	Krystalleytem	a	b	c	A	B	C
Phenylcumalin . . . .	trimetrisch	1.2865:1	0.3679	90°	90°	90°	90°
Phenylcumalin-Brenzcatechin	monoklin	1.3269:1	0.6518	90°	99°26'	90°	90°
Phenylcumalin-Resorcin . .	monoklin	0.5332:1	0.3808	90°	94°35'	90°	90°
Phenylcumalin-Hydrochinon .	triklin	1.5911:1		94°45'	100°16'	97°10'	
Brenzcatechin . . . .	monoklin <sup>1)</sup>	1.6133:1		90°	93°15'	90°	90°
Resorcin . . . .	trimetrisch <sup>2)</sup>	0.5404:1	0.9105	90°	90°	90°	90°
Hydrochinon . . . .	monoklin	1.5585:1	2.605	90°	73°00'	90°	90°

#### Verhalten des Phenylcumalins bei der Kalischmelze.

Schon im vorigen Jahre erwähnten wir kurz, bei der Kalischmelze des Phenylcumalins Benzoesäure erhalten zu haben; wir hatten damals die Schmelze ziemlich weit getrieben, bis sie ein hellgelbes Ansehen angenommen hatte; es handelte sich jetzt darum, zu sehen, ob bei etwa nur mässigem Schmelzen des Phenylcumalins mit Kali man zu Phenylcumalinsäure, die Hesse aus dem Oxyphenylcumalin erhielt, gelangen könnte. Zu dem Zweck verfahren wir genau nach den Hesseschen Angaben. 8 g Phenylcumalin wurden in einem Silbertiegel mit 32 g Kali und der gleichen Menge Wasser so lange unter Umrühren gelinde erhitzt, bis die bräunliche Lösung schliesslich in eine gelbgraue krümlige Masse sich verwandelt hatte. An diesem Punkt löst sich die Schmelze nicht mehr völlig in Wasser, sondern lässt ein weisses Pulver zurück, das durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt wird. Beim Verdampfen des Filtrats im Silbertiegel und wiederholtem Erhitzen gelingt es, beim abermaligen Versetzen der Schmelze mit Wasser weitere Mengen dieses schwer löslichen Kalisalzes zu erhalten. Letzteres wurde nun zunächst in Wasser suspendirt und mit Aether behandelt. Auf diese Weise gelang es uns zunächst, eine geringe Menge einer aus Alkohol schön krystallisirenden und bei 103° schmelzenden Verbindung zu isoliren. Wir haben dieselbe indessen nicht näher untersucht, sondern unser Hauptaugenmerk sogleich auf das erwähnte Kalisalz gerichtet. Mit Schwefelsäure angesäuert, erhielten wir eine bedeutende flockige Fällung, die wiederholt mit Aether behandelt wurde. Beim Eindampfen dieser Lösungen schieden sich, bevor noch der Aether völlig verdampft war, im Kolben weisse, sogleich bei 223—224° schmelzende Nadeln ab. Aus Alkohol noch einige Male

<sup>1)</sup> Nach Bestimmungen von Prof. Negri.

<sup>2)</sup> Siehe Groth, Krystallographie. Um die Beziehung zum Phenylcumalin-Resorcin hervortreten zu lassen, wurden die Coordinaten-Ebenen (100), (001) der Groth'schen Orientirung vertauscht.

<sup>3)</sup> Unbeständige Modification (siehe Lehmann, Zeitschr. für Kryst. und Min. 1, S. 44). Um die Uebereinstimmung des Verhältnisses a : b im Hydrochinon und Phenylcumalin-Hydrochinon zu zeigen, wurden die Werthe von a und c mit einander vertauscht.

umkrystallisirt, wurden farblose bei 224° schmelzende Prismen erhalten, die bei der Analyse ergaben:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}O_2$ .

Procents: C 78.78, H 5.05.

Gef. » » 78.86, » 5.08.

Aus dieser Säure stellten wir uns das Kalisalz nochmals dar; wir versetzten eine alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischem Kali und krystallisirten den sogleich entstandenen Niederschlag nochmals aus Alkohol um. Die farblosen Blättchen ergaben folgenden Kaligehalt:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9O_2K$ .

Procents: K 16.52.

Gef. » » 16.68.

Bemerkenswerth ist, dass das von Hesse aus seinem Oxyphenylcumalin erhaltene Kalisalz fast dieselbe Menge Kali — Hesse fand 17.17 pCt K — enthält.

Die erhaltene Säure ist nun, wie wir schon erwähnten, nichts anderes als *p*-Diphenylcarbonsäure; in der That erhielten wir beim Destilliren derselben mit Aetzkalk Diphenyl. Für die *p*-Diphenylcarbonsäure wird nun ein etwas niedrigerer Schmelzpunkt, 218—219°, angegeben; wir haben daher, um jeden Zweifel bezüglich der Identität unseres Productes auszuschliessen, uns von Hrn. F. Severini (nach der Döbner'schen Methode<sup>1)</sup>) diese Säure darstellen lassen und gefunden, dass die aus dem Diphenyl dargestellte Säure in der That bei 224° schmilzt und in allen Eigenschaften mit der aus dem Phenylcumalin erhaltenen identisch ist.

Die Bildung der *p*-Diphenylcarbonsäure aus letzterem Körper bietet wenig Interesse, da Barth und Schreder<sup>2)</sup> auch bei längerem Schmelzen von Benzoesäure mit Kalihydrat dieselbe erhielten, indessen die von uns beobachtete Thatsache gewinnt eine gewisse Wichtigkeit, insofern Hesse die von ihm Phenylcumalinsäure genannte Säure aus dem Oxyphenylcumalin erhielt, wie wir, genau nach seinen Angaben verfahren, die *p*-Diphenylcarbonsäure aus dem Phenylcumalin erhalten konnten.

Untersuchung der festen Bestandtheile des Extracts der wahren Cotorinde.

Das von dem Hause E. Merck uns gütigst zur Verfügung gestellte Material stellte eine gelbliche krystallinische Masse dar, es enthielt mit Ausnahme des Cotoïns, das vorher daraus entfernt war, alle in der Rinde befindlichen festen Bestandtheile. Die Masse wurde zunächst, um sie von dem stark aromatisch riechenden Cotoöl möglichst zu befreien, nochmals scharf gepresst und sodann in Aether ge-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 172, 111.

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. 8, 808.

löst. So gelingt es, sogleich einen Theil der Bestandtheile, das Paracotoïn, — ca. 4 pCt — als unlöslich in Aether abzuscheiden; aus Alkohol umkrystallisirt zeigte dasselbe sogleich den richtigen Schmp. 152°. Den in Aether löslichen Antheil erhält man bei der Concentration in Gestalt einer gelben, krystallinischen, zwischen 60° bis 63° schmelzenden Masse, in derselben musste also neben dem Phenylcumalin der von Hesse beschriebene Körper enthalten sein.

Die ganze Masse wurde nun zunächst einer fractionirten Krystallisation aus Alkohol unterworfen, und gelang es uns so, eine Fraction, etwa  $\frac{1}{3}$  der ganzen, vom Schmelzpunkt 66—68° zu isoliren, die alle Eigenschaften des Phenylcumalins besass, die anderen  $\frac{2}{3}$  zeigten einen niederen Schmelzpunkt, 61—64°, und stellten ein Gemisch dar, das sich durch Alkohol nicht weiter zerlegen liess.

Durch Behandeln dieses letzteren mit warmem Petroleumäther gelang es, neue Mengen Paracotoïn daraus abzuscheiden.

Der aus der warmen Petroleumätherlösung sich abscheidende weitaus grösste Theil, hellgelbe, voluminöse Blättchen, zeigte den Schmelzpunkt 58—63°. Als derselbe jetzt wieder einer fractionirten Krystallisation aus Alkohol unterworfen wurde, gelang es wieder eine gewisse Menge von reinem Phenylcumalin daraus abzuscheiden.

In dieser Weise sind wir, die Lösungsmittel abwechselnd und die Krystallisationen mit grosser Geduld oft wiederholend, schliesslich dahin gelangt, einen guten Theil des Ausgangsmaterials auf der einen Seite in Paracotoïn, auf der anderen in Phenylcumalin zu zerlegen, aber ein anderer Theil, wie das in ähnlichen Fällen geschieht, leistete jeden weiteren Trennungsversuchen hartnäckig Widerstand. Diese Fraction schmolz immer bei 60—64°.

In der Voraussetzung, dass in derselben das Hesse'sche Oxypheylcumalin enthalten sein könnte, versuchten wir irgend eins der von ihm beschriebenen Derivate zu erhalten, leider jedoch vergebens. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid z. B. erhielten wir ein Product, das beim Krystallisiren aus Alkohol neben neuen Mengen von Paracotoïn Krystalle vom Schmelzpunkt 62—64° lieferte. Bei der Analyse erwiesen sich die letzteren als unreines Phenylcumalin.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_8O_2$ .

Procente: C 76.74, H 4.65.

Gef. » » 75.96, » 4.65.

Ähnliche Resultate erhielten wir auch, als wir die oben erwähnte Fraction 62—64° mit Kali schmolzen. Die Hesse'sche Phenylcumalinsäure waren wir nicht im Stande zu finden, dagegen erhielten wir auch hier ein schwer lösliches Kalisalz und aus letzterem wieder, wie die Analyse zeigt, *p*-Diphenylcarbonsäure.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}O_9$ .

Procente: C 73.78, H 5.05.

Gef. » » 78.54, » 5.08.

Wir schliessen demnach, dass das Hesse'sche Oxyphenyleumalin in dem von uns untersuchten Product nicht existirte.

Bologna, Juni 1895.

324. W. C. Hancock und O. W. Dahl: Die Chemie der Lignocellulosen. — Ein neuer Typus.

(Eingegangen am 22. Juni.)

Der markartige Stamm von *Aeschynomene Aspera* bietet ein einzig dastehendes Beispiel von Holzbildung dar <sup>1)</sup>.

Ogleich die erwähnte Pflanzensubstanz ihrer äusseren Erscheinung entsprechend oft als ein Mark beschrieben wird, so sind doch ihre morphologischen Merkmale diejenigen eines wirklichen Holzes <sup>2)</sup>. Die Reactionen dieser Holzsubstanz zeigen auf der anderen Seite wesentliche Abweichungen von denjenigen, welche für die Lignocellulosen charakteristisch sind. Lösungen von Anilinsalzen und von Phloroglucin in Salzsäure geben nämlich mit der Hauptmasse des Zellgewebes nur eine äusserst schwache Färbung, reagiren dagegen energisch mit einigen wenigen Zellen, welche in der Nähe der Mittelaxe gelagert sind, und mit gewissen Gefässen, die in regelmässiger Entfernung und concentrisch in den Radiallinien der Zellen vertheilt sind.

In Betreff dieser vorläufigen mikroskopischen Untersuchung wurden unsere Resultate von hervorragenden Botanikern bestätigt, welche diese Holzart als »in der Hauptsache aus einem Cellulosegewebe bestehend« beschrieben, »vermischt mit einer kleinen Menge verholzter Elemente«, die wie oben beschrieben gelagert seien.

Nachdem wir das Material einer erschöpfenden chemischen Untersuchung gemäss den von Cross und Bevan <sup>3)</sup> gegebenen Vorschriften unterworfen haben, sprechen wir es als eine Lignocellulose von normaler Constitution an. Diejenigen Reactionen und Zersetzungen, welche von der Constitution abhängen, sind identisch mit denjenigen

<sup>1)</sup> Die Pflanze gehört zu den Leguminosen und ist eine Wasserpflanze. Das Holz ist derartig modificirt, dass es als Schwimmer dient. Das Product findet eine ausgedehnte industrielle Verwendung, so zur Fabrication von Markhelmen. (Vergl. Dictionary of Economic Products of India, Watt, V, 1, 125.)

<sup>2)</sup> De Bary, »Comparative Anatomy of the Phanerogams«, S. 499.

<sup>3)</sup> »Cellulose«, S. 94.

der typischen Glieder dieser Gruppe. Aber diese typischen Merkmale sind gepaart mit einem abweichenden Verhalten in minder wesentlichen Punkten und besonders in Beziehung auf die Abwesenheit derjenigen Bestandtheile, auf welchen die in Rede stehenden Farbenreactionen beruhen. Es ist früher <sup>1)</sup> gezeigt worden, dass die gelbe Färbung mit Anilinsulfat eine Reaction aldehyd- oder chinonartiger Nebenproducte darstellt. So reagirt die Jutesubstanz, nachdem sie mit einer Lösung von Natriumsulfat gekocht oder aus einer Lösung in Chlorzink und Wasser niedergeschlagen worden ist, nicht mehr mit Anilinsalzen.

In ähnlicher Weise ist die Phloroglucinreaction diejenige, welche für Pentosane charakteristisch ist und ohne Zweifel durch das Vorhandensein derselben in der Mehrzahl der Lignocellulosen bedingt wird. In dem vorliegenden Fall, bei Aeschynomene, haben wir eine Holzart, welche eine reichliche Ausbeute (11.6 pCt.) an Furfurol giebt, ein charakteristisches Merkmal der Gruppe, welche jedoch die Pentosanreaction nur in vereinzelten Zellen aufweist.

Das Holz der Aeschynomene liefert uns also ein anderes und auffallendes Beispiel für Furfurol gebende Bestandtheile, welche nicht Pentosane sind <sup>2)</sup>.

Im Folgenden sind die Resultate der experimentellen Bestimmungen der wichtigeren Reactionen und Constanten mitgetheilt.

**Physikalische Merkmale.** Die cylindrischen Stämme werden hauptsächlich von dünnwandigen, luftgefüllten Zellen gebildet; 1 g der Substanz besitzt das ungeheure grosse Volumen von 45—50 ccm.

In ihrer natürlichen Form erscheint die Substanz durchscheinend weiss, zu dichteren Massen zusammengepresst zeigt sie eine gelbliche Farbe.

**Reactionen.** Mit Anilinsalzlösung ein schwaches Gelb, die Reaction der Lignocellulosen tritt nur in vereinzelten Zellen auf. Mit Phloroglucin und Salzsäure ein schwaches Rosa, die volle rothe Färbung, welche für die Lignocellulosen (Pentosanbestandtheile) charakteristisch ist, nur in vereinzelten Zellen ebenso wie mit dem vorhergehenden Reagens.

Mit Schulze'scher Lösung (Jod in Jodkalium und Chlorzink) eine braune Färbung, die beim Waschen in eine grünlich-blaue übergeht.

Mit einer Lösung von Jod in starker wässriger Jodwasserstoffsäure (1.5 spec. Gew.) tritt eine reine blaue, beim Waschen nicht verschwindende Färbung auf. Die gewöhnlichen Holzarten werden von diesem Reagens purpur-braunroth gefärbt, beim Waschen geht die

<sup>1)</sup> Cross und Bevan, Chem. Soc. Trans. 1883, 18.

<sup>2)</sup> vergl. diese Berichte 27, 1061.

Farbe in Braun über. Bei dieser Reaction zeigt sich also eine entschiedene Aehnlichkeit mit den Cellulosen.

Von Anilinfarbstoffen wird die Faser in den meisten Fällen gleichmässig gefärbt, ebenso von Ferriferriocyanid. Bei dieser Reaction zeigt das Gewebe die unterscheidenden Merkmale der Lignocellulosegruppe.

Das Gewebe reducirt, abweichend von der Mehrzahl der Lignocellulosen, Fehling'sche Lösung beim Kochen nicht.

**Zusammensetzung.** In lufttrocknem Zustande hält die Substanz nur 8.6 pCt. Feuchtigkeit zurück. Die mineralischen Bestandtheile betragen 1.9 pCt.

**Elementaranalyse.** Die folgenden Resultate wurden auf trockene, aschenfreie Substanz berechnet erhalten:

Gef. Procente: C 46.9, 46.2; H 7.1, 6.4.

Diese Zahlen sind annähernd dieselben wie die für die Jutfasersubstanz gefundenen.

**Alkalische Hydrolyse.** Beim Kochen mit alkalischen Lösungen (1 pCt. Natronhydrat) verliert die Substanz rasch 29.0 pCt. ihres Gewichts. Bei längerem Kochen (60 Minuten) ist die weitere Einwirkung des Alkalis nur eine geringe, der Gesamtverlust betrug 29.8 pCt.

**Cellulose.** Nach dem Kochen mit alkalischen Lösungen, wie oben beschrieben, und Auswaschen giebt die Substanz mit Chlor die gewöhnliche Reaction der Lignocellulosen, indem sie ein gelbes Chinonchlorid bildet, welches mit Natriumsulfidlösung eine tief gefärbte Lösung bildet. Die durch dieses Verfahren isolirte Cellulose betrug 54.4 pCt.

**Bestimmungen bezüglich der Chlorirung.** Es wurden Bestimmungen ausgeführt über das Chlorvolam, welches bei der oben beschriebenen Reaction verschwindet. Die Mengen wurden auf das reducirte Gewicht des Products berechnet, d. h. auf sein Gewicht nach dem Kochen mit Alkalilösung<sup>1)</sup>.

a) Gewicht des Holzes: 1.24 g, reducirtes Gewicht 0.966 g.

Bedingungen: Feuchtes Chlorgas bei 21.5° und 760 mm.

Zeit in Minuten: 0 5 10 15 20 25 40 50 60 210

Absorbirtes Gas in cem: 0 44 55 60 64 66 70 72 74 94

Gesamtabsorption berechnet auf Chlor bei 0° und 760 mm 84.5 cem.

b) Gewicht der Substanz: 2.062 g, reducirtes Gewicht 1.620 g.

Bedingungen: Feuchtes Chlorgas bei 19.5° und 766 mm.

Zeit in Minuten: 0 5 10 15 20 25 30 35 40 50 60

Absorbirtes Gas in cem: 0 71 79 86 91 95 97 98 99 102 106

Gesamtabsorption berechnet auf Chlor bei 0° und 760 mm 93.3 cem.

<sup>1)</sup> Cross u. Bevan, Chem. Soc. 55, 199.

Die Hauptreaction erreicht nach etwa 30 Minuten langer Einwirkung ihre Grenze; die darauffolgende Absorption rührt von secundären Reactionen her. Diese Schlussfolgerung wird durch die folgenden Bestimmungen bestätigt.

	(a)	(b)
Chlor als während der Reaction gebildeter Chlorwasserstoff . . . . .	0.1526 g	0.1278 g
Chlor in Verbindung mit den Holzbestandtheilen	0.0750 g	0.1633 g
Gesamntes Chlor	0.2276 g	0.2911 g
Gesamntes Chlor durch Absorption bestimmt . .	0.2782 g	0.2964 g

Es ist ersichtlich, dass die abnormen Zahlen in Versuch (a) von der langen Dauer der Einwirkung des Halogens auf die Substanz herrühren.

Wenn man die Zahlen für die Gesamtabsorption nach 30 Minuten langer Einwirkung des Gases nimmt, also zu einer Zeit, wo man die Hauptreaction als beendet ansehen kann, so sind dieselben, berechnet auf das Gewicht der angewandten Lignocellulose, im Versuch (a) 20 pCt. in (b) 16.9 pCt., im Mittel also 18.55 pCt.

Das gebundene Chlor, im Versuch (b) bestimmt und gleichfalls auf die Lignocellulose berechnet, beträgt 10 pCt.

Diese Reaction erweist sich mithin als diejenige, welche im Allgemeinen für die Lignocellulosen charakteristisch ist, indem die Resultate zwischen den für die Jutfaser einerseits und für Holz andererseits erhaltenen liegen <sup>1)</sup>.

**Furfurol.** Die Bestimmungen wurden nach der Methode von Flint und Tollens (Landw. Vers.-Stat. 42, 381) ausgeführt. Die ganze Holzsubstanz lieferte  $(C_5H_4O_2) = 11.6$  pCt. Weitere Untersuchungen betreffs der Vertheilung der furfurogebunden Bestandtheile ergaben folgende Resultate:

Die Products der alkalischen Hydrolyse

(a) durch die Natronlange aufgelöst, lieferte 3.6 pCt.

(b) Rückstand (nicht gelöst) . . . » 8.0 »

beide auf das Gewicht der ursprünglichen Substanz berechnet. Die Vertheilung der Furfuroide wird also durch alkalische Hydrolyse nicht beeinflusst. Dieselben existiren also in der Holzsubstanz nicht oder nur in geringer Menge als Pentosane.

**Methoxyl.** Die Substanz wurde nach der Zeisel'schen Methode behandelt.

Gef.  $OCH_3$  2.9 pCt., berechnet auf trockne, aschefreie Substanz.

Diese Zahl ist beträchtlich niedriger als die im Allgemeinen für Holzarten gefundene und um 20 pCt. niedriger als die bei der Juteerhaltene <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> »Cellulose« S. 180.

<sup>2)</sup> s. Benedikt u. Bamberger, Monatshefte 11, 260—267.

**Ferriferricyanidreaction.** Die Reaction der Lignocellulosen mit der Lösung, welche man durch Vermischen von Ferrichlorid- und Kaliumferricyanidlösungen im äquivalenten Verhältnisse erhält, bildet ein unterscheidendes Merkmal derselben, und das Holz von *Aschynomene* giebt ebenfalls eine ausgesprochene Reaction, indem es sich gleichmässig äusserst tief färbt und gleichzeitig in Folge der Fixirung des Ferroferricyanids bedeutend an Gewicht zunimmt.

Es wurden die folgenden Resultate erhalten:

- a) 1 g Lignocellulose vermehrte sein Gewicht auf 1.958 g  
 b) 1 g " " " " " " " " 1.747 g

Wenn die Lignocellulose mit Wasser gekocht wird, um die Luft auszutreiben, und darauf einige Stunden mit einem Ueberschuss einer Lösung von Ferriferricyanid digerirt wird, welche man durch Vermischen gleicher Volumina der Normallösungen von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  hergestellt hat, so beträgt die Gewichtszunahme, welche von der Absorption der blauen Cyanide herrührt, über 100 pCt., berechnet auf trockne aschefreie Lignocellulose.

In den resultirenden Producten wurde das Eisen als Eisenoxyd und der Stickstoff als Ammoniak bestimmt und das Molecularverhältniss  $\text{Fe}:\text{CN} = 1:2.4$  gefunden. Das von der Lignocellulose fixirte blaue Cyanid hat also die Zusammensetzung  $\text{Fe}_5(\text{CN})_{12}$ .

**Nitrats.** Die Substanz zeigt mit Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure die gewöhnliche Reaction der Lignocellulosen. Sie wird rothbraun gefärbt, beim Waschen geht die Farbe in ein leuchtendes Gelb über. Sie giebt niedrige Ausbeuten an Nitrat (110 pCt.) und zeigt in dieser Hinsicht eine nähere constitutionelle Verwandtschaft mit den Holzarten als mit den faserigen Lignocellulosen. Die Nitrats enthalten überdies eine verhältnissmässig geringe Menge von  $\text{O} \cdot \text{NO}_2$ -Gruppen — bei der Analyse wurden 7—9 pCt. Stickstoff erhalten — und sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln für diese Verbindungen unlöslich.

**Thiocarbonatreaction<sup>1)</sup>.** Die Lignocellulose wird durch die gleichzeitige Einwirkung von kaustischem Alkali und Schwefelkohlenstoff bis zu einem gewissen Grade angegriffen. Diese Reaction erfolgt in ähnlicher Weise wie bei der Jutefaser.

Die Substanz wird gelatinirt, aber nur ein kleiner Theil, 20—30 pCt. ihres Gewichtes, geht in Lösung, wenn man die Reactionsmasse mit Wasser behandelt. Diese Thatsache liefert einen weiteren Beweis für den geringen Gehalt an freien alkoholischen Hydroxylgruppen.

Durch die obigen Resultate wird dieses eigenthümliche Pflanzenproduct vollkommen als eine Lignocellulose identificirt. Für die Botaniker wird diese Identificirung eine besondere Bedeutung haben,

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

da sie einen Typus der Verholzung von einzig dastehenden Merkmalen darstellt. Vom Gesichtspunkt des Chemikers aus betrachtet sind die wichtigsten aufgestellten und bewiesenen Punkte die folgenden:

1. Die Existenz einer Lignocellulose, welche die wesentlichen constitutionellen Merkmale dieser Gruppe aufweist, die jedoch frei ist von ungebundenen Aldehydgruppen und sich durch Farbreactionen charakterisirt, welche nur zum Theil mit denen der Lignocellulosen im Allgemeinen zusammenfallen, zum andern Theil aber eine grosse Aehnlichkeit mit denen der Cellulosen aufweisen.

2. Gewisse Farbreactionen, welche häufig als wesentlich charakteristisch für die Lignocellulosen selbst angesehen werden, rühren in Wahrheit von Nebenproducten her.

3. In Folge der ungewöhnlichen Bedingungen des Wachstums und der in einem Gewebe erfolgenden Substanzveränderung, welche die specielle Ausübung einer aussergewöhnlichen Function ermöglicht, werden diese Nebenproducte in einer grossen Zahl von Zellen nicht gebildet, welche sich aber dennoch als aus wahren Lignocellulosen bestehend erweisen.

4. Die wahren Lignocellulosen enthalten Furfurol gebende Bestandtheile — Furfuroide — welche nicht identisch mit Pentosanen sind.

Laboratorium der HHrn. Cross und Bevan, London.

#### 325. F. Mylius und O. Fromm<sup>1)</sup>: Versuche zur Herstellung von reinem Zink.

[Mittheilung aus der Physikalisch-technischen Reichsanstalt.]

(Vorgetragen von F. Mylius in der Sitzung vom 11. März.)

In der Chemie nennt man ein Präparat schlechthin »rein«, wenn sich in einer begrenzten Menge desselben mit den gebräuchlichen Methoden keine Verunreinigung auffinden lässt. Man sollte eigentlich sagen »scheinbar rein«, denn es ist bekannt, dass eine absolut reine Substanz praktisch nicht isolirbar ist, und dass die Verunreinigungen in dem Maasse erkennbar werden, als sich die Methoden der Untersuchung verfeinern.

Das Bestreben, die Elemente im Zustande möglicher Reinheit der wissenschaftlichen Untersuchung und der technischen Anwendung zugänglich zu machen, hat in der Reichsanstalt schon zu Arbeiten über

<sup>1)</sup> An der Untersuchung hat ausser den Verfassern noch Hr. Dr. Rob. Funk einen wesentlichen Antheil genommen.

die Platinmetalle<sup>1)</sup> und über das Quecksilber<sup>2)</sup> geführt; wir haben jetzt auch für das Zink den Weg verfolgt, auf welchem man der Reinheit des Elementes möglichst nahe kommt.

Unsere Versuche sind ausführlich mitgeteilt in der Zeitschrift für anorganische Chemie; hier sollen nur die Hauptergebnisse der Arbeit kurz erläutert werden.

#### *I. Bestimmung der Verunreinigungen des Zinks.*

Während die Reinheit des Zinks häufig einseitig aus der Abwesenheit des Arsens beurtheilt wird, glaubten wir vom Arsen ganz absehen zu dürfen, da man sich leicht Zink verschaffen kann, von dem 1 kg weniger als 1 mg Arsen enthält. Nach den Untersuchungen von Eliot und Storer<sup>3)</sup> kommen für die reineren Zinksorten nur Eisen, Blei und Cadmium wesentlich in Betracht.

Bei der gebräuchlichen Art der Analyse<sup>4)</sup> von Zinkmetall pflegt man die negativen Metalle durch Behandlung mit verdünnter Säure vom Zink zu trennen. Wenn die Verunreinigungen sehr gering sind, ist dieser Weg mit merklichen Fehlern behaftet. Wir bedienen uns zur Analyse des Zinks der Umsetzungen, welche frisch gefälltes Zinksulfid durch andere Metallsalze erfährt (z. B.  $\text{ZnS} + \text{PbCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + \text{PbS}$ ) und arbeiten in folgender Weise.

100 g Zink werden im Kolben mit 200 ccm Wasser und allmählich mit der zur Lösung nöthigen Menge Salpetersäure übergossen. Die entstandene Lösung wird mit Ammoniak übersättigt, so dass das anfangs gefällte Zinkhydrat zur Auflösung gelangt. Die Lösung, welche alles Eisen als Oxydhydrat suspendirt enthält, wird mit Wasser zu etwa zwei Litern aufgefüllt und dann unter Umschwenken mit kleinen Portionen einer stark verdünnten Schwefelammoniumlösung so lange versetzt, bis der erneut ausfallende Niederschlag rein weiss erscheint. Die Mischung wird dann auf etwa 30° erwärmt und nach freiwilliger Klärung filtrirt. Das Filtrat muss auf erneuten Zusatz von Schwefelammonium einen rein weissen Niederschlag ergeben, in welchem kein Cadmium mehr nachweisbar ist. Den Niederschlag löst man auf dem Filter in verdünnter Salzsäure, dampft die Lösung mit Schwefelsäure ein und bringt durch passenden Zusatz von Wasser und Alkohol das Bleisulfat zur Abscheidung. Das Filtrat wird durch Erwärmen vom Alkohol befreit und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei man die Säure mit Ammoniak vorsichtig soweit abstumpft, dass das Cadmium als Sulfid

<sup>1)</sup> Mylius und Foerster, diese Berichte 25, 665.

<sup>2)</sup> W. Jaeger, Wiedem. Ann. 48, 509.

<sup>3)</sup> Eliot und Storer, Memoirs of the Amer. acad. of Arts and Scienc. (1860) VIII, 57.

<sup>4)</sup> Fresenius, Quant. Analyse II, 373. Günther, Zeitschr. analyt. Chem. 1881, 503.

gefällt wird. Um mitgefälltes Zinksulfid zu entfernen, ist es nöthig, den Niederschlag nochmals aufzulösen und die Fällung in ähnlicher Weise zu wiederholen. Der Niederschlag wird endlich in Salzsäure gelöst, mit Schwefelsäure eingedampft und nach gelindem Glühen als Cadmiumsulfat gewogen.

Aus dem sauren Filtrat vom Cadmiumsulfid bringt man nach der Fortschaffung des Schwefelwasserstoffs und der Oxydation das Eisen durch Fällung mit Ammoniak zur Abscheidung; auch dieser Niederschlag enthält immer Zink, welches man durch eine Wiederholung des Fällungsprocesses beseitigen muss.

Sind 100 g des Metalles zur Bestimmung der Verunreinigungen nicht genügend, so geht man von entsprechend grösseren Mengen aus.

Hierbei ist zu bemerken, dass die fractionirte Fällung durch Schwefelammonium schon mit gutem Erfolge bei den Atomgewichtsbestimmungen von Reynolds und Ramsay zur Reinigung von Zinklösungen Verwendung gefunden hat.

Nach unseren Beobachtungen vermag man mit Hilfe dieses Verfahrens noch den  $\frac{1}{400000}$  Theil des Zinks an Blei oder Cadmium aufzufinden. Auch Silber, Kupfer, Quecksilber, Wismuth u. s. w. würden sich dadurch vom Zink trennen lassen, während Arsen, Antimon, Zinn u. s. w. nach anderen Methoden bestimmt werden müssen.

Das Eisen lässt sich durch die sehr empfindliche Rhodanreaction noch in millionenfacher Verdünnung im Zink nachweisen.

Positive Metalle wie Aluminium, Magnesium, Natrium u. s. w. sind im Zink kaum spurenweise enthalten. Zu ihrem Nachweis würde es zweckmässig sein, das Metall in schwach ameisensaurer Lösung elektrolytisch zu einer Quecksilberkathode wandern zu lassen; die Leichtmetalle befinden sich dann in der Lösung, welche nur wenig Zink enthält.

Eine Anzahl gereinigter Zinksorten des Handels sind von uns mit nachstehendem Ergebniss untersucht worden:

Auf 100 000 Theile Zink wurden gefunden in Gewichtstheilen:

	Blei	Cadmium	Eisen
Zink II von Kahlbaum . . . . .	72	111	15
Zink I von Kahlbaum . . . . .	30	58	11
Besonders reines Zink von Kahlbaum (erste Sendung) . . . . .	5	23	2
Dasselbe (zweite Sendung) . . . . .	5	16	1.4
Reines Zink von Schuchardt . . . . .	(10)	(18)	(2)
Zincum purissimum von Trommsdorff Zinc. metall. absol. chem. rein von E. Marek . . . . .	21 (25)	5 (5)	36 (28)
Elektrolytisches Zink aus der Technik	11	99	4
	58	39	17

<sup>1)</sup> Die eingeklammerten Zahlenwerthe wurden nach einem weiter unten zu erwähnenden elektrolytischen Verfahren gefunden.

Zink mit geringeren Mengen von Verunreinigungen als die hier charakterisirten Präparate sind aus dem Handel offenbar nicht zu beziehen.

## II. Reinigung von Zinkpräparaten.

### A. Trockener Weg.

Schmelzprocesse und Destillation haben bisher zu keiner vollständigen Reinigung des Zinks geführt. Die Destillation ist zwar ein unentbehrliches Hilfsmittel für die Reinigung, aber sie kann nur zur Entfernung der nicht flüchtigen Metalle wie des Eisens (Mangan, Platin u. s. w.) dienen, während Blei und Cadmium in das Destillat mit übergehen. Umgekehrt verhält sich der Krystallisationsprocess. Wir haben darüber einige Versuche gemacht, indem wir verunreinigtes Zink aus dem Schmelzfluss bis zur breiartigen Beschaffenheit abkühlen liessen und die Krystalle mit Hilfe eines erwärmten Glastrichters durch Absaugen von der Mutterlauge befreiten. Die Krystallisation wurde mehrfach wiederholt. Es ergab sich für Blei und Cadmium:

	Bleigehalt	Cadmiumgehalt
Ausgangsmaterial . . .	0.67 pCt.	1.27 pCt.
I. Mutterlauge . . .	0.90 »	1.7 »
I. Krystallisation . . .	0.47 »	0.83 »
II. » . . .	0.23 »	0.65 »
III. » . . .	0.19 »	0.54 »
IV. » . . .	0.13 »	0.36 »
V. » . . .	0.09 »	—
VI. » . . .	0.02 »	—

Demnach wird die Zinkmasse durch Umkrystallisiren immer reiner; die sich ausscheidenden Zinkkrystalle sind wahrscheinlich frei von Blei und Cadmium.

Für das Eisen fanden wir im Gegensatz zu den erwähnten Fällen, dass die aus dem Schmelzfluss des unreinen Zinks auftretenden Krystalle stark eisenhaltig sind, und dass sich der Eisengehalt der Masse um so mehr erhöht, je öfter dieselbe umkrystallisirt wird.

	Eisengehalt
Ausgangsmaterial . . . . .	0.92 pCt.
I. Mutterlauge . . . . .	0.14 »
I. Krystallisation . . . . .	1.34 »
II. » . . . . .	3.2 »

Die Reinigung des Zinks durch Krystallisation scheidet also an der grossen Verwandtschaft des Eisens zum Zink und ausserdem an dem Mangel eines Mittels zum Auswaschen der Mutterlauge.

### B. Nasser Weg.

Die Reinigung des Zinks auf nassem Wege ist nur durchführbar unter Mitwirkung der Elektrolyse. Dieselbe erlaubt die Gewinnung von gereinigtem Zink in zweifacher Weise:

1. durch Abscheidung des Metalls aus gereinigten Lösungen mit unlöslichen Anoden;
2. durch elektrolytische Raffination unter Anwendung von löslichen Anoden aus Zink.

In jedem Falle bedarf es einer reinen Zinklösung; unsere Versuche beziehen sich ausschliesslich auf das Sulfat. Auch das beste Zinksulfat des Handels enthält, wie das Metall stets kleine Mengen von Blei und Cadmium, bisweilen Eisen und Spuren von Mangan. Kleine Verunreinigungen mit positiven Metallen kommen bei der Elektrolyse kaum störend in Betracht.

Das Eisen wird am bequemsten entfernt durch Behandlung mit etwas Zinkoxyd unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd; nach dem Erwärmen der Mischung erhält man ein eisenfreies Filtrat. Hinsichtlich der Entfernung anderer Verunreinigungen haben wir durch umfangreiche Versuche Folgendes festgestellt.

Zu gereinigtem Zinksulfat gelangt man:

1. durch Umkrystallisiren von Zinksulfat mit Hilfe von verdünntem Alkohol;
2. durch Auflösen von gereinigtem Zinkoxyd in Schwefelsäure;
3. durch Zersetzung von Zinkäthyl mit Schwefelsäure;
4. durch elektrolytische Reinigung einer Lösung von Zinksulfat unter Anwendung von Platinelektroden und eines schwachen Stromes, wobei die entstehende Säure durch Zinkoxyd zu neutralisiren ist.

An der Kathode scheiden sich die durch Zink fällbaren Metalle, Blei, Cadmium, Eisen etc., an der Anode Bleisuperoxyd und Eisenoxyd ab.

5. Durch Behandlung von Zinksulfatlösung mit gereinigtem Zink;
6. durch Behandlung von möglichst reinem porösen Zink mit zur Lösung unzureichenden Mengen verdünnter Schwefelsäure.

Die zuletzt genannte Methode liefert das reinste Zinksulfat.

Zur Herstellung von Zinkoxyd empfiehlt es sich, ammoniakalische Zinknitratlösung in der auf S. 1564 angegebenen Weise durch Schwefelwasserstoff zu reinigen und die Lösung mit heissem Wasser in Reaction zu setzen. Der entstandene gelblich-weiße Niederschlag erfährt bei dem Glühen einen Gewichtsverlust von kaum 2 pCt.

### III. Abscheidung des Zinks aus Lösungen mit Platinanoden.

Wenn man Kathoden aus Zinkblech und Anoden aus Platin benutzt, ist die Abscheidung des Zinks aus der gereinigten Sulfatlösung leicht durchführbar. Die freiwerdende Säure wird zweckmässig neutralisirt durch Zufluss von Ammoniak unter Anwendung eines Rührwerks, welches den anfangs entstehenden Hydratniederschlag in der Lösung vertheilt. Die Mischung, welche immer ärmer an Zink und

reicher an Ammoniak und Wasser wird, enthält das Doppelsalz  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Man kann leicht 90 pCt. des im Zinksulfat enthaltenen Zinks in Form glänzend weisser zusammenhängender Schichten gewinnen; die letzten Portionen des Metalls haben eine lockere Beschaffenheit.

Wenn man die Neutralisation der Säure durch Zumischen von Zinkoxyd vornimmt, ändert sich das Princip des Processes; das Zinksulfat fungirt nur durch Hergabe seiner Ionen als Träger der Elektrizität, und man gewinnt das Zink wesentlich aus dem Neutralisationsmittel:  $\text{ZnO} = \text{Zn} + \text{O}$ . Die technische Verarbeitung der Zinkerze auf dem Wege der Elektrolyse ist meist nach diesem Princip versucht worden. Bei unseren Versuchen im kleinen Maassstabe bedienten wir uns eines mit 40procentiger Zinksulfatlösung gefüllten Glastroges, welcher durch Seidendiaphragmen in drei schmale Kammern getheilt war; der mittlere Raum enthielt die Kathode aus Zinkblech; in jeder der seitlichen Räume befand sich eine Anode aus Platinblech und ausserdem eine beliebig grosse Menge von Zinkoxyd; dasselbe wurde durch ein Rührwerk fortwährend in der sauren Flüssigkeit umhergewirbelt. In dem Maasse, als das Oxyd aufgelöst wird, muss frisches Material nachgefüllt werden.

Die Stromdichte betrug 1—2 Ampère auf 1 qdm Kathodenfläche.

Es ist sehr bemerkenswerth, dass das Zink sich nur dann als eine compacte Schicht abscheidet, wenn die Sulfatlösung ein wenig sauer gehalten wird. Gelegenheit ist

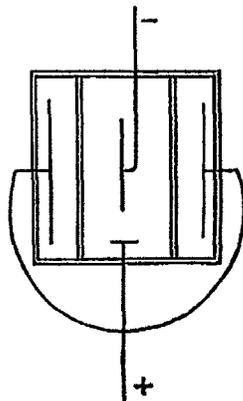


Fig. 1.

dazu gegeben, wenn sich auch in der Kathodenabtheilung eine kleine Anode aus Platinblech befindet entsprechend der Fig. 1. Als Rührwerk haben wir uns mit Vortheil einer kleinen durch eine Wasserstrahlpumpe getriebenen Vorrichtung bedient, welche auf dem intermittirenden Aufsaugen und Niederfallen einer Flüssigkeitssäule beruht. Dieselbe Vorrichtung erlaubte uns auch, die Kathode, an welcher bekanntlich starke Verdünnung eintritt, fortwährend mit der concentrirten Sulfatlösung zu bespülen.

Das aus Zinksulfat oder Zinkoxyd elektrolytisch gewonnene Zink sollte hinsichtlich seiner Reinheit den angewandten Präparaten völlig entsprechen. In der That ist sein Gehalt an Eisen, Blei und Cadmium unmerklich klein. Dennoch darf man das Metall nicht als rein betrachten.

Während galvanoplastisches Zink nach De la Rive<sup>1)</sup> in verdünnter Schwefelsäure unlöslich sein soll, entwickelt das hier erhaltene Präparat damit stürmisch Wasserstoff. Die nachweisbare Ursache davon ist ein merklicher Gehalt des Metalls an Platin, welches aus den Anoden stammt. Löst man das Metall vorsichtig in verdünnter Salpetersäure auf, so bleibt das Platin zurück; 80 g elektrolytisches Zink hinterliessen dabei etwa 1 mg Platin. Je grösser die Stromdichte an der Anode ist, um so mehr Platin scheint zur Kathode zu wandern. In den aus ammoniakalischer Lösung mit grosser Stromdichte (6—8 Amp. pro qdm) fällbaren glänzenden Zinkblättchen ist der Gehalt an Platin besonders hoch, geht aber wohl kaum über  $\frac{1}{100}$  pCt. hinaus.

#### IV. Elektrolytische Refinement des Zinks mit löslichen Anoden.

##### A. Verhalten der Anode.

Für den Process der Reinigung des Zinks nach dem Princip der Uebertragung sind offenbar ausschliesslich die Vorgänge an der Anode maassgebend. Dieselbe besteht aus unreinem Zink; es muss aber bemerkt werden, dass darin die Menge der Verunreinigungen gering sein muss, wenn der Process durchführbar sein soll. Geht namentlich der Eisengehalt über Spuren hinaus, so ist das Oxydationsbestreben der Anode so gross, dass dieselbe in kurzer Zeit zu Pulver zerfällt. Wir haben mit Vortheil die Anoden aus den S. 1565 besprochenen Zinksorten hergestellt. Auch bei diesen ist eine secundäre Zersetzung des Wassers unvermeidlich; es treten stets Wasserstoffblasen und Oxyde an der Anode auf, jedoch in so geringem Maasse, dass der Betrieb darunter nicht leidet.

Bei der Elektrolyse werden die reinen Zinkkrystalle der Anode aufgelöst, während die Verunreinigungen zurückbleiben; es sind die zwischen den Zinkkrystallen liegenden Lamellen, welche durch das Erstarren der Mutterlauge entstanden sind.

Behufs der Reinigung werden die Anoden täglich aus der Lösung emporgehoben und von dem daran haftenden schwarzen Pulver durch Abbürsten befreit; auf diese Weise wird die Ansammlung des Anodenschlammes am Grunde des Bades leicht vermieden.

Der Anodenabfall enthält stets Zink und ist daran um so reicher, je reiner das Anodenmaterial war. Sind darin nur Spuren der Verunreinigungen vorhanden, so bedeckt sich die Anode mit silberglänzenden flimmernden Blättchen, welche zu mehr als 99 pCt. aus Zink bestehen; man erkennt noch die schieferige Textur des ursprünglichen Metalls; die Blättchen sind aber durch Zwischenräume von einander getrennt und durch einen Wasserstrahl leicht isolirbar.

<sup>1)</sup> De la Rive, *Bibl. univ.* 43, 391. Wiedemann, *Elektricität* I, 610.

Ob die verunreinigenden Metalle hier in Form fester Lösungen vorhanden sind, soll jetzt nicht entschieden werden; in jedem Fall ist es für den Reinigungsprocess wichtig, dass sie bei der Corrosion der Anode im Zink eingebettet bleiben; ein wirksamerer Schutz gegen die Auflösung der negativen Metalle lässt sich gar nicht denken.

Wenn aber die Stromdichte sehr gross, die Lösung stark sauer oder die secundäre Zersetzung des Wassers bedeutend ist, werden die benachbarten Zinktheile oxydirt und die Verunreinigungen frei gelegt. Auch für diese ist jetzt die Gefahr der Auflösung vorhanden<sup>1)</sup>. Man muss also die genannten drei Fehlerquellen nach Möglichkeit zu vermeiden suchen.

Geschieht dies, so stellt die elektrolytische Uebertragung in Zinksulfatlösung qualitativ eine äusserst genaue Methode dar, metallische Verunreinigungen im Zink zu erkennen. Dass dieses Princip auch für quantitative Zwecke verwerthbar ist, haben wir durch einige besondere Versuche festgestellt. Das Verfahren ist freilich nur zur Isolirung der Verunreinigungen aus bereits gereinigten Zinksorten von Nutzen.

Die an der Anode haftenden Verunreinigungen werden gesammelt, ausgewaschen und auf die gewöhnliche Weise analysirt. Die Gewichts-differenz der Anode vor und nach der Elektrolyse ergibt die Menge des aufgelösten Metalls.

Nach dieser Methode wurden einige der früher erwähnten Zinksorten analysirt, wobei die aufgelösten Mengen 35—80 g betragen; die dabei erhaltenen Werthe sind in der kleinen Tabelle auf S. 1565 in Klammern mitgetheilt.

Die ungefähre Uebereinstimmung mit den auf anderem Wege erhaltenen Zahlen zeigt, dass man das elektrolytische Verfahren zur Controlle der directen chemischen Analyse benutzen kann.

#### B. Compactes Zink.

Der der Kupferraffination entsprechende Process ist für das Zink bekanntlich schwer durchführbar. Wenn man compactes Zink aus Sulfatlösung gewinnen will, muss man folgende Bedingungen innehalten.

1. Concentrirte Lösung an der Kathode (gute Durchmischung der Flüssigkeit),
2. Geringer Säuregehalt der Lösung,
3. Stromdichte von wenigstens 1 Amp. pro qdm,
4. Vermeidung capillarer Räume an der Kathode.

<sup>1)</sup> Die an dem Flüssigkeitsniveau mit Luft in Berührung kommenden Theile der Anode müssen durch einen Schellackanstrich vor der Auflösung geschützt werden.

Die erste Bedingung sucht man durch Anwendung eines Rührwerks zu erreichen; unserem Zwecke entsprach für den kleinen Maassstab die Seite 1568 angedeutete Vorrichtung.

Der Gehalt an freier Säure, welchen die Sulfatlösung haben muss, braucht nur gering zu sein; 0.01 pCt. Schwefelsäure genügt. Zur Beurtheilung der Lösung bedient man sich einerseits des Congo-roths, welches freie Säure anzeigt, andererseits der Titration mit  $\frac{1}{100}$  Norm.-Natronlauge, um festzustellen, ob die Lösung neutral, basisch oder sauer ist.

Auf 10 g krystallisirtes (neutrales) Zinksulfat braucht man in 10—50procentiger Lösung 4 ccm  $\frac{1}{100}$  Norm.-Natronlauge bis zur Trübung oder Uebersättigung mit Zinkoxyd. Neutrale Zinksulfatlösungen werden unter folgenden Bedingungen durch Natronlösung getrübt.

10 ccm Lösung vom Procentgehalt	Temperatur	$\frac{1}{100}$ Normal- Natronlauge	entsprechend Zinkoxyd
50 <sup>o</sup> 0	18 <sup>o</sup>	2.7 ccm	1.1 mg
50 »	58 <sup>o</sup>	9.4 »	3.8 »
50 »	68 <sup>o</sup>	13.5 »	5.5 »
30 »	18 <sup>o</sup>	1.5 »	0.6 »
10 »	18 <sup>o</sup>	0.4 »	0.16 »
10 »	74 <sup>o</sup>	1.5 »	0.61 »
10 »	80 <sup>o</sup>	2.1 »	0.85 »
1 »	18 <sup>o</sup>	} 0.15 »	0.06 »
1 »	30 <sup>o</sup>		

Da in den elektrolytischen Bädern unter Entwicklung von Wasserstoff immer auf's Neue kleine Mengen von Zinkoxyd gebildet werden, so wird die einmal vorhandene freie Säure immer wieder neutralisirt, und man muss für eine fortdauernde Zuführung neuer Säuremengen sorgen, was den Process sehr unbequem macht.

Die unter 4 genannte Bedingung lässt sich am schwierigsten innehalten. Das Auftreten von hervorragenden Zinkkrystallen oder von Wasserstoffblasen führt sehr bald zur Bildung capillarer Räume, in denen eine stark verdünnte Zinksulfatlösung stagnirt. Selbst bei Anwendung eines Rührwerks ist es nicht möglich, die Lösung wieder mit dem nöthigen Salz und der nöthigen Säure zu versehen. Die weitere Elektrolyse bewirkt an diesen Stellen die Bildung eines grauschwarzen porösen Niederschlages, wie er normaler Weise in stark verdünnten basischen Lösungen auftritt. Hier entstehen also die ersten Anfänge des so übel beleumdeten »Zinkschwamm«, welcher, an Umfang zunehmend, bald die ganze Kathode überwuchert.

Die immer zunehmende Rauheit des Niederschlages und die entstehenden Nester von Zinkschwamm machen ein häufiges Auswechseln der Kathoden nöthig; es bedarf schon einer guten Ueberwachung des

Betriebes, wenn man compacte Zinkschichten von einigen Millimetern Dicke erzielen will.

Wir haben in kleinen mit Seiden-Diaphragmen versehenen Glas-trögen mehrere kg Zink auf diese Weise gereinigt.

Die festen Zinkschichten liessen sich leicht von den Kathoden-zinkblechen ablösen.

Hinsichtlich der Reinheit entsprach das Product nicht ganz unseren Wünschen, da es stets nachweisbare Mengen der Verunreinigungen enthielt. In 50 g des Niederschlages wurden z. B. noch etwa 1 mg Blei und Cadmium gefunden, während das Metall vor der Reinigung gegen 50 mg enthielt.

Unsere Beobachtungen weisen darauf hin, dass man zwar im Stande ist, das Zink bei der angedeuteten Form der Raffination im compacten Zustande zu gewinnen, dass dabei aber Bedingungen einzuhalten sind, welche als Fehlerquellen für den Reinigungsprocess wirken.

### C. Schwammiges Zink.

Es hat sich ergeben, dass die Raffination des Zinks mit Hülfe von Zinksulfatlösung für den Fall möglichst vollständig ist, dass man auf die Gewinnung von compactem Metall verzichtet und die schwammige Beschaffenheit des Niederschlages mit in den Kauf nimmt.

Obwohl das schwammförmige Zink öfters Gegenstand der Untersuchung gewesen ist, ist seine chemische Natur noch nicht völlig aufgeklärt. Wir haben die werthvollen Beobachtungen, welche darüber namentlich von Kiliani<sup>1)</sup> und Nahnsen<sup>2)</sup> gemacht worden sind, zu ergänzen gesucht und uns davon überzeugt, dass das Product unter Aufnahme von Sauerstoff entsteht. Dies geht aus folgenden Thatsachen hervor:

1. Das schwammförmige Zink kann nicht in Quecksilber gelöst werden, ohne dass ein kleiner Rückstand von Oxyd oder basischem Salz hinterbleibt; die Menge desselben beträgt meist erheblich weniger als 1 pCt.

2. Die Bildung des Zinkschwammes wird durch Oxydationsmittel hervorgerufen.

10proc. neutrale Zinksulfatlösung, welche 0.01 pCt. Wasserstoff-superoxyd enthält, zeigt bei einer Stromdichte von 1 Amp. auf 1 qdm die Schwammbildung schon nach 2 Minuten.

Enthält die Lösung an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd 0.1 pCt. Zinknitrat, so erhält man schon in 1 Minute einen grauschwarzen Beschlag von oxydhaltigem Zink.

<sup>1)</sup> Kiliani, Berg-Hüttenm. Ztg. 1883, 251.

<sup>2)</sup> G. Nahnsen, Berg-Hüttenm. Ztg. 1891, 393.

Eine Kathode aus Zinkblech, an einzelnen Stellen mit sauerstoffhaltigem Terpentinöl betupft, lässt bei der Elektrolyse an diesen Stellen sogleich grauschwarze Flecke auftreten, die ersten Anfänge von Zinkschwamm.

Die bei diesen Versuchen benutzte Zinksulfatlösung liefert ohne Oxydationsmittel Stunden lang Niederschläge von glattem, weissem Zink.

3. Das schwammige Zink entsteht nur dann, wenn die Bedingungen zur Ablagerung von Zinkoxyd vorhanden sind. Andernfalls bildet sich das Product nicht.

10proc. Zinksulfatlösung, welche absichtlich durch aufgeschlemmtes Oxyd ein wenig trübe gemacht war, ergab an einer Kathode aus Zinkblech bei einer Stromdichte von 1 Amp. auf 1 qdm nach 5 Minuten graues schwammiges Zink, jedoch nur in einem Streifen längs der Oberfläche der Flüssigkeit.

4. Die Bildung des schwammförmigen Zinks wird vermittelt durch die Gegenwart fremder Metalle, welche elektromotorisch die Oxydation des Zinks befördern. Nahnsen hat bereits mehrfach darauf hingewiesen, dass das Zink die schwammige Form am leichtesten annimmt, wenn die Lösung Verunreinigungen enthält wie Kupfer, Arsen, Antimon etc.

10proc. Zinksulfatlösung, welche 0.004 pCt. Arsen (als Ammoniumarsenit) enthielt, liess schon nach 1 Minute die Bildung des porösen grauen Zinks erkennen, alsbald zeigte sich auch deutlich Wasserstoffentwicklung; hier geschieht also die Oxydation des Zinks auf Kosten des Lösungswassers.

Wir möchten uns in naher Uebereinstimmung mit Nahnsen dahin aussprechen, dass in dem grauen Zinkschwamm Zink vorliegt, dessen Krystallisation durch Aufnahme von Sauerstoff gestört wurde; die Möglichkeit, dass dabei der Wasserstoff mitwirkt, braucht darum nicht ganz ausgeschlossen zu werden. Es ist aber durchaus keine Stütze zu finden für die von anderer Seite<sup>1)</sup> geäusserte Ansicht, nach welcher das sich abscheidende Zink durch das Auftreten eines hypothetischen Zinkwasserstoffes ( $ZnH_2$ ) eine moleculare Veränderung erfahren sollte<sup>2)</sup>.

Das schwammige Zink ist leicht oxydirbar; man darf es daher nicht unnöthig der Luft aussetzen. Es wird mit sehr verdünnter Säure gewaschen und lässt sich dann unter warmem Wasser wie Blei

<sup>1)</sup> Siemens & Halske (D. P. No. 66592); vergl. Dingl. polyt. Journ. (1893) 288, 258.

<sup>2)</sup> Weitere Beobachtungen über die schwammförmigen Metalle wollen wir unseren in diesen Berichten 27, 630 mitgetheilten Versuchen anschliessen.

zusammendrücken. Die mit Alkohol abgespülten Brocken können im Wasserstoffstrome getrocknet und zusammengeschmolzen werden.

Das Umschmelzen geschieht in Porzellantiegeln unter Anwendung von etwas Salmiak.

Wenn man die elektrolytische Uebertragung mit basischer Sulfatlösung und geringer Stromdichte (0.2—0.5 Amp. pro qdm) ausgeführt hat, so ist das zur Kathode geführte schwammige Zink von fremden Metallen so gut wie frei; in 55 g desselben wurde noch etwa 0.1 g Cadmium gefunden; man kann aber auch diese geringe Spur noch beseitigen, indem man das gewonnene Zink zu Anoden formt und den Raffinationsprocess in derselben Weise mehrfach wiederholt. Die dazu erforderliche Sulfatlösung wird durch Behandlung des schwammigen Zinks mit einer zur Lösung unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure gewonnen.

#### V. Vollendung und Beurtheilung der Reinigung.

Auch das auf dem beschriebenen Wege gewonnene Metall stellt noch kein reines Zink dar; es könnten noch nichtmetallische Elemente darin suspendirt oder gelöst sein. Durch den Destillationsprocess erscheint hier noch eine wirksame Reinigung möglich. Wenn man dieselbe nach früheren Vorschlägen im Vacuum ausführt, gewinnt man den Vortheil, ausser Metallen, Oxyden, Sulfiden, Silicaten etc. zugleich die gelösten Gase zu beseitigen. Es bewährt sich gut, die Destillation in evacuirten Glaskolben auszuführen, deren unterer Theil bis zum Schmelzen des Zinks erhitzt wird; an dem oberen Theil entsteht ein Sublimat aus dicken Krystallaggregaten, welche nach dem Zerschlagen des Kolbens leicht zu isoliren sind. Die sechsseitigen Tafeln und Säulen, welche man auf diese Weise erhält, bewahren an der Luft jahrelang einen hohen Metallglanz.

In dem so gewonnenen Zink sind bei Anwendung von etwa 40 g auf chemischem Wege weder qualitativ noch quantitativ fremde Metalle bestimmbar; dies schliesst freilich keineswegs aus, dass dasselbe mit einer grösseren Menge gelingt.

Gemäss der Empfindlichkeit des Schwefelammoniumverfahrens würde man in der angewandten Menge noch  $\frac{1}{4000000}$  des Metalls an fremden Schwermetallen auffinden können. Betrachtet man dies als Fehlergrenze und rechnet für alle übrigen Verunreinigungen noch den dreifachen Betrag dazu, so würde sich für unser Zink erst die maximale Verunreinigung wie 1 zu 100.000 ergeben.

Man erkennt aus unserer Schätzung, dass das Material eine auch für Atomgewichtsbestimmungen völlig ausreichende Reinheit besitzt. Bestünde z. B. die mögliche maximale Verunreinigung aus Blei, so würde der Fehler im Atomgewicht erst eine Einheit in der dritten Decimale betragen.

Da bei den zahlreichen Bestimmungen der letzten Jahre<sup>1)</sup> im Atomgewicht des Zinks immer noch Differenzen von mehreren Einheiten der ersten Decimale auftraten, so würde eine Neubestimmung dieser Constante nicht überflüssig erscheinen, wenn auch die Zahl 65.38, welche das Mittel der Bestimmungen darstellt<sup>2)</sup>, vom wahren Werthe vielleicht nur wenig abweicht.

#### Ergebniss der Versuche.

1. Das im Handel als »rein« bezeichnete Zink enthält in jedem Falle leicht bestimmbare Mengen von Cadmium, Blei und Eisen.
2. Zinksulfatlösung kann auf elektrolytischem Wege so wirksam gereinigt werden, dass die chemische Analyse darin keine fremden Schwermetalle auffinden kann. Zinkoxyd ist leicht auf chemischem Wege in entsprechender Reinheit zu gewinnen.
3. Das aus Zinksulfat oder aus dem Oxyd gewonnene elektrolytische Zink enthält nachweisbare Mengen Platin, welches aus der Anode stammt.
4. Das reinste Zink erhält man durch wiederholte elektrolytische Raffination des Metalls in (basischen) Zinksulfatlösungen. Das Product ist schwammig und bedarf noch des Umschmelzens und der Sublimation im Vacuum.
5. Das so gewonnene Metall ist zwar im absoluten Sinne nicht rein, es enthält schätzungsweise aber wenigstens 99.99 pCt. Zink; die Verunreinigungen betragen höchstens 1 auf 100.000 Theile Zink.
6. Bei der elektrolytischen Abscheidung von Zink aus Lösungen kann die secundäre Zersetzung des Wassers nicht ganz vermieden werden.
7. Die Bildung des »schwammförmigen Zinks« geschieht unter Mitwirkung von Sauerstoff.

Charlottenburg, den 14. Februar 1895.

<sup>1)</sup> Baudigny, Compt. rend. (1883) 97, 908. Marignac, Ann. chim. phys. (1884) [6] 1, 309. Van der Plaats, Compt. rend. (1885) 100, 52. Reynolds und Ramsay, Journ. chem. Soc. (1887) 51, 854. Morse und Burton, Am. Chem. Journ. (1888) 10, 311. Gladstone und Hibbert Journ. chem. Soc. (1889) 55, 443.

<sup>2)</sup> Ostwald, Allgem. Chem. I., S. 122.

## 326. Richard Meyer: Zwei vorläufige Mittheilungen.

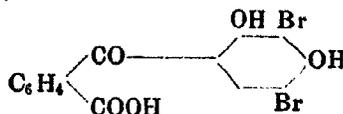
(Eingeg. am 17. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

## I. Ueber die Constitution des Fluoresceïns.

Die von C. Graebe neuerdings<sup>1)</sup> discutirte Frage nach der Stellung der Hydroxylgruppen im Fluoresceïnmolekül ist durch G. Heller<sup>2)</sup> inzwischen theilweise gelöst worden: er führte den Nachweis, dass mindestens eine der beiden Hydroxylgruppen dem Phtalsäurerest gegenüber die Parastellung einnimmt. Die Stellung der zweiten Hydroxylgruppe blieb unentschieden.

Ich habe kürzlich Versuche erwähnt, welche ich unternommen habe, um die Frage womöglich ihrer endgültigen Lösung zuzuführen<sup>3)</sup>. Dieselben sind noch nicht abgeschlossen, dagegen ist inzwischen im hiesigen Laboratorium gleichzeitig von Hrn. Heinrich Meyer ein anderer Weg mit Erfolg betreten worden.

G. Heller hat für die durch Spaltung des Eosins mittels Alkali entstehende Dibromdioxybenzoylbenzoësäure (Baeyer's Dibrommonoresorcinphtaleïn<sup>4)</sup>) die Formel:



bewiesen. Erhitzt man diese Säure einige Zeit nur wenig über ihren Schmelzpunkt, so verhält sie sich genau so, wie es Baeyer an der bromfreien Verbindung beobachtet hat<sup>5)</sup>: es sublimirt Phtalsäureanhydrid und im Rückstande bleibt Eosin. Hierdurch aber ist für den bromirten Farbstoff die symmetrische Constitution, folglich die Parastellung auch der zweiten Hydroxylgruppe bewiesen; und dieser Schluss gilt selbstverständlich auch für das Fluoresceïn selbst.

Das auf diesem Wege wieder aufgebaute Eosin wurde einer Vergleichung mit dem auf die gewöhnliche Weise bereiteten Farbstoffe unterzogen, wobei ein Unterschied bisher nicht aufgefunden werden konnte. Nach passender Reinigung schoss der Körper aus wässrigem Alkohol in kleinen Krystallen an, welche unter dem Mikroskop genau dieselben äusserst charakteristischen Formen zeigten, wie ein auf gleiche Weise erhaltenes Präparat aus dem technischen Farbstoff. Eine Brombestimmung ergab den für Eosin berechneten Werth. Die Lösungen beider Präparate zeigten dieselbe Farbe und Fluorescenz, sowie dieselben Reactionen gegen Metallsalze<sup>6)</sup>; im Spectroskop wurden an beiden die gleichen Absorptionsstreifen beobachtet, deren

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 28.<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 312.<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 428.<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 183, 56.<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 183, 25.<sup>6)</sup> Baeyer, Ann. d. Chem. 183, 43.

Grenze bei demselben Skalentheile lag. Auch die Färbungen auf Seide waren nicht zu unterscheiden. Doch sind wir noch mit weiteren Versuchen zur genauen Vergleichung bezw. Identificirung der beiden Producte beschäftigt. Es soll auch noch das durch Spaltung des Eosins mit Alkali neben der Dibromdioxybenzoylbenzoësäure entstehende Dibromresorcin mit Phtalsäureanhydrid zu Eosin verschmolzen und der zu erwartende Farbstoff mit dem gewöhnlichen Eosin verglichen werden.

## II. Ueber Ester und gemischte Anhydride der Phtalsäure.

Die Frage ob durch Umsetzung von Phtalylchlorid mit Alkoholen einerseits und von phtalsaurem Silber mit Alkyljodiden andererseits identische oder isomere Verbindungen entstehen, ist durch die bekannten Untersuchungen von C. Graebe<sup>1)</sup> nicht zweifellos entschieden worden. Bei dem erheblichen theoretischen Interesse, welches dieser Frage zukommt, schien es mir wünschenswerth, weitere Beiträge zu ihrer Lösung zu gewinnen.

Hr. A. Jugilewitsch hat deshalb im hiesigen Laboratorium einige dahin zielende Versuche angestellt.

Zunächst wurde der Benzyläther der Phtalsäure einerseits aus phtalsaurem Silber und Benzyljodid, andererseits aus Phtalylchlorid und Natriumbenzylat dargestellt. In beiden Fällen wurde derselbe Körper mit den gleichen Eigenschaften erhalten. Beide Producte schiessen aus Alkohol in grossen prismatischen Krystallen von demselben Habitus an und schmelzen übereinstimmend bei 42–44°. Analyse und Reactionen zeigten, dass phtalsaures Benzyl vorlag.

Ferner wurde auf analogem Wege das gemischte Anhydrid der Phtalsäure und Benzoësäure dargestellt: einerseits aus Phtalylchlorid und benzoësaurem Silber, andererseits aus phtalsaurem Silber und Benzoylchlorid.

Auch hier wurden in beiden Fällen identische Körper erhalten, sie krystallisirten in Nadeln und schmolzen bei 123–124°.

Die genauere Untersuchung dieser Verbindungen ist noch im Gange; auch sind wir damit beschäftigt, noch andere analoge Körper darzustellen, um ein möglichst umfassendes Material zur Beurtheilung der Frage zu gewinnen.

Braunschweig, Techn. Hochschule. Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 860; Ann. d. Chem. 238, 325.

327. George F. Jaubert: Ueber Beziehungen der Safranine zu den Mauveinen und Indulinen.

[III. Mittheilung über Safraninfarbstoffe.]

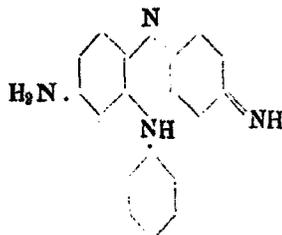
(Eingegangen am 26. Juni.)

Diese Abhandlung war schon fertig geschrieben, als ich das zehnte Heft dieser Berichte erhielt, welches eine Abhandlung des Hrn. Nietzki: »Beiträge zur Constitution der Safranine« enthält — Ohne meinen ursprünglichen Text zu ändern, will ich vorher Hrn. Nietzki kurz antworten.

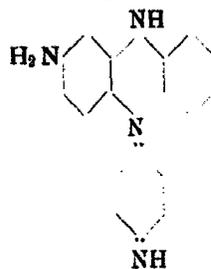
Nietzki behauptet, die asymmetrische (d. h. die Witt'sche) Formel des Safranins wäre die richtige, und meine Safranin- bzw. Safranolsynthesen hätten keinen Beweis für die Richtigkeit der symmetrischen Safraninformel geliefert. So sagt Nietzki<sup>1)</sup>:

»Jaubert hat gefunden, dass sich die Metamido- bzw. Hydroxyderivate des Diphenylamins mit Paradiaminen zu Körpern der Safraninreihe zusammen oxydiren lassen, und zieht daraus den Schluss, dass diesen Farbstoffen die symmetrische Constitution zukommt. Herr Jaubert befindet sich hier in einem Irrthum, denn die Synthese aus den metasubstituirten Diphenylaminen ist ebensowenig wie die Bildung der Körper aus dem *p*-Diamidodiphenylamin oder bei dem Zusammenoxydiren von Paradiaminen mit Monaminen im Stande für die eine oder andere Formel einen Beweis zu liefern. Wenn wir den einfachsten Fall dieser Art, die gemeinschaftliche Oxydation des bis jetzt noch nicht bekannten *m*-Amidodiphenylamins mit Paraphenylendiamin zu Phenosafranin ins Auge fassen ... u. s. w.«

So zeigt Nietzki, dass in diesem Falle die Bildung des Safranins durch zwei Formulierungen ihre Erklärung findet:



Bildung nach Jaubert.



Bildung nach Nietzki.

Nietzki hat recht, in diesem Falle könnte sich ein unsymmetrisches Safranin bilden<sup>2)</sup>.

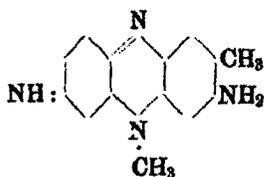
<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1354.

<sup>2)</sup> Obwohl das Eingreifen des Indaminstickstoffes in den freien Benzolkern etwas Gezwungenes in sich hat.

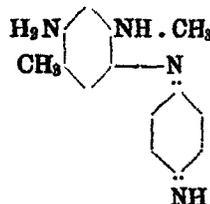
Nietzki sagt weiter, auf S. 1355: »Wenn wir für die beiden möglichen Auffassungen die obigen Beispiele beibehalten, so unterscheiden sich die hier stattfindenden Prozesse dadurch, dass im ersten Falle (Farbstoffbildung nach Jaubert) der Diphenylaminstickstoff in den Paradiaminrest, im zweiten (Farbstoffbildung nach Nietzki) der bindende Indaminstickstoff in den freien Benzolkern eingreift«.

Vor Allem hat Nietzki garnicht, wie er glaubt, den einfachsten Fall einer Safraninbildung betrachtet. Nietzki hat noch den unrichtigen Begriff, das einfachste Safranin sei unbedingt ein Derivat des Phenylphenazins, d. h. ein Körper  $C_{16}-N_4$ . Dieses ist aber nicht der Fall. Ich werde gleich zeigen, dass das einfachste Safranin der Reihe  $C_{13}-N_4$  angehört, d. h. ein Derivat des am Azinstickstoff methylieren Phenazins bildet. Ausserdem hat mich Hr. Nietzki unvollständig citirt. Ich habe niemals behauptet, dass nur Metamido- bzw. Hydroxylderivate des Diphenylamins im Stande sind Safranine zu bilden. Im Gegentheil, in meiner ersten Abhandlung<sup>1)</sup> schon, sage ich ausdrücklich, dass: »Alle monoalkyl- bzw. phenylsubstituirten *m*-Amidophenole (selbstverständlich auch *m*-Diamine) der Safraninbildung fähig sind«. Hätte Nietzki wirklich den einfachsten Fall einer Safraninbildung angeführt, so hätte er seinen unrichtigen Schluss nicht ziehen können.

Nach der Formulirung von Nietzki bezüglich der Entstehung von Safraninen aus monosubstituirten *m*-Diaminen und *p*-Diaminen soll der bindende Indaminstickstoff in den freien Benzolkern eingreifen. Ist also der freie Benzolkern nicht vorhanden, so ist selbstverständlich die Farbstoffbildung unmöglich. Ich werde gerade den Fall anführen, wo der freie Benzolkern nicht vorhanden ist und die Safraninbildung doch spielend leicht verläuft. Das Monomethyl-*m*-toluylendiamin,  $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 (NH \cdot CH_3) 1:2:4$  enthält keinen freien Benzolkern und liefert doch bei dem Zusammenoxydiren mit *p*-Phenylendiamin ein sehr schönes Safranin. Der Verlauf dieser Reaction wird durch die folgenden Formeln erläutert:



Bildung nach Jaubert.



Bildung nach Nietzki.

Also nach der Formulirung von Nietzki lässt sich in diesem Falle die Farbstoffbildung nicht erklären; das ist der beste Beweis für die Unrichtigkeit seiner Formulirung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 270.

Wären ausserdem die Ansichten Nietzki's die richtigen, so wären selbstverständlich die für die Mauveine, Indazin<sup>1)</sup> und Anilidoindulin von O. Fischer und Hepp vorgeschlagenen Formeln unbrauchbar.

Ich halte also noch immer die symmetrische Formel des Safranins für bewiesen.

Ich beabsichtige eine Zusammenstellung meiner Safraninarbeiten an andern Orte zu veröffentlichen und werde dort die von Hrn. Nietzki gewünschten beweisenden Analysen mittheilen, deshalb bitte ich meine Herren Fachgenossen, mir dieses Arbeitsfeld noch für einige Zeit zu überlassen.

In meiner ersten Mittheilung über Safraninfarbstoffe schon habe ich die Absicht geäußert, das verschiedene Verhalten der Safranine im Vergleich zu den Eurhodinen zu beleuchten und den starken Basencharakter der Safranine aufzuklären. In einer zweiten Mittheilung habe ich versucht, diese Thatsachen aufzuklären, ohne die Hypothese einer Chlorphenylammoniumgruppe zu benutzen, und habe gezeigt, dass die folgende Safraninformel:



den Thatsachen am besten entspricht. — Heute bringe ich neue Beweise für die Richtigkeit dieser Formel bei.

#### I.

Die Hypothese der Existenz einer Chlorphenylammoniumgruppe im Safraninmolekül wurde durch zwei Thatsachen bedingt:

1. Durch die starke Basicität des Farbstoffes.
2. Durch die Gegenwart von Wasser in der Safraninbase.

Die starke Basicität des Safranins beruht auf folgenden Thatsachen:

1. Die Farbstoffbase wird durch Zugabe von Natronlauge zu der Lösung des salzsauren Safranins nicht (oder zum kleinsten Theil) gefällt, im Gegensatz zu dem Verhalten der Eurhodinfarbstoffe.
2. Das Diacetylsafranin sowohl als auch das Acetylsafranin zeigen basische Eigenschaften, d. h. vereinigen sich mit Säuren.

Beide Thatsachen lassen sich ohne die Annahme einer Chlorphenylammoniumgruppe sehr gut erklären.

Dass die Base durch starke Alkalien nicht gefällt wird, kommt einfach von ihrer grossen Löslichkeit sowohl in Wasser wie in alkalischen Lösungen her. — Die wichtigste Stütze für die Annahme der

<sup>1)</sup> Es sind wohl die Indazine, welche Hr. Nietzki mit dem Namen »Indazole« bezeichnet.

starken Basicität der Safraninabkömmlinge ist aber die Löslichkeit des Diacetylsafranins und noch mehr des Diacetylsafranols in Mineralsäuren. — Analoge Fälle aber kennen wir schon und gerade bei Substanzen, welche eine chinoiden Bindung enthalten, so z. B. die von Nietzki studirten Fluoresceinderivate<sup>1)</sup>, welche keine basischen Eigenschaften besitzen und doch mit Säuren Verbindungen eingehen. So sagt Nietzki:

»Der Versuch hat nun gezeigt, dass sich auch die unzweifelhaft chinoiden Fluoresceinderivate, die beiden Monoäther und der gefärbte Diäther leicht mit Säuren vereinigen . . . . Salzsäure Verbindungen bilden übrigens auch das Aurin, Hämatein und Brasileïn, so wie verschiedene andere Farbstoffe von chinouähnlichen Eigenschaften«.

Diese Thatsache ist also eine weitere Stütze für die Richtigkeit der neuen Safraninformel.

Was die Stärke der Safranibase betrifft, so war mein Freund, Hr. Dr. Miolati, so liebenswürdig, das Elektrizitätsleitungsvermögen des salzsauren Phenosafranins zu messen. — Es sei mir gestattet, ihm an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen. — Ueber die Stärke der Base und die Annahme einer chinoiden Bindung theilt mir Hr. Dr. Miolati Folgendes mit:

»Die Bestimmung der molecularen elektrischen Leitfähigkeit des Phenosafranins gab bei 25° folgende Werthe:

$\nu$  bedeutet die Zahl der Liter Wasser, worin das Moleculargewicht gelöst wird;  $\mu$  die Leitfähigkeit.

$\nu =$	128	256	512	1024.
$\mu =$	79.41	81.69	82.61	83.13.

Das Phenosafranin ist also das Chlorhydrat einer starken Base, da es in wässriger Lösung normal dissociirt wird. Die erhaltenen Zahlen sind diejenigen, welche man für ein salzsaures Salz folgender Formel erhalten sollte:



Betreffs der Basicität reiht sich das Phenosafranin an das *p*-Fuchsin, das Methylenblau und das Acridingelb an. Die letztgenannten Farbstoffe haben, ebenfalls bei 25° gemessen, folgende Leitfähigkeiten gezeigt.

*p*-Fuchsin:

$\nu =$	128	256	512	1024.
$\mu =$	84.24	87.29	91.28	93.27.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 56.

## Methylenblau:

$\nu = 128$	256	512	1024.
$\mu = 88.97$	93.56	95.76	96.60.

## Acridingelb:

$\nu = 1024$
$\mu = 86.45.$

Dieses analoge Verhalten der vier Farbstoffe scheint für eine ähnliche Stellung des Chloratoms in dem Molekül zu sprechen. Jedenfalls ist das Verhalten der Chlorhydrate dieser Farbbasen ganz verschieden von demjenigen der gewöhnlichen aromatischen Amine und man wird unwillkürlich zu der Annahme gedrängt, sie als Chlorhydrate<sup>1)</sup> von Ammoniumbasen zu betrachten.

Wassergehalt der Safraninbase. Was das Vorhandensein von Wasser in der Safraninbase betrifft, so werde ich gleich zeigen, dass diese Annahme wohl als Irrthum zu betrachten ist. — Vergleicht man namentlich die Bildungsart des Phenosafranins, aus Chinondichlorimid und Monophenyl-*m*-phenylendiamin, mit derjenigen des einfachsten Indazins (Anilidoindulin von R. Wolf) aus Nitrosoanilin und Diphenyl-*m*-phenylendiamin, so sieht man, dass dieses Indazin einfach ein monophenylirtes Phenosafranin darstellt. — Fischer und Hepp<sup>2)</sup> haben diese Verwandtschaft schon vermuthet, so sagen diese Forscher gelegentlich eines Vergleiches der Rosinduline mit den Safraninen:

»Noch grösser ist die Uebereinstimmung der Indazine mit den Safraninen, nur der Umstand, dass die Basen der Indazine sauerstofffreie Azine sind, rechtfertigt es, dieselben den Indulinen zuzuzählen.«

Enthält also die Base des phenylirten Safranins kein Wasser, so darf man wohl annehmen, dass die Muttersubstanz des Farbstoffes, das Phenosafranin, kein Wasser enthält. — Die Annahme des Vorhandenseins von Wasser in der Safraninbase beruht auf von R. Nietzki mitgetheilten analytischen Daten. — Nietzki und Otto<sup>3)</sup> haben die Safraninbase durch Versetzen einer wässrigen Lösung des schwefelsauren Phenosafranins mit der berechneten Menge Baryhydrat dargestellt und diese Base analysirt. — Vor Allem stimmen die angeführten Analysen nicht überein, sämtliche Analysen des bei 100° getrockneten Products gaben einen zu niedrigen Stickstoffgehalt. — Die gefundene Wassermenge ist auch sehr schwankend, schon beim blossen Erhitzen der Base auf 150° verliert dieselbe  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser, und beim wiederholten Krystallisiren aus heissem Wasser

<sup>1)</sup> Selbstverständlich heisst in diesem Falle »Ammoniumbase« keineswegs eine Chlorphenylammoniumgruppe, sondern eine »chinoide Ammoniumbase« wie diejenige des Methylenblaus, des *p*-Fuchsin oder des Acridingelbs.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 262, 258.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 1593.

verliert sie merkwürdigerweise ihren ganzen Wassergehalt. — Dieser Wassergehalt der Safraninbase ist also wohl als Feuchtigkeit (das salzsaure Phenosafranin wird erst bei 150° analysentrocken) oder als Krystallisationswasser zu betrachten.

Da die Safraninbase mit grosser Leichtigkeit die Kohlensäure der Luft absorbiert, so kann der Wassergehalt auch davon herrühren.

Das dem Safranin nahe verwandte Safranol ist auch wasserfrei. — Nietzki und Otto, welche diese Substanz studirt haben, haben grosse Mühe gehabt, diese Thatsache mit der anscheinenden Gegenwart von Wasser in der Safraninbase in Uebereinstimmung zu bringen. So sagen diese Forscher <sup>1)</sup>:

»Es lässt sich dieses mit der Annahme der Phenyl-Ammoniumgruppe nur in Einklang bringen, wenn man eine Anhydrisirung zwischen dieser und einem Hydroxyl annimmt. — Es wäre dieses mit einer Salzbildung zwischen der sauren und basischen Gruppe gleichbedeutend. — Allerdings sollte alsdann das Acetylderivat Wasser enthalten, was nicht der Fall zu sein scheint.«

Also, sowohl das Safranol wie das Acetylsafranol enthalten kein Wasser und der Analogie mit der Entstehungsart der Indazine wegen ist es wohl anzunehmen, dass die chemisch reine Safraninbase vollständig wasserfrei ist.

## II.

In Betreff der »chinoïden Bindung« im Safraninmolekül möchte ich noch Einiges bemerken:

Nach der alten, wie nach der neuen Formel des Safranins ist die Bildung eines Diacetylsafranins erklärlich. Beim Safranol liegt die Sache anders, nach der alten Witt'schen Formel ist die Bildung eines Diacetylsafranols möglich, nach der neuen nicht, wohl aber diejenige eines Monoacetylderivates. — Ausserdem sollte ein Diacetylsafranol ungefärbt sein (Aufheben der chinoïden Bindung, Diacetyl-derivat des Leukosafranols!)

Nietzki und Otto, welche das Safranol studirt haben, haben anscheinend ein roth gefärbtes Diacetylsafranol dargestellt. Dessen sind die genannten Forscher aber nicht sicher, denn es heisst <sup>2)</sup>:

»Die Anwesenheit von zwei Acetylgruppen (da die Analysen nicht gut stimmen) geht jedoch ziemlich sicher aus der Alkaliunlöslichkeit der Substanz hervor.

Wie ich schon mitgetheilt habe, bildet das Safranol, sogar in Gegenwart eines Alkaliüberschusses, nur ein einsäuriges Salz. Dieses Verhalten liess schon vermuthen, dass beim Acetyliren des Safranols nur ein Monoderivat zu erhalten wäre. Davon habe ich mich experimentell überzeugt. Durch Erhitzen des Safranolnatriums mit

<sup>1)</sup> Nietzki u. Otto, loc. cit.

<sup>2)</sup> Nietzki u. Otto, loc. cit.

Acetyloblorid oder Halogenalkyl bildet sich nur ein gefärbtes und alkalilösliches Monoacetyl bzw. Monoalkylderivat. Diese Unlöslichkeit in Alkalien lässt sich mit der Annahme einer Chinongruppe gut erklären.

Noch einen Punkt möchte ich erwähnen betreffend die Diazotirbarkeit des Safranins.

Es ist mir, wie schon gesagt, niemals möglich gewesen, eine Tetrazoverbindung des Safranins zu erhalten, diazotirt man das Phenosafranin in stark saurer Lösung, so verlangt ein Molekül Farbstoff ziemlich genau ein Molekül Nitrit:

5 g salzsaures Phenosafranin wurden in einem Liter Wasser gelöst und je 200 ccm mit  $\frac{1}{10}$  Normalnitrit titirt. Die fünf Versuche gaben im Durchschnitt:

Berechnet für  $C_{18}H_{15}N_4Cl$ .

Gefunden	{	31,00 ccm Natriumnitrit.
	{	30,68 ccm            »

Diese Thatsache beweist noch, dass die Safraninsalze eine diazotirbare Amidogruppe und eine nicht diazotirbare Imidogruppe enthalten.

### III.

Es sei mir noch gestattet, auf die Identität der Mauveine mit den Safraninen hinzuweisen und die Verwandtschaft der Safranine mit den Indulinen kurz zu besprechen.

Aus dem Vorhergehenden sehen wir, dass die Safranine und Mauveine der Bildungsart und Eigenschaften wegen einer und derselben Farbstoffklasse angehören. Was sind aber die Induline, insbesondere die Benzolinduline, zum Beispiel das sogenannte einfachste Indulin  $C_{18}H_{13}N_3$  von O. Fischer und Hepp? Dieser Farbstoff sollte mit dem Safranid identisch sein; dieses ist aber nicht der Fall, im Gegentheil, das Rosindulin und der Indulinscharlach stehen in näherer Beziehung zum Safranid, wie das Safranid zum Indulin  $C_{18}H_{13}N_3$ . — Das Safranid besitzt aber sicher die Constitution  $C_{18}H_{13}N_3$ , also muss das sogenannte einfachste Indulin eine andere Constitution haben, vielleicht eine verdoppelte Formel. Jedenfalls ist bis jetzt die Formel dieses Indulins nicht sicher festgestellt. O. Fischer und Hepp<sup>1)</sup> selbst sagen:

»Es ist uns bisher nicht gelungen, die Moleculargröße dieses Indulins ( $C_{18}H_{13}N_3$ ) sicher festzustellen.«

Ueberhaupt hatten Fischer und Hepp<sup>2)</sup> für das Indulin  $C_{18}H_{13}N_3$  andere Eigenschaften erwartet; so sagen diese Forscher:

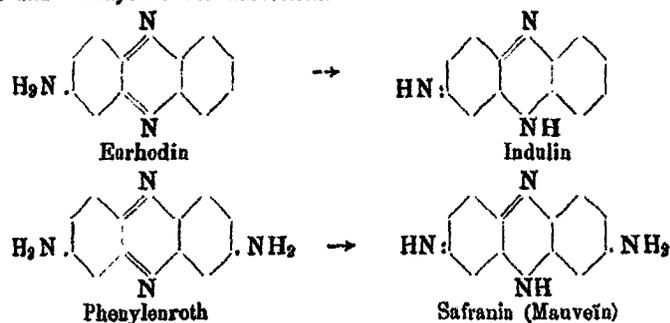
»Das einfachste Indulin wird wahrscheinlich roth gefärbt sein.«

Das ist beim Safranid der Fall, nicht aber beim Indulin  $C_{18}H_{13}N_3$ .

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 272, 306.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 256, 233.

Die Analogie zwischen Safraninen und Mauveinen, wie diejenige zwischen Rosindulinen und Safraniden stimmen durchaus überein, und es erscheint als sehr wahrscheinlich, dass das einfachste Indulin und das einfachste Safranin eine tautomere Form des einfachsten Earhodins und Phenylenroths darstellen.



Vorläufig wird es wahrscheinlich nicht möglich sein, diese einfachsten Glieder der Safranin- oder Indulinreihe darzustellen, denn sobald der Wasserstoff des Azinstickstoffs unbesetzt ist, wird sich die *p*-Chinonform (Indulin oder Safranin) in die *o*-Chinonform (Earhodin und Phenylenroth) umlagern.

Ich bin mit der Darstellung dieser einfachsten Induline und Safranine beschäftigt und hoffe, vor dem Schlusse des Sommersemesters weiteres darüber mittheilen zu können.

Università di Roma. R. Istituto Chimico. Juni 1895.

### 328. F. Emich: Bemerkung.

(Eingegangen am 2. Juli.)

In der interessanten Abhandlung über die Darstellung und Eigenschaften des Titans — *Compt. rend.* 1895, 120, p. 290 — führt Hr. Moissan an, dass sich pulverförmiges Titan, im Stickstoffstrome erhitzt, unter Temperaturerhöhung in das Nitrür verwandelt und bemerkt hierzu (S. 293), dass dies der erste Fall einer Verbrennung eines Elementes im Stickstoff sei: »C'est le premier exemple bien net d'une combustion d'un corps simple dans l'azote.« Diese Angabe ist insofern nicht ganz zutreffend, als Hr. Dr. O. Prelinger vor etwa ein- und einhalb Jahren im hiesigen Laboratorium beobachtet hat, dass das metallische Mangan beim Erhitzen im Stickstoffstrome unter Erglühen ein Nitrür bildet. Näheres darüber enthält die Abhandlung: »Ueber Stickstoffverbindungen des Mangans«, Monatshefte für Chemie 1894 (XV. Bd.), p. 391.

Graz, chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, Juni 1895.

## 329. A. Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Elfte <sup>1)</sup> vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

## Ueber die Constitution des Carons.

In der IX. Mittheilung ist die Spaltung des Bisnitrosocarons durch alkoholische Salzsäure in Caronbisnitrosylsäure und ein gechlortes Keton besprochen worden. Die eingehendere Beschreibung der Caronbisnitrosylsäure sowie der verwandten Substanzen soll einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben, im Folgenden will ich mich nur mit der andern Seite der Reaction, der Bildung eines gechlorten Ketons, beschäftigen und die Constitution des Carons daraus abzuleiten suchen.

Zur Orientirung über den Verlauf dieser höchst merkwürdigen Reaction habe ich dieselbe zunächst in den einfachsten Fällen — beim Menthon und Tetrahydrocarvon — einer flüchtigen Betrachtung unterworfen.

## Bisnitrosomenthon.

Manasse und ich <sup>2)</sup> haben durch Behandlung von Menthon mit Amylnitrit und Salzsäure das Bisnitrosomenthon erhalten und als tertiäres Nitrosomenthon beschrieben. Hr. Manasse hatte dabei die Beobachtung gemacht, dass die Ausbeute an dem tertiären Nitrosomenthon reichlicher ist, wenn man anstatt der Salzsäure Acetylchlorid anwendet.

Auf Grund dieser Beobachtung gelang es nun bei Wiederholung der Versuche die Ausbeute, welche früher nur 8 pCt. betragen hatte, bis auf 40 pCt. zu steigern.

100 g Menthon wurden mit 50 g Aethylnitrit vermischt und unter Eiskühlung 7.5 g Acetylchlorid im Zeitraum von 10 Stunden eingetropft. Die Flüssigkeit wurde grün und schied nach einiger Zeit Krystalle aus, deren Menge sich beim Stehen über Nacht vermehrte. Dann wurde Eis zugegeben und wiederholt mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Die breiige Masse wurde nach dem Waschen mit Wasser mit Methylalkohol übergossen und in einer offenen Schale einige Stunden stehen gelassen. Die abgesaugten Krystalle wurden schliesslich mehrere Male mit Methylalkohol angerieben und abgesaugt. Der Beschreibung des Körpers ist nichts hinzuzufügen.

## Spaltung des Bisnitrosomenthons durch alkoholische Salzsäure.

In der IX. Mittheilung habe ich angegeben, dass es mir nicht gelungen wäre, das Bisnitrosomenthon in analoger Weise zu spalten

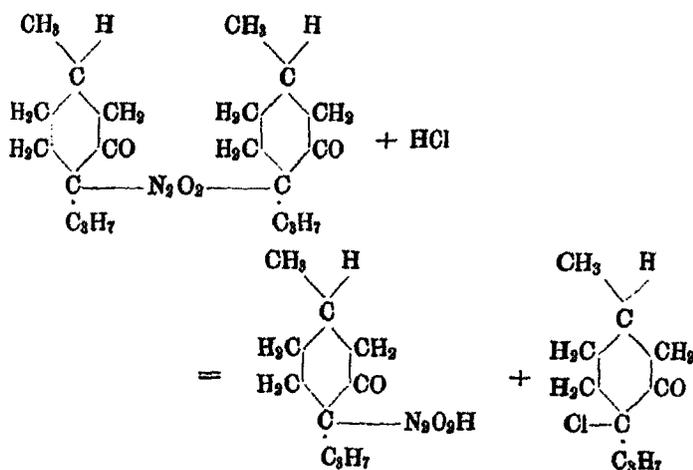
<sup>1)</sup> Die zehn ersten Mittheilungen: Diese Berichte 26, 820, 2267, 2558, 2861; 27, 436, 810, 1915, 3485; 28, 639, 652.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1912.

wie das Bisnitrosocarou. Dies beruhte darauf, dass damals der Körper zu lange mit der alkoholischen Salzsäure in Berührung geblieben, da die Menthonbisnitrosylsäure sich mit diesem Reagens bei längerer Berührung unter Gasentwicklung und Rückbildung von Menthon zersetzt.

Rührt man das Bisnitrosomenthon mit dem 7 fachen Gewicht von absolutem Alkohol, der bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, unter Eiskühlung an, so löst sich dasselbe schon nach einigen Minuten völlig auf. Es wird Eis und Wasser zugesetzt, mit Aether aufgenommen und letzterer mit verdünnter Natronlauge extrahirt. Aus der alkalischen Lösung fällt verdünnte Schwefelsäure die Menthonbisnitrosylsäure krystallinisch aus. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein chlorhaltiges Oel, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Es wurde deshalb nicht analysirt, aus seinem Verhalten geht indessen hervor, dass es ein Monochlormenthon ist.

Wenn man sich die Constitution des Menthons vergegenwärtigt und berücksichtigt, dass einerseits die Nitrosogruppe nach allen Erfahrungen stets in die  $\alpha$ -Stellung zur Ketogruppe tritt, und dass andererseits die Bisnitrosogruppe unzweifelhaft an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, so ergeben sich für die drei beschriebenen Körper folgende Formeln:



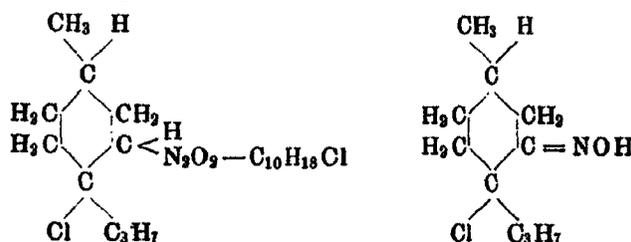
Dieses Monochlormenthon ist nicht identisch mit dem Hydrochlorpulegon. Um dieses nachzuweisen, wurde Bisnitrosomenthon mit Eisessig und Bromwasserstoff gespalten, das erhaltene Brommenthon konnte aber durch Berührung mit krystallisirtem Hydrobrompulegon nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Ferner gab das Monochlormenthon bei der Behandlung mit Natriumacetat und Eisessig nach Wallach's Vorschrift kein Pulegon, sondern ein ungesättigtes

Keton, welches mit dem von Kremers<sup>1)</sup> aus dem Nitrosochlorid des Menthens dargestellten identisch zu sein scheint.

Das Monochlormenthon wurde 10 Minuten mit 2 Theilen trockenem Natriumacetat und 2 Theilen Eisessig gekocht, dann mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge übersättigt und zur Verseifung von etwa gebildetem Acetat  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht. Das mit Wasserdampf übertriebene Keton riecht ähnlich wie Pulegon, giebt aber nicht die charakteristische Reaction mit Amylnitrit und Salzsäure<sup>2)</sup> und ebenfalls kein krystallisirtes Hydrobromid.

Die Hydroxylaminverbindung des Pulegons schmilzt nach Wal-lach<sup>3)</sup> bei 118—119°, während die des neuen Ketons in flachen Prismen vom Schmp. 63—66° erhalten wurde, welche sich nicht von dem nach Kremers aus Menthen dargestellten Oxim unterscheiden liessen. Die Semicarbazidverbindung krystallisirte aus Alkohol in Nadeln oder dünnen Prismen vom Schmp. 171—173°, während die des Pulegons nach Henrich, loc. cit., in derben Prismen krystallisirt. Den Schmelzpunkt der Pulegonverbindung fand letzterer ebenso hoch 169°, nach dem Umkrystallisiren bei 172°, indessen ist auf diese Uebereinstimmung nicht allzuviel Werth zu legen.

In der Nitrosochloridverbindung des Menthens von Kremers steht das Chlor offenbar in derselben Stellung wie in dem gechlorten Menthon aus Bisnitrosomenthon. Dasselbe kann nämlich nur eine von beiden folgenden Formeln haben:



Es ist daher auch nicht auffallend, dass aus dem gechlorten Menthon und dem Nitrosochlorid des Menthens dasselbe Keton erhalten wird. In welcher Beziehung das Keton von Kremers zu dem Pulegon steht, muss vorläufig dahin gestellt bleiben.

#### Bisnitrosotetrahydrocarvon.

Das Tetrahydrocarvon verhält sich gegen salpetrige Säure ebenso wie das Menthon und liefert eine Bisnitrosoverbindung, welche durch alkoholische Salzsäure in Tetrahydrocarvonbisnitrosylsäure und Mono-

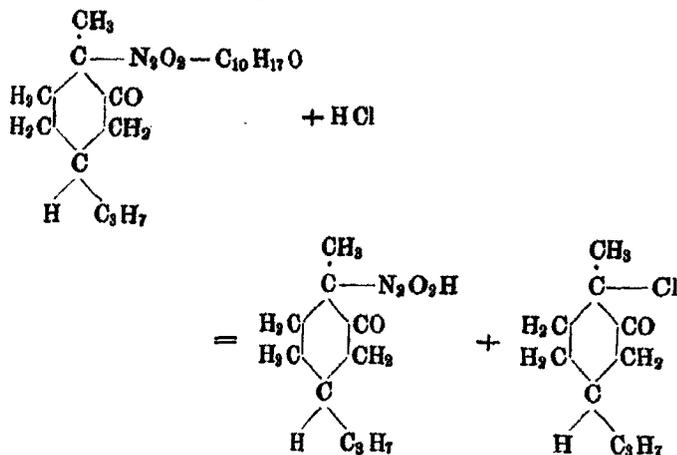
<sup>1)</sup> American Chemical Journal Vol. XVI, 395 und Proceedings Amer. Pharm. Ass.

<sup>2)</sup> Zehnte Mittheilung.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 277, 160.

chlortetrahydrocarvon gespalten wird. Letzteres giebt bei der Behandlung mit Natriumacetat ein ungesättigtes Keton, von dem ich mit Sicherheit erwartet habe, dass es mit dem Carvotanacetone identisch sein würde. Es konnte aber nicht damit identifiziert werden, da es zwar denselben Geruch nach Kümmel zeigte, aber eine Semicarbazidverbindung vom Schmp. 224° gab, während die des Carvotanacetons bei 177—179° schmilzt. Hr. Eugen Oehler wird hierüber Näheres berichten.

Wegen der nahen Beziehungen des Tetrahydrocarvons zum Caron will ich noch durch Formeln erläutern, wie ich mir den Verlauf dieser Reactionen denke.



#### Constitution des Hydrobromids des Dihydrocarvons.

Da das Caron durch Aufnahme von Bromwasserstoff in ein Monobromtetrahydrocarvon übergeht, welches mit dem Hydrobromid des Dihydrocarvons identisch ist, so ist die Constitution dieses letzteren von fundamentaler Bedeutung für die Ermittlung der Natur des Carons. Die Beantwortung der Frage, an welcher Stelle sich das Brom befand, wird erleichtert, wenn man vorher feststellt, ob dasselbe an ein secundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist.

Das Brom im Hydrobromid des Dihydrocarvons ist mit einem tertiären Kohlenstoffatom verbunden.

Dieser Satz wurde so bewiesen, dass durch Ersatz des Broms im Hydrobromid des Dihydrocarvons und Dihydrocarveols durch Hydroxyl ein tertiärer Alkohol erhalten wurde.

#### Glycol aus dem Hydrobromid des Dihydrocarveols.

(Henrich.)

Zur Erzeugung des Hydrobromids wurden 20 g Dihydrocarveol in 30 g Bromwasserstoff-Eisessig eingetragen. Das durch Fällen mit

Eiswasser erhaltene dicke Oel wurde darauf in 10 Theilen Eieessig gelöst und bis zum Verschwinden des Bromgehaltes unter Kühlung mit Silberacetat behandelt. Bei der Fractionirung des so gewonnenen Productes ging bei einem Druck von 15 mm die Hauptmenge bei 150—155° als ein dickes Oel über, welches mit alkoholischem Kali verseift wurde. Nach dem Behandeln mit Wasserdampf krystallisirte aus der zurückbleibenden Flüssigkeit das Glycol aus, welches mit Aether aufgenommen wurde.

Die so gewonnenen, etwas schmierigen und bräunlichen Krystalle wurden durch Aufstreichen auf Thon und Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Das Glycol bildet feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 110.5—112°. Es besitzt einen bitteren Geschmack, ist in Wasser ziemlich, in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{18}(OH)_2$ .

Procents: C 69.75, H 11.65.

Gef. » » 69.55, » 11.63.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure trübt sich die Flüssigkeit, und es scheidet sich ein Oel ab, welches nach Dihydrocarveol riecht, andrerseits aber mit Nitrit und Salzsäure ein blaues Oel liefert. Bromwasserstoff giebt mit dem Glycol in der Kälte ein schweres Oel, da nun das Hydroxyl des Dihydrocarveols secundär ist und folglich nicht von Bromwasserstoff in der Kälte angegriffen wird, so muss das neu eingetretene Hydroxyl tertiär sein, und somit auch das Bromatom des Hydrobromids.

Gegen Chromsäuregemisch verhält sich das Glycol wie Menthol und liefert ein öliges Keton, welches mit Aether ausgeschüttelt und mit Permanganat zur Entfernung gleichzeitig gebildeter ungesättigter Verbindungen behandelt wurde. Die Semicarbazidverbindung des so gewonnenen Oxytetrahydrocarvons bildet grosse, in Alkohol leicht lösliche Prismen, die bei 139° schmelzen.

Analyse: Ber. für die Formel  $C_{10}H_{18}O.N_2COH_2$ .

Procents: N 18.55.

Gef. » » 18.70.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird das Semicarbazon unter Bildung eines ungesättigten Ketons gespalten. Diese Versuche sind von Hrn. Henrich ausgeführt worden.

Um eine weitere Bestätigung des von Hrn. Henrich gewonnenen Resultates zu erhalten, wurde darauf das Hydrobromid des Dihydrocarvons in analoger Weise behandelt. Es wurde hierbei das Acetat eines Alkohols erhalten, welcher mit dem eben beschriebenen Oxydationsproduct des Glycols identisch sein musste. In der That gab das bei 25 mm zwischen 153—160° übergehende dickflüssige Oel nach der Verseifung und Behandlung mit Natrium und Alkohol das

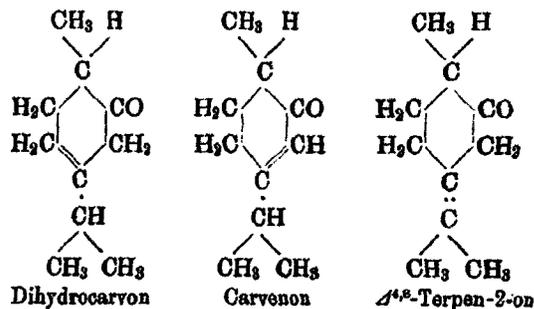
selbe Glycol, welches Henrich aus dem Dihydrocarveol erhalten hat. Es siedet bei 25 mm Druck bei 167°, schmilzt bei 112° und verhält sich genau wie das oben beschriebene Glycol. Die Ausbeute betrug 33 pCt.

Nachdem, durch die Leichtigkeit der Einwirkung von Bromwasserstoff und die Abspaltung von Wasser die tertiäre Natur der einen Hydroxylgruppe und somit auch des entsprechenden Bromatoms im Hydrobromid des Dihydrocarbons bewiesen ist, bleiben für letzteres nur die Stellungen 1), 4), 8) übrig. Die Stellung 1) ist ausgeschlossen, weil das aus dem Bisnitrosotetrahydrocarvon erhaltene Monochlortetrahydrocarvon bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff ein anderes Keton liefert als das Hydrobromid bei der Abspaltung von Bromwasserstoff.

Für die Stellung des Bromatoms bleibt demnach nur die Wahl zwischen 4) und 8). Zur Entscheidung dieser Frage wurden zwei Wege eingeschlagen.

#### Erster Weg.

Vom Kohlenstoffatom 4) aus kann man im Tetrahydrocarvon drei verschiedene doppelte Bindungen construieren, von 8) dagegen nur eine, wenn man von der doppelten Bindung  $\Delta^{8,9}$  absieht, welche bisher in diesem Gebiete noch nicht nachgewiesen werden konnte. Wenn man daher von dem Hydrobromdihydrocarvon, welches identisch ist mit einem Monobromtetrahydrocarvon, durch gelinde wirkende Mittel drei verschiedene eine doppelte Bindung enthaltende Dihydrocarvone ableiten kann, so ist bewiesen, dass das Brom in 4) steht, vorausgesetzt, dass keine Verschiebung stattfindet. Die drei von einem 4-Bromtetrahydrocarvon sich ableitenden Dihydrocarvone sind folgende:



wobei ich bemerke, dass ich des leichteren Verständnisses halber die Namen hinzugesetzt habe, welche ich für richtig halte.

Dass diese drei Ketone sich von dem 4-Bromtetrahydrocarvon ableiten lassen, ergibt sich aus folgenden drei Reactionen:

1. Dihydrocarvon giebt bei der Addition von Bromwasserstoff dieses Bromid.

2. Dieses Bromid giebt bei der Behandlung mit Eisessig und essigsauerm Natron Dihydrocarvon und Carvenon (früher von mir Carveol, jetzt von dem Entdecker Wallach Carvenon genannt).

*i*-Hydrobromdihydrocarvon wurde mit Eisessig und essigsauerm Natron einige Minuten bis zur vollständigen Entbromung gekocht. Hierauf wurde die Flüssigkeit verdünnt mit Natronlauge übersättigt und zur Verseifung etwa gebildeter Acetate  $\frac{1}{4}$  Stunde am Rückflusskühler gekocht. Beim Behandeln mit Wasserdampf ging ein ungesättigtes Keton über in quantitativer Ausbeute. Der Nachweis der beiden Ketone war sehr leicht, da das Semicarbazon des Carvenons schwerer löslich ist als das des Dihydrocarvons, während dies Verhältniss bei den Oximen umgekehrt ist.

Das Semicarbazon, welches sich sehr leicht bildete und von wenig Oel begleitet war, wurde aus warmem verdünnten Alkohol umkrystallisirt, wobei es sich in Blättern von der charakteristischen Form des Carvenonsemicarbazons und von demselben Schmelzpunkt  $202\text{--}204^{\circ}$  abschied<sup>1)</sup>.

Das Oxim schied sich in Begleitung von ziemlich viel Oel aus. Nachdem es hiervon befreit und aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisirt war, bildete es Prismen, vom Schmelzpunkt  $116\text{--}117^{\circ}$ , die identisch mit dem Oxim des *i*-Dihydrocarvons<sup>2)</sup> waren.

Das Hydrobromdihydrocarvon liefert demnach bei der Behandlung mit Eisessig und essigsauerm Natron ein Gemenge von Dihydrocarvon und von Carvenon. Nun haben zwar Wallach und ich das Dihydrocarvon durch Behandeln mit verdünnter oder mit concentrirter Schwefelsäure schon in Carvenon umgewandelt, indessen scheint mir der nahe Zusammenhang dieser beiden Ketone erst aus dem eben mitgetheilten hervorzugehen, da die Schwefelsäure häufig tiefgehende Veränderungen und Umwandlungen bewirkt.

3. Die beiden genannten Ketone färben sich mit Natriumnitrit und Salzsäure nicht blau. Dagegen kann man aus dem Hydrobromid ein sich blau färbendes Oel erhalten, wenn man dasselbe in der Kälte mit essigsauerm Silber behandelt. Leider verliert dieses Oel diese Eigenschaft schon bei der Destillation, so dass es nicht möglich war mit Bestimmtheit zu constatiren, ob hier wirklich das  $\Delta^{4,8}$ -Dihydrocarvon vorlag, wenn es auch sehr wahrscheinlich ist.

Hierdurch wäre der Beweis geführt, dass das Bromatom in 4. und nicht in 8. steht, wenn man annimmt, dass unter den eingehaltenen Bedingungen keine Wanderung der doppelten Bindungen stattfindet. Da aber das mit Nitroschlorid sich blau färbende Keton, welchem man die  $\Delta^{4,8}$ -Bindung zuschreiben muss, so äusserst unbeständig ist, kann der Beweis nicht als bindend betrachtet werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1923.

<sup>2)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. 275, 117.

indem man sich ebenso gut vorstellen kann, dass das Bromatom in 8) steht. Das erste Product der Abspaltung von Bromwasserstoff wäre dann stets das sich blau färbende Keton, welches aber beim Kochen mit Eisessig durch Wanderung der doppelten Bindung eine gleichzeitige Umlagerung in Dihydrocarvon und Carvenon erföhre.

#### Zweiter Weg.

Wenn man nachweisen kann, dass die doppelte Bindung des Dihydrocarvons im Ringe sich befindet, so muss das Bromatom des Hydrobromides die Stelle 4) einnehmen. Da nun nach der fünften Mittheilung die  $\Delta^{4,8}$ -Bindung im entsprechenden Terpeneol, welches ein tertiärer Alkohol ist, die Bildung eines blauen Nitrosochlorids bewirkt, so war anzunehmen, dass der vom Dihydrocarvon abgeleitete secundäre Alkohol, das Dihydrocarveol sich auch mit Nitrosochlorid blau färben würde, wenn die doppelte Bindung in demselben die Stellung 4,8 einnimmt. Dies ist nun nicht der Fall. Weder das Dihydrocarveol, noch sein Acetat oder sein Methyläther färben sich auch nur im geringsten blau. Dagegen erhält man aus diesen drei Verbindungen sich blau färbende Substanzen, wenn man die Hydrobromide mit alkoholischem Kali in gelinder Wärme zersetzt. Diese Körper konnten wegen ihrer Unbeständigkeit nicht genauer untersucht werden, indessen kann man doch, wie ich glaube, mit einiger Sicherheit aus ihrer Entstehung den Schluss ziehen, dass sie die  $\Delta^{4,8}$ -Bindung enthalten, und dass dies demnach beim Dihydrocarveol und Dihydrocarvon nicht der Fall ist, woraus dann weiter folgt, dass das Brom im Hydrobromid des Dihydrocarvons die Stellung 4) einnimmt. Trotz vieler Versuche bin ich nicht im Stande gewesen einen besseren Beweis für diesen für die Ermittlung der Natur des Carvons fundamentalen Punkt beizubringen, indessen steht zu erwarten, dass dies Hrn. Wallach gelingen wird, welcher durch die Beobachtung, dass sich aus dem Terpeneol durch Oxydation und nachherige Behandlung mit Bromwasserstoff und Brom dasselbe Dibromtetrahydrocarvon bildet, wie bei der Einwirkung von Bromwasserstoff und Brom auf das Dihydrocarvon, den Schlüssel zur eleganten Lösung dieser Frage in Händen zu haben scheint.

Da hier von den blauen Nitrosochloriden die Rede gewesen ist, möchte ich kurz auf die Prioritätsreclamation des Hrn. Wallach <sup>1)</sup> bezüglich dieser Körper antworten.

Hr. Wallach <sup>2)</sup> hat 1887, also 7 Jahre vor den Versuchen von Thiele und mir die Frage aufgeworfen, was für Verhältnisse eintreten, wenn Stickstoffoxyde auf Trimethyläthylen, in welchem der tertiäre Wasserstoff durch Halogen oder Kohlenwasserstoffe vertreten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1313.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 241, 312.

ist, einwirken, und hat zu dem Zweck Bromamylen mit Stickoxyden behandelt. Er erhielt dabei einen ultramarinblau gefärbten Krystallbrei, den er aber weder gereinigt, noch analysirt, noch weiter untersucht hat. Auch hat er keine Schlüsse aus dem Auftreten dieser blauen Verbindungen gezogen.

Im Jahre 1893, also 6 Jahre später, sagt Wallach gelegentlich der Beschreibung einer Verbindung  $C_{10}H_{16}O$  aus Dihydrocarveol: »Mit Nitroschlorid vereinigt sich der Körper zu einer tiefblau gefärbten, schweren Flüssigkeit, die bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Wenn Thiele und ich<sup>1)</sup> in unsern Publicationen nur die letzte Aeusserung Wallach's citirt haben und nicht die erste, so ist in erster Linie Hr. Wallach selber daran schuld, weil er in keiner Weise an diese erinnert und uns keine Veranlassung gegeben hat, diese unserem Gedächtnisse völlig entschwundene Angabe in der Literatur aufzusuchen. Wir machen unser Versehen gern wieder gut, indem wir constatiren, dass Hr. Wallach sich vor uns mit ähnlichen Gedanken getragen und auch vor uns bei der Behandlung des gebromten Trimethyläthylens mit Stickoxyden die Bildung eines blauen Körpers beobachtet hat.

#### Einwirkung von Nitroschlorid auf Hydrobromdihydrocarvon.

##### 1-Bisnitroso-4-Bromtetrahydrocarvon aus *l*-Dihydrocarvon.

2 g Hydrobromid des Dihydrocarvons wurden während 2 bis 3 Stunden unter Eiskühlung mit einer Mischung von 1.3 g Aethylnitrit und 6 Tropfen Acetylchlorid tropfenweise versetzt. Die Reaction, welche sich durch eine Temperatursteigerung bemerklich machte, trat nach etwa einer Stunde ein, wobei die Flüssigkeit sich grün färbte, dickflüssig wurde und schliesslich unter Gasentwicklung Krystalle absetzte. Nachdem die Masse über Nacht in Eis gestanden, wurde sie mit Methylalkohol angerührt und abfiltrirt. Zur Reinigung wurden die Krystalle in Chloroform gelöst und mit Methylalkohol gefällt. Die Ausbeute betrug 15 pCt. Auf dem beschriebenen Wege wird die Substanz in verlängerten rhombischen Tafeln erhalten, die bei  $131^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Aus *i*-Dihydrocarvon dargestellte Substanz schmilzt bei etwa  $140^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}OBr(NO)$ .

Procente: C 45.80, H 6.11, Br 30.54,

Gef. » » 44.77, » 6.35, » 33.40, 33.71.

Da die Analyse zu hohem Bromgehalt anzeigte, wurde der Versuch mit dem Hydrochlorid des *i*-Dihydrocarvons wiederholt. Der Schmelzpunkt der in sternförmig gruppirten kleinen Nadeln krystallisirenden Substanz wurde bei  $142^{\circ}$  gefunden.

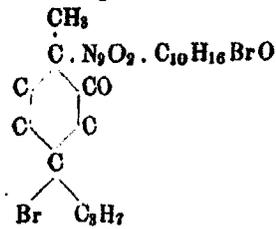
<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 442.

Analysen: Ber. für  $C_{10}H_{16}OCl(NO)$ .

Procente: C 55.17, H 7.36, N 6.44, Cl 16.32.

Gef. » » 53.58, » 7.40, » 6.14, » 14.55.

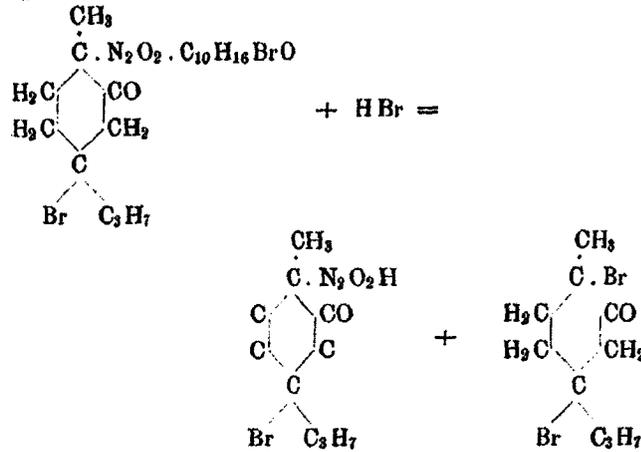
Trotz der nicht genau stimmenden Zahlen ist doch anzunehmen, dass eine Nitrosoverbindung des Hydrobromids vorliegt, welche unter Zugrundelegung der oben gemachten Annahme, dass das Brom in letzterem Körper in 4) steht, folgende Zusammensetzung besitzen muss:



In der That beweist auch die im Folgenden beschriebene Spaltung des Körpers, dass derselbe eine tertiäre Bisnitrosoverbindung ist.

Spaltung des gebromten und gechlorten Bisnitrosotetrahydrocarbons durch Halogenwasserstoffsäuren.

Nach dem, was oben über die Spaltung der Bisnitrosoketone gesagt worden ist, muss man nämlich erwarten, dass diese Reaction im vorliegenden Falle im folgenden Sinne verläuft:



das heisst, dass neben einer gebromten Bisnitrosylsäure ein zweifach gebromtes Tetrahydrocarvon entsteht. Dies ist nun auch wirklich der Fall, und zwar ist dieses Dibromtetrahydrocarvon identisch mit dem von Wallach bei der Behandlung des Dihydrocarbons mit Bromwasserstoff und Brom erhaltenen Dibromids.

Die Constitution dieser Dihalogenverbindungen ergibt sich aus dem Angeführten, indem die beiden Halogenatome nur in der Stellung

1) und 4) stehen können. Es stimmt dies vollständig mit der von Wallach beobachteten Entstehungsweise des Dibromides überein. Wallach lässt auf das Dihydrocarvon gleichzeitig Bromwasserstoff und Brom einwirken. Man kann aber mit demselben Erfolge erst das Hydrobromid darstellen und dann das Brom einwirken lassen. Der Körper ist also kein Dibromid des Dihydrocarvons, sondern ein Substitutionsproduct des Hydrobromids des letzteren. Ein Blick auf die Formel dieses Hydrobromids genügt, um sich zu überzeugen, dass der der Ketongruppe benachbarte tertiäre Wasserstoff 1. der am leichtesten substituierbare ist. Das Dibromid von Wallach muss daher die Constitution eines 1, 4-Dibromtetrahydrocarvons besitzen.

Die Einzelheiten dieser Versuche sind folgende:

Die Bisnitrosoverbindung des Hydrobromids des *i*-Dihydrocarvons wurde mit Eisessig-Bromwasserstoff über Nacht stehen gelassen, da sie sich sehr langsam löste. In Folge dessen war wohl auch nach den bei der Menthonbisnitrosylsäure gemachten Erfahrungen ein Product von den Eigenschaften einer Bisnitrosylsäure nicht mehr aufzuweisen, dagegen krystallisirte der in Alkalien unlösliche Theil und lieferte nach dem Aufstreichen auf Thon und Umkrystallisiren aus Holzgeist grosse Tafeln vom Schmp. 96—100°, welche identisch mit dem Wallach'schen *i*-Dibromid sind, für das derselbe den Schmp. 96—97° fand.

Die Spaltung des aus dem *i*-Hydrodihydrocarvon dargestellten Bisnitrosokörpers mittels alkoholischer Salzsäure verlief ebenso langsam. Als nach dem Stehen über Nacht alles gelöst war, wurde der ätherische Auszug der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit mit Natronlauge ausgezogen, aus der beim Ansäuern eine kleine Menge einer in Nadeln krystallisirenden Substanz von den Eigenschaften einer Bisnitrosylsäure ausfiel. Die ätherische Lösung lieferte Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol annähernd rechtwinklige Tafeln vom Schmp. 66—68° lieferten. Weiter unten wird gezeigt werden, dass dieser Körper das *i*-1, 4-Dichlortetrahydrocarvon ist.

Spaltung des Bisnitrosocarons durch Halogenwasserstoffsäure.

I. Bisnitrosocarou (aus *d*-Carvon) und Salzsäure.

Bisnitrosocarou wurde unter Eiskühlung mit alkoholischer Salzsäure behandelt, bis Alles gelöst war. Das ätherische Extract der mit Eis und Wasser versetzten Flüssigkeit gab an Natronlauge die gebildete und in der neunten Mittheilung beschriebene Caronbisnitrosylsäure ab, während der Aether beim Verdunsten ein dickes Oel zurückliess, das nach einigen Tagen zu einer krystallisirten Masse erstarrte<sup>1)</sup>. Diese wurde auf Thon gestrichen und aus Methylalkohol umkrystalli-

<sup>1)</sup> In der neunten Mittheilung ist diese Substanz als ein nicht krystallisirendes Oel beschrieben worden.

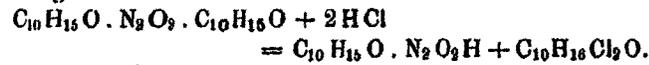
sirt, wobei farblose, in Alkohol leicht lösliche, spitzige Nadeln vom Schmp. 42° erhalten wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}Cl_2O$ .

Procente: C 53.81, H 7.18, Cl 31.84.

Gef. » » 53.69, » 7.34, » 31.84.

Das so erhaltene Dichlortetrahydrocarvon ist daher nach folgender Gleichung entstanden:



Es ist activ, da aus dem inactiven Carvon ein gleich zusammengesetzter Körper von anderen physikalischen Eigenschaften entsteht.

#### II. Bisnitrosocarvon (aus *i*-Carvon) und Salzsäure.

Das auf die gleiche Weise aus dem *i*-Bisnitrosocarvon gewonnene Dichlortetrahydrocarvon krystallisirt aus Holzgeist in Tafeln vom Schmp. 68—70°.

#### III. Bisnitrosocarvon (aus *d*-Carvon) und Bromwasserstoff.

Das Bisnitrosocarvon wird in analoger Weise gespalten, wenn man es mit einer frisch bereiteten Lösung von Bromwasserstoff in Alkohol oder mit Eisessig-Bromwasserstoff behandelt. Das active Dibromtetrahydrocarvon krystallisirt aus Holzgeist in Prismen vom Schmp. 68—70°.

#### IV. Bisnitrosocarvon (aus *i*-Carvon) und Bromwasserstoff.

Das in derselben Weise dargestellte *i*-Dibromtetrahydrocarvon ist in Alkohol viel schwerer löslich als das active und krystallisirt aus Aether in anscheinend achteckigen Tafeln vom Schmp. 98—100°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}Br_2O$ .

Procente: Br 51.28.

Gef. » » 51.00.

Die aus dem Bisnitrosocarvon durch Halogenwasserstoffsäuren erhaltenen Dichlor- und Dibromtetrahydrocarvone sind identisch einerseits mit den oben beschriebenen aus dem Bisnitrosodihydrocarvonhydrochlorid und -hydrobromid erhaltenen, sowie mit den von Wallach durch gleichzeitige Einwirkung von Bromwasserstoff und Brom auf Dihydrocarvon dargestellten Dibromiden, wie folgende Zusammenstellung zeigt. Dabei ist nur zu bemerken, dass Wallach ausschliesslich Bromverbindungen untersucht hat.

	Aus Bisnitrosocarvon	Aus Bisnitrosodihydrocarvonhydrobromid u. hydrochlorid	Aus Dihydrocarvon nach Wallach <sup>1)</sup>
<i>α</i> -Dichlordihydrocarvon	Schmp. 42°	Schmp. —	Schmp. —
<i>i</i> -Dichlordihydrocarvon	» 66—68°	» 66—68°	» —
<i>α</i> -Dibromdihydrocarvon	» 68—70°	» —	» 69—70°
<i>i</i> -Dibromdihydrocarvon	» 98—100°	» 96—97°	» 96—97°

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 389, 286, 127.

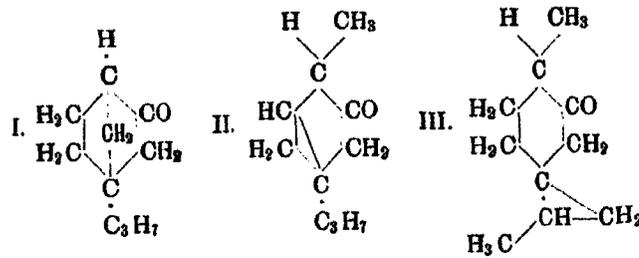
Wenn man nun auf Grund dieser Erfahrungen die Spaltung des Bisnitrosocarons durch Salzsäure betrachtet, so ergibt sich folgendes:

Da hierbei ein Dichlortetrahydrocarvon gebildet wird, müssen zwei Reactionen neben einander verlaufen, nämlich: 1. Aufnahme von Chlorwasserstoff unter Sprengung einer Bindung im Molekül des Carons, 2. Ersatz der Bisnitrosylgruppe durch Chlor unter gleichzeitiger Bildung einer Bisnitrosylsäure, entsprechend dem Verhalten des Bisnitrosotetrahydrocarvons.

Die Aufnahme des Chlorwasserstoffs erfolgt unzweifelhaft ebenso wie die des freien Carons. Da hierbei ein 4. Chlortetrahydrocarvon entsteht, so wird das Chloratom, welches durch Addition von Chlorwasserstoff eintritt, die Stellung 4. einnehmen.

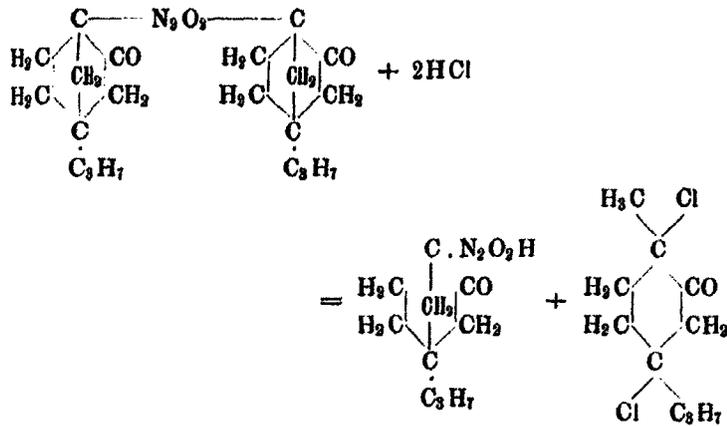
Da ferner die Bisnitrosoverbindung dieses 4-Chlortetrahydrocarvons bei der Behandlung mit Salzsäure dasselbe 1,4-Dichlortetrahydrocarvon liefert, wie das Bisnitrosocarons, so muss im letzteren die Bisnitroso-Gruppe in 1. stehen, und endlich muss daher im Caron das tertiäre Wasserstoffatom 1. vorhanden sein.

Hierdurch ist, wie man sieht, mit aller Strenge der Beweis geführt, dass die von mir zuerst aufgestellte Formel des Carons, welche eine Parabindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 4 annimmt, unrichtig ist, und es bleiben für das Caron, da das Vorhandensein einer doppelten Bindung wegen der grossen Beständigkeit gegen Permanganat ausgeschlossen erscheint, nur folgende Formeln übrig:

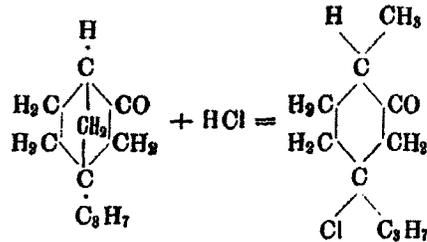


Die Formel I enthält einen Fünfring, während in II und III ein Trimethylenring vorkommt. Da es nun im höchsten Grade unwahrscheinlich ist, dass sich ein Dreiring bildet, wenn die Möglichkeit der Bildung eines Fünfringes gegeben ist, so halte ich die Formeln II und III für ausgeschlossen und stelle die Formel I als die des Carons auf. Wenn man die oben gegebene Beweisführung für die Stellung 4 des Bromatoms im Hydrobromdihydrocarvon als gelungen betrachtet, so wird man auch den Beweis der Richtigkeit der Formel I für das Caron als bindend anerkennen müssen.

Die Spaltung des Bisnitrosocarons durch Salzsäure lässt sich hiernach folgendermassen formuliren.

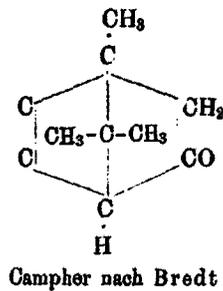
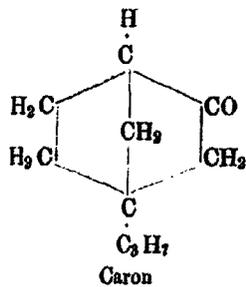


während die Spaltung des Carons durch Salzsäure folgendem Bilde entspricht:



Diese unter Aufrichtung der Methylgruppe erfolgende Sprengung des Fünfringes im Caron entspricht, wie man sieht, ganz der Annahme welche Bredt<sup>1)</sup> über die Bildung des Terpins aus dem Pinen gemacht hat. Sie erfolgt an dem quaternär gebundenen Kohlenstoffatom 4. Durch die quaternäre Bindung wird die sonst im Fünfring vorhandene Festigkeit aufgehoben.

Vergleicht man die aufgestellte Caronformel mit der Bredt'schen Campherformel:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 3056.

so ist die Aehnlichkeit derselben in die Augen fallend, und es müssen starke Zweifel an der Richtigkeit der letzteren aufsteigen, da ein so beschaffener Körper mit Chlorwasserstoff ein 1-Chlortetrahydromenthon geben sollte, was der Campher bekanntlich nicht thut. Die Unwahrscheinlichkeit der Bradt'schen Pinenformel habe ich schon in der neunten Abhandlung besprochen.

Zum Schluss dieses Abschnittes möchte ich noch einmal hervorheben, dass die von mir aufgestellte Formel des Carons mit der Richtigkeit der Annahme, dass das Bromatom in dem Hydrobromid des Dihydrocarvons die Stellung 4) einnimmt, steht und fällt. Sollte es sich bei der weiteren Untersuchung herausstellen, dass das Bromatom in 8) steht, so würden sich andere Formeln für das Caron ergeben, deren Ableitung ich der Raumersparniss wegen dem Leser überlassen möchte.

Die von mir vorgeschlagene Formel des Carons enthält an der Stelle 3) eine Methylengruppe neben der Ketongruppe. Es war daher zu erwarten, dass das Caron bei der Behandlung mit Ameisenäther und Natrium ebenso eine Oxymethylenverbindung geben würde, wie dies das Menthon nach Claisen<sup>1)</sup> thut.

Ich habe daher schon vor längerer Zeit mit gütiger Erlaubniss des Hrn. Claisen eine Methode ausgearbeitet, um die Methylengruppe in Verbindung mit der Ketongruppe bei den Ketonen der Terpanreihe nachzuweisen, welche darin besteht, dass zuerst eine Oxymethylenverbindung dargestellt und diese dann durch Kochen mit verdünnten Alkalien nach dem Vorgange von Claisen l. c. p. 395 wieder gespalten wird. Erst wenn auf diesem Wege das ursprüngliche Keton zurückerhalten wird, ist der Beweis für die Bildung einer Oxymethylenverbindung desselben geliefert, weil das Natrium einige dieser Ketone auch bei vorsichtigem Arbeiten sofort reducirt, wie dies z. B. bei Caron der Fall ist.

5 g Caron wurden mit 15 g Aether vermischt, 0.75 g Natriumdraht und portionenweise 4 g Amylformiat hinzugefügt, wobei sich das Natrium rasch unter Gelbfärbung der Flüssigkeit löste. Nachdem das Ganze 12 Stunden gestanden, wurde es mit 25 ccm Eiswasser versetzt und die Flüssigkeit mehrmals mit Aether extrahirt. Zur Zersetzung des in der wässrigen Lösung verbliebenen Natriumsalzes der Oxymethylenverbindung, deren Entstehung bei einer Probe durch die rothviolette Färbung mit Eisenchlorid constatirt war, wurde die Flüssigkeit einige Zeit gekocht und das abgeschiedene Keton mit Wasserdampf übergetrieben. Dies verband sich mit Bisulfit, was das Caron nicht thut, und wirkte nicht auf Permanganat ein, es konnte demnach nach den bisherigen Erfahrungen nur Tetrahydrocarvon sein.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem 281, 394.

Das aus der Bisulfitverbindung abgeschiedene Keton gab mit Semicarbazid eine bei 194° schmelzende Verbindung, welche sich identisch erwies mit dem Semicarbazon des activen Tetrahydrocarvons.

Zum Vergleich wurde actives Tetrahydrocarvon nach der früher gegebenen Vorschrift<sup>1)</sup> durch Anlagerung von Jodwasserstoff an actives Dihydrocarveolacetat, darauf folgende Reduction, Verseifung und Oxydation dargestellt. Dasselbe gab ein Semicarbazon, das aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 194—195° krystallisirte.

Da die beiden Semicarbazone vollkommen identisch waren, erfolgt also bei der Behandlung des Carvons mit Natrium und Amylformiat eine Reduction des ersteren zu Tetrahydrocarvon. Dies ist übrigens nicht auffallend, da das Carvon, wie schon früher constatirt worden ist, von Natrium mit grösster Leichtigkeit zu Tetrahydrocarveol reducirt wird. Es gelang diese Reduction am besten in feuchter ätherischer Lösung. Das Carveol wurde wie gewöhnlich mit Chromsäuremischung oxydirt, das Keton durch die Bisulfitverbindung gereinigt und auf Semicarbazon verarbeitet. Dasselbe schmolz bei 194—196° und war ebenfalls vollständig identisch mit den beiden oben beschriebenen.

Wallach<sup>2)</sup> hat für den Schmelzpunkt des Semicarbazons des Tetrahydrocarvons den Schmelzpunkt 174° angegeben. Sein Tetrahydrocarvon war aber inactives, da er es aus dem inactiven Carvenon bereitet hat. In der That wurde bei Wiederholung des Wallach'schen Versuches mit inactivem Tetrahydrocarvon ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 172—174° erhalten.

Die Eigenschaften dieser Semicarbazone des Tetrahydrocarvons sind folgende:

Actives:	Schmp. 194—195°	Prismen oder Nadeln.
Inactives:	» 174°.	Rechtwinklige Tafeln.

Wenn daher Wallach<sup>2)</sup> aus dem Umstande, dass das Carvon mit Natrium und Amylformiat eine Oxymethylenverbindung liefert den Schluss zieht, dass das Carvon diese Gruppe enthält, so ist nach dem eben Gesagten dieser Schluss erst dann beweiskräftig, wenn nachgewiesen ist, dass die erhaltene Oxymethylenverbindung wirklich dem Carvon und nicht etwa dem Dihydrocarvon angehört. Hr. Wallach verzichtet in der citirten Abhandlung auf eine Besprechung seiner Versuche über die Oxymethylenverbindung des Dihydrocarvons zu meinen Gunsten, weil in einem übrigens anonymen und ohne mein Wissen und gegen meinen Willen veröffentlichten Referat in der Chemikerzeitung über einen von mir gehaltenen Vortrag erwähnt ist, dass ich eine Oxymethylenverbindung des Dihydrocarvons dargestellt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 822.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 286, 107.

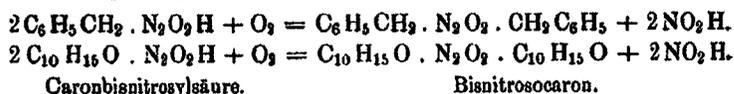
<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 32.

habe. Ich bitte nun Hrn. Wallach, diesen Verzicht nicht aufrecht zu erhalten und seine Versuche zu publiciren, da die Untersuchung der Oxymethylenverbindungen bei der von mir befolgten Methode nicht nöthig und daher auch gar nicht von mir beabsichtigt war. Ich behalte mir nur vor, vorkommenden Falls ein Keton in der angegebenen Weise zu prüfen.

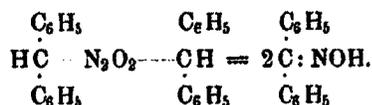
Nachträgliche Bemerkungen zu der neunten Abhandlung.

In der neunten Mittheilung habe ich unter dem Namen Bisnitrosion des Carons eine Substanz beschrieben<sup>1)</sup>, welche durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Natron auf Caronbisnitrosylsäure erhalten wird, und von der ich sagte, die Analyse stimme ungefähr auf die Formel  $C_{20}H_{33}N_2O_4$ , die Substanz sei aber noch zu wenig untersucht worden, um mehr über die Constitution derselben zu sagen. Die Untersuchung des chemischen Verhaltens hat nun zu dem Resultat geführt, dass das vermeintliche Bisnitrosion nur ein unreines Bisnitrosocaron ist, da es alle Reactionen dieses letzteren Körpers zeigt, dem die um zwei Atome Wasserstoff ärmere Formel  $C_{20}H_{31}N_2O_4$  zukommt.

Der Name Bisnitrosion des Carons ist daher zu streichen, und die Einwirkung des unterchlorigsauren Natrons auf die Caronbisnitrosylsäure verläuft so, dass dabei das Bisnitrosocaron zurückgebildet wird. Es entspricht dies durchaus der Beobachtung von Behrend und König<sup>2)</sup>, welche fanden, dass das Nitroso- $\beta$ -benzylhydroxylamin durch Oxydation in Bisnitrosylbenzyl verwandelt wird. Wenn man annimmt, dass dabei salpetrige Säure gebildet wird, lassen sich diese Umsetzungen folgendermassen formuliren:



Ferner habe ich in der neunten Mittheilung übersehen, dass Behrend und Platner<sup>3)</sup> schon eine secundäre Bisnitrosylverbindung dargestellt haben, nämlich das Bisnitrosylbenzhydril, dessen Eigenschaften im Uebrigen das von mir Gesagte vollständig bestätigen. Der Körper bricht nach diesen Autoren bei der Behandlung mit Alkalien in zwei Stücke und zwar in zwei Moleküle Benzophenonoxim entzwei:



Dann habe ich noch mein Bedauern auszudrücken, dass ich in der neunten Mittheilung die Notiz von Hrn. Kremers<sup>4)</sup> übersehen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 645.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 263, 221.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 278, 359.

<sup>4)</sup> Amer. Chem. Journ. 16, 404.

habe, welcher beobachtet hat, dass das Nitrosopinon sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Hydroxylamin und ein Oel spaltet. Er hat dieses Oel nicht genauer untersucht und hält es für ein Keton, während es, wie ich l. c. gezeigt habe, reines Carvacrol ist<sup>1)</sup>.

Schliesslich spreche ich Hrn. K. Oehler in Offenbach, welcher mich durch Herstellung von Material in der liebenswürdigsten Weise unterstützt hat, meinen verbindlichsten Dank aus, und ebenso Hrn. Dr. Villiger, der mir mit Rath und That in gewohnter Weise hilfreich zur Seite gestanden hat.

### 330. Alex Classen und Walther Löb:

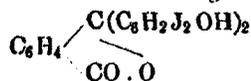
#### Ueber die Einwirkung von Jod auf Phenolphthaleïn.

[Aus dem anorganischen Laborat. d. Königl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Bei der Wichtigkeit, welche die Jodverbindungen der Phenole für therapeutische Zwecke besitzen, ist es erklärlich, dass dieselben einem eingehenden Studium unterworfen worden sind. Von besonderer Ergiebigkeit zur Gewinnung solcher Jodderivate erwies sich die von Messinger und Vortmann<sup>2)</sup> angegebene Methode, welche zu den Jodoxyilverbindungen, den Analogen der Bromoxyilverbindungen von Benedikt<sup>3)</sup> führte. Die leichte Entstehung der Jodoxylkörper könnte die Annahme unterstützen, dass wir es hier mit einer Reaction zu thun haben, welche auf alle Körper mit Phenolgruppen anwendbar ist. Jedoch belehrte uns die Untersuchung der Jodeinwirkung auf Phenolphthaleïn und auf die dieser Verbindung nahe stehenden Oxytriphenylmethane bald eines andern. Da das Verhalten des Phenolphthaleïns dem Jod gegenüber besonders genau studirt ist, beschlossen wir, nicht länger mit einer Veröffentlichung zurückzubalten, zumal da die entstehenden Producte nicht nur chemisches, sondern auch physiologisches Interesse beanspruchen.

Bei der Jodirung des Phenolphthaleïns, ganz gleich, nach welcher Methode dieselbe vollzogen wird, entsteht immer dasselbe Product, das Tetrajodphenolphthaleïn, eine Verbindung, welche ganz analog in ihrem Verhalten dem v. Baeyer'schen<sup>4)</sup> Tetrabromphenolphthaleïn ist, aus welchem Grunde wir ihr die Formel geben:



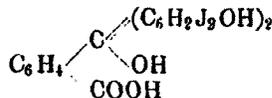
<sup>1)</sup> Vergl. darüber auch Wallach, diese Berichte 28, 1313.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 2313.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 199, 127.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 202, 68.

Es gelang uns aber bei einigen Reactionen zu einer, um ein Molekül Wasser reicheren Verbindung zu gelangen, die sich besonders in ihren Löslichkeitsverhältnissen von der ersten unterscheidet. Dieselbe ist nur in freiem Zustande beständig und geht bei der Berührung mit Alkali sofort in das entsprechende Salz des Tetrajodphenolphtaleins über. Alle Eigenschaften der um 1 Molekül Wasser reicheren Verbindung lassen darauf schliessen, dass sie durch Sprengung des Lactonringes unter Wasseraufnahme sich gebildet, also der Formel entspricht:



Bevor wir die Ausführung der Jodirung besprechen und die erhaltenen Verbindungen schildern, wollen wir kurz eine Uebersicht der angewandten Methoden geben.

Die erste derselben in alkalischer Lösung bedarf wohl keines Commentars. Der entstandene Jodwasserstoff wird sofort als Jodnatrium fixirt, es muss also genügend Alkali vorhanden sein, um sowohl das Natronsalz des Phenolphtaleins zu bilden, als auch den freiwerdenden Jodwasserstoff zu binden. Genau so liegen die Verhältnisse bei Anwendung von Ammoniak.

Wir versuchten nun, nachdem wir gefunden, dass das Baryumsalz des Tetrajodphenolphtaleins in Wasser schwer löslich ist, unter Anwendung von Barythydrat zu jodiren. Der Versuch entsprach vollkommen unseren Erwartungen. Eine Lösung von Phenolphtalein in Barytwasser, welche sich sofort bildet, mit Jod versetzt liess alsbald das Barytsalz des Tetrajodphenolphtaleins anfallen. Der Chemismus ist auch hier klar, er ist derselbe, wie bei Anwendung von Alkali.

Auch die Jodirung in alkoholischer Lösung mit Jod und Quecksilberoxyd gelingt bei längerem Kochen des Gemisches. Bei Anwendung von Jodsäure statt des Oxyds verläuft die Reaction in anderer, noch nicht genau festgestellter Weise, wir konnten indessen aus dem erhaltenen Product in kleiner Menge Tetrajodphenolphtalein isoliren.

Die Beobachtung, dass Phenolphtalein bei längerem Kochen sich in Boraxlösung unter Bildung des Natriumsalzes auflöst, führte zu dem Versuche Phenolphtalein in dieser Lösung zu jodiren. Die Reactionen, welche sich dabei vollziehen, wurden eingehend verfolgt, da nicht, wie wir erwarteten, das Natronsalz des Tetrajodphenolphtaleins, sondern stets direct das Tetrajodphenolphtalein resultirt. Eine Boraxlösung reagirt bekanntlich stark alkalisch, ohne dass jedoch eine Dissociation in Natriumhydrat und Borsäure stattfindet. Davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man zu einer Boraxlösung Jod hinzufügt, das Jod wird selbst beim Erwärmen der Lösung nicht ab-

sorbirt. Der Lösungsvorgang des Phenolphthaleins beruht also auf einer Verdrängung der Borsäure aus ihrem Natriumsalz, so dass Phenolphthalein in diesem Falle wie eine stärkere Säure fungirt.



Leichter noch als das Phenolphthalein löst sich das Tetrajodphenolphthalein in heisser Boraxlösung auf. Fügt man jedoch zu einer solchen Lösung noch freie Borsäure hinzu, so fällt das Tetrajodphenolphthalein wieder aus, während sich das borsaure Alkali zurückbildet. Dieses eigenthümliche Verhalten, dass Tetrajodphenolphthalein unter Abspaltung von Borsäure sich in Borax enthaltendem Wasser auflöst, durch Zusatz von mehr freier Borsäure aber wieder gefällt wird, giebt die Erklärung für die Erscheinungen bei der Jodirung. Bei Zusatz von Jod zu der rothen Lösung des Phenolphthaleins in mit Borax versetztem Wasser schlägt die Farbe zuerst in Blau um, der Lösungsfarbe des Natriumsalzes des Tetrajodphenolphthaleins; diese verschwindet und es beginnt die Abscheidung des freien Tetrajodphenolphthaleins. Die Abscheidung der Verbindung beruht auf der reichlichen Bildung von Borsäure, welche durch die Umsetzung mit der abgespaltenen Jodwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt wird.

Ersetzt man den Borax durch andere alkalisch reagirende Salze, wie durch Natriumphosphat oder Natriumpyrophosphat, so tritt dieselbe Erscheinung zu Tage. Das Phenolphthalein löst sich mit der rothen Farbe des Natronsalzes auf, bei der Jodirung erhält man jedoch als Endproduct das freie Tetrajodphenolphthalein. Auch der chemische Vorgang ist ein ganz analoger, nur wird bei Anwendung von phosphorsaurem Natron keine Säure frei, sondern es bilden sich die primären oder secundären Salze  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  resp.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ; erst die entstehende Jodwasserstoffsäure setzt die Phosphorsäure in Freiheit, welche dann die sofortige Abscheidung des Tetrajodphenolphthaleins veranlasst.

Als letzte der angewandten Methoden ist noch die mittels des elektrischen Stromes zu erwähnen, welche principiell der in alkalischer Lösung gleich ist; eine mit Jodkali versetzte alkalische Phenolphthaleinlösung giebt bei der Elektrolyse glatt Tetrajodphenolphthalein.

#### I. Jodirung in alkalischer Lösung.

6 g Phenolphthalein werden in 100 ccm Wasser, dem 8 g Natriumhydrat zugesetzt sind, gelöst und bei Zimmertemperatur eine Lösung von 20 g Jod (8 Atome) und 20 g Jodkali in 100 ccm Wasser zugesetzt. Dabei geht die rothe Farbe allmählich in eine blaue über, die bei beendigtem Jodzusatze einer gelbbraunen gewichen ist. Die Lösung bleibt während der Operation vollkommen klar. Säuert man nun bei Zimmertemperatur stark an, so geseht die Flüssigkeit zu einem

Brei von Tetrajodphenolphthaleïn, welches nach dem Filtriren und Auswaschen zur Reinigung wieder in Natronlauge gelöst wird. Nach abermaligem Fällen wird der Niederschlag in Wasser suspendirt und ein Dampfstrom hindurchgeschickt. Durch diese letzte Operation wird bewirkt, dass der Niederschlag aus der voluminösen Beschaffenheit in eine schwerkörnige übergeht, welche leichtes Filtriren und Auswaschen ermöglicht. Das so gewonnene Product stellt ein amorphes, fast weisses Pulver dar, das ohne zu schmelzen bei ca. 220° sich unter starker Jodentwicklung zersetzt. Es löst sich leicht in Alkalien, mit denen es Stunden lang ohne jede Veränderung gekocht werden kann, ist unlöslich in Wasser und Säuren, schwer löslich in Alkohol, etwas leichter löslich in Eisessig, Chloroform und Aether. Starke Schwefel- und Salpetersäure zersetzen es beim Kochen unter reichlicher Jodabgabe.

Die Analysen bestätigen die Formel  $C_{20}H_{10}O_4J_4$ .

Analyse: Ber. Procente: C 29.27, H 1.22, J 61.70.

Gef. » » 29.23, » 1.61, » 61.73.

In krystallinischer Form lässt sich das Tetrajodphenolphthaleïn auf folgende Weise gewinnen. Man löst das amorphe Product in alkoholischer Natronlauge und fällt in der Siedehitze mit alkoholischer Salzsäure; beim Erkalten scheidet sich dann die Substanz in körnigen Kryställchen von schwach-gelber Farbe ab.

Wie schon v. Baeyer<sup>1)</sup> bei dem Phenolphthaleïn gefunden hatte, dass die rothe Lösung des Natronsalzes bei starkem Ueberschuss von Alkali unter Sprengung der Anhydridbildung verschwindet, so kann man auch das blaue Natronsalz des Tetrajodphenolphthaleïns durch Behandeln mit Alkali in das farblose Salz der entsprechenden Carbinolcarbonsäure überführen.

Fügt man zu einer stark alkalischen Lösung des Tetrajodphenolphthaleïns, welche bis auf  $-5^{\circ}$  gekühlt ist, unter fortwährender starker Abkühlung Salzsäure, deren Temperatur ebenfalls unter  $0^{\circ}$  liegt, so scheidet sich ein gelblich-brauner Niederschlag aus, der nach dem Trocknen auf Thontellern, Aufnehmen mit Chloroform und Fällen mit Ligroïn im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Wie die Analyse ergab, liegt in diesem Körper die freie Tetrajodphenolphthaleïncarbinolcarbonsäure vor, er unterscheidet sich also von dem erst beschriebenen Körper nur durch 1 Mol. Wasser. Am charakteristischsten ist der Unterschied in der Löslichkeit gegenüber Chloroform und Aether, in denen sich die Säure sehr leicht löst. In Natronlauge löst sie sich mit blauer Farbe und liefert beim Fällen mit Säuren ohne Abkühlung das erst beschriebene Tetrajodphenolphthaleïn. Ebenso geht sie beim Erwärmen auf  $100^{\circ}$  in letztgenannte Verbindung über.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 202, 68.

Der Säure kommt die oben gegebene Formel  $C_{20}H_{12}O_6J_4$  zu.

Analyse: Ber. Procente: C 28.64, H 1.43, J 60.38.

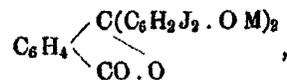
Gef. » » 28.41, » 1.67, » 60.51.

Das Tetrajodphenolphthalein besitzt die Fähigkeit, leicht isolirbare Salze zu bilden, von denen die meisten genauer untersucht worden sind. Die Beschreibung derselben lassen wir den anderen Darstellungsweisen des Tetrajodphenolphthaleins vorangehen, weil manche Methode auf den Eigenschaften dieser Salze basirt.

#### Salze des Tetrajodphenolphthaleins.

Sämmtliche Salze sind amorph, aber sehr beständig; nur die Alkalisalze werden langsam beim Liegen an der Luft durch die Kohlensäure zersetzt.

Die Alkalisalze, von denen das Natrium-, Kalium- und Lithiumsalz dargestellt sind, werden gewonnen durch directes Eindampfen der genau neutralen Lösung des Tetrajodphenolphthaleins in der entsprechenden Lauge. Das Natrium- und Kaliumsalz stellen rein blaue, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen dar, während das Lithiumsalz mehr blaugrün erscheint, sonst aber den erstgenannten Salzen im Verhalten gleich ist. Sie besitzen die normale Zusammensetzung



sodass das Tetrajodphenolphthalein wie eine zweibasische Säure fungirt, welche Kohlensäure in der Wärme aus deren Salzen verdrängt; in der Kälte, wie schon angedeutet, ist das Verhalten das umgekehrte. Man kann durch Einleiten von Kohlensäure in eine kalte Lösung der beschriebenen Alkalisalze das Tetrajodphenolphthalein in Freiheit setzen. Zu erwähnen ist noch die Eigenschaft der Alkalisalze trotz ihrer grossen Wasserlöslichkeit durch wässrige Lösungen der meisten anorganischen Salze, wie Kochsalz, Salmiak etc. gefällt zu werden.

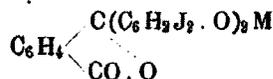
Die Angabe, dass die Alkalisalze blau gefärbt sind, bezieht sich nicht auf die wasserfreien Verbindungen; diese sind, durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether gewonnen, hellbraune Substanzen, welche schon auf dem Filter durch Wasseraufnahme sich blau färben; und zwar ist die Nuance des Farbentons abhängig von der aufgenommenen Menge Wassers, welches nicht in bestimmtem Verhältniss gebunden wird, sondern mit der Temperatur, der Feuchtigkeit der Luft u. s. w. variirt.

Nicht isolirbar ist das Ammoniumsalz, weil das Tetrajodphenolphthalein sich im Gegensatz zum Phenolphthalein nur wenig in Ammoniak löst und die in der Wärme gewonnene Lösung beim Abkühlen bereits die freie Verbindung ausfallen lässt. Beim völligen Ein-

dampfen einer solchen Lösung resultirt nur reines Tetrajodphenol phtalein.

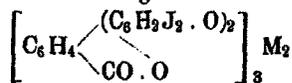
Sämmtliche anderen Salze wurden durch Umsetzung der neutralen Lösung des Natronsalzes mit wässrigen Lösungen der Metallsalze gewonnen.

Die Erdalkalisalze, von denen das Calcium- und Baryumsalz dargestellt wurden, stellen graublau, in heissem Wasser nur wenig, in kaltem fast gar nicht lösliche Pulver dar; sie haben die Zusammensetzung



Das Zink-, Eisenoxydul-, Manganoxydul-, Blei- und Quecksilbersalz sind sich äusserlich sehr ähnliche, hellbraune, völlig unlösliche, gegen Licht, Feuchtigkeit und Luft beständige Pulver und entsprechen in ihrer Constitution den Erdalkalisalzen.

Das Eisenoxyd-, Manganoxyd-, Wismuth- und Aluminiumsalz, gleichfalls braune Pulver, letzteres von etwas dunklerer Nuance, sind im Verhalten den erst genannten Salzen gleich. Hier führten die Analysen zu der Zusammensetzung



Zur Umsetzung empfiehlt sich bei der Darstellung dieser Salze nicht die Anwendung der Nitate, da leicht Oxydationserscheinungen eintreten.

### II. Jodirung in ammoniakalischer Lösung.

Dieselbe findet genau, wie die unter I beschriebene Operation statt; jedoch beginnt bei der Unbeständigkeit des Ammoniumsalzes sofort die Abscheidung des Tetrajodphenolphtaleins, welche nach beendigter Reaction durch Säurezusatz vervollständigt wird.

### III. Jodirung in Barytwasser.

Phenolphtalein löst sich leicht in Barytwasser. In einer solchen, in der Hitze dargestellten Lösung, welche die berechnete Menge an Barythydrat enthält, ruft der Zusatz von Jod sofort die Abscheidung des blaugrauen Baryumsalzes hervor; nach dem Abfiltriren und Auswaschen ist dasselbe sofort rein.

### IV. Jodirung in alkoholischer Lösung.

Werden 5 g Phenolphtalein mit 15 g Jod und 40 g Quecksilberoxyd in 100 ccm Alkohol eine Stunde gekocht, so hat sich nach dem Abkühlen der Lösung auf dem rückständigen Quecksilberoxyd ein schwerer hellbrauner Niederschlag gelagert, der sich mit intensiver blauer Farbe in Natronlauge löst. Der mit Säuren gefällte, mit Jodkali und Essigsäure zur Entfernung der Quecksilbersalze digerirte

Niederschlag erwies sich nach der Reinigung durch Eigenschaften und Analyse als Tetrajodphenolphthaleïn.

#### V. Jodirung in Boraxlösung.

5 g Phenolphthaleïn werden in 200 ccm Wasser, dem 20 g Borax zugesetzt sind, durch anhaltendes Kochen gelöst. In die heisse Lösung lässt man tropfenweise 15 g Jod in Jodkali enthaltendem Wasser von Zimmertemperatur unter constantem Umschütteln einfließen. Die tiefrothe Phenolphthaleïnlösung geht allmählich in die tiefblaue des Tetrajodphenolphthaleïns über. Durch die freie Borsäure, wie oben bereits hervorgehoben, wird das gebildete Natronsalz wieder zersetzt. Die blaue Farbe verschwindet bei weiterem Jodzusatz; es beginnt ein hellgelber Niederschlag sich auszuscheiden; sobald die Lösung die Jodfarbe behält, ist die Reaction beendet. Der Niederschlag von Tetrajodphenolphthaleïn ist von ausserordentlicher Feinheit und lässt sich schwer filtriren, fügt man jedoch einige Tropfen rauchender Salzsäure hinzu, so ballt sich der Niederschlag, wie Chlorsilber beim Kochen, zusammen und lässt sich leicht bearbeiten. Filtriren und Auswaschen genügen, um die Substanz in analysenreinem Zustande zu gewinnen. Wendet man statt Borax phosphorsaure oder pyrophosphorsaure Alkalisalze an, so ist die Ausführung der Operation ganz die entsprechende, sodass wir auf eine genauere Beschreibung verzichten können. Ebenso machen die obigen Angaben über Jodirung unter Anwendung des elektrischen Stromes eine genauere Auseinandersetzung hier überflüssig.

Wie so viele Jod enthaltende Körper ist auch das Tetrajodphenolphthaleïn und seine Salze in seinem Verhalten dem lebenden Organismus gegenüber äusserst interessant, da hier eine Klasse stark antiseptischer Substanzen vorliegt. Bei dem vollständigen Dunkel, welches noch über das Zustandekommen einer antiseptischen Wirkung, über die chemischen Reactionen, die sich dabei vollziehen, herrscht, schien es wünschenswerth, durch eingehende Untersuchungen von Fachleuten die physiologische Wirkung feststellen zu lassen. Durch die bereitwillige Uebernahme solcher Arbeiten haben uns die HH. Binz in Bonn, Zuntz und Frank in Berlin, und viele andere zu tiefem Dank verpflichtet. Wenn, wie aus den Originalarbeiten<sup>1)</sup> zu ersehen, ein abschliessendes Urtheil in der kurzen Zeit nicht resultiren konnte, so kann man doch für das Tetrajodphenolphthaleïn und seine Salze schon ungefähr die Richtung des Weges erkennen, welcher zu der Lösung der Frage führt: Worin besteht die antiseptische Wirkung.

<sup>1)</sup> C. Binz, Fortschritte der Medizin, Juli 1895. Zuntz und Frank, Dermatol. Zeitschrift, Juli 1895. Lieven, Münch. med. Zeitschrift, Heft 22, 1895. Kruse, Bonn, Privatmittheilung.

In erster Linie waren es bakteriologische Untersuchungen von verschiedensten Seiten, die bei dem Natronsalz des Tetrajodphenolphthaleins — andere Salze sind bisher noch nicht in den Kreis eingehender Untersuchungen gezogen worden — eine stark entwicklungshemmende Wirkung gegenüber pathogenen Bakterien im Reagensglase erkennen liessen. Das Tetrajodphenolphthalein zeigt im Reagensglas so gut wie keine antibakteriellen Eigenschaften, wohl aber in seiner Anwendung auf den lebenden Organismus. Es handelt sich bei diesen am Thiere gemachten Versuchen wesentlich um Wundbehandlung und die den Verlauf einer Wundheilung störenden Factoren, die Eiterkokken. Die Antwort auf die Frage nach der Ursache der Wirkung des Tetrajodphenolphthaleins im Organismus ist die, dass durch die alkalisch reagirenden Säfte des Organismus successive das aufgestreute, indifferente Pulver in das lösliche, wirksame Natronsalz übergeführt wird und als solches in den Säftestrom übergeht. Ist so die Nutzbarmachung des unlöslichen Pulvers durch den Organismus klar gestellt, so drängt sich als zweite, wichtigere Frage die auf, worauf die antiseptische Eigenschaft des Natronsalzes beruhe. Versuche mit Phenolphthalein ergaben ein vollständiges Fehlen irgend wie bemerkenswerther antiseptischer Eigenschaften, also konnte erst durch den Eintritt der vier Jodatome dem Molekül die antiseptische Kraft gegeben worden sein.

Zur Erledigung der Frage, ob das Molekül als ganzes, chemisches Individuum der Träger dieser Eigenschaften sei, oder durch Abspaltung von Jod und andere Reactionen im Organismus erst wirksam werde, wurde der Körper, sowohl innerlich wie subcutan eingegeben, auf seinem Wege durch den Organismus verfolgt. Das Resultat war, dass das Tetrajodphenolphthalein unzersetzt den Körper verlässt und aus den Abgängen wieder isolirt werden konnte, ein Verhalten, das durch seine oben erwähnte Beständigkeit gegen Alkalien erklärlich ist.

Aus diesen Versuchen folgt, dass die antiseptische Wirkung dem Molekül als einem Ganzen eigen ist, dass nicht, wie so häufig bei Jodproducten angenommen wird, Jodabspaltung die antiseptische Wirkung bedingt. Wenn das Jodoform, wie durch die grundlegenden Versuche von Binz<sup>1)</sup> zuerst nachgewiesen, in Berührung mit dem lebenden Organismus Jod frei werden lässt, so spricht die Wahrscheinlichkeit dafür, dass es wohl seine toxischen Eigenschaften dem freien Jod verdankt, dass seine antiseptischen Eigenschaften andere Ursachen haben, eine Anschauung, welche schon von einigen Forschern ausgesprochen ist; höchst wahrscheinlich sind es erst die Zersetzungsproducte des Jodoforms, wasserlösliche Jodverbindungen der Eiweisskörper, welchen die antiseptische Wirkung zukommt<sup>2)</sup>. Ob

<sup>1)</sup> Arch. f. exper. Path. und Pharmak. 8, 309, und 13, 113.

<sup>2)</sup> Behring, Bekämpfung der Infectiouskrankheiten, S. 104.

das Tetrajodphenolphthalein als solches oder durch Eingehen lockerer Verbindungen mit dem Eiweiss den Nährboden für die Bakterien verdirbt, ist noch eine offene Frage. Jedenfalls scheint es vorläufig unmöglich, eine einheitliche Grundlage für die Art der antiseptischen Wirkung verschiedener Verbindungen zu geben. Ausschlaggebend ist jedesmal die Constitution des Moleküls, seine Zersetzlichkeit u. s. w. Es besteht mithin ein scharfer Unterschied zwischen Substanzen, deren Zersetzungsproducte mit andern Körpern, wie es bei dem Jodoform der Fall ist, erst die antiseptische Wirkung entfalten, und solchen, die, wie das Tetrajodphenolphthalein, als ganzes, unzersetztes Molekül wirken.

Aachen, 20. Juni 1895.

### 391. L. Marchlewski: Ueber Racemie.

(Eingegangen am 3. Juli.)

Unter obigem Titel brachte Wallach in Gestalt eines Anhanges an seine 34. Abhandlung<sup>1)</sup> über Terpene und ätherische Oele eine interessante Zusammenstellung seiner Untersuchungen über die Aenderungen physikalischer Eigenschafteu racemischer Verbindungen im Verhältniss zu ihren optisch-activen Componenten.

Unter anderm befindet sich auch in dem erwähnten Aufsatz ein Bericht über Versuche von Liebisch, welche sich mit dem Studium der Volumverhältnisse racemischer Formen im Vergleich mit denen ihrer Componenten beschäftigen.

Die Versuche führten den Genannten zu dem Schluss, dass in den meisten Fällen die Vereinigung von optisch Isomeren zu einer krystallisirten Verbindung unter Contraction stattfindet.

Im Falle der Traubensäure beispielsweise beträgt die Contraction nahezu 1 pCt.

Ich erlaube mir in Erinnerung zu rufen, dass ich ähnliche Versuche bereits im Jahre 1892 ausführte, und dass ich an Hand des Studiums der specifischen Volumina wässriger Weinsäure- und Traubensäurelösungen zum Schluss kam, dass die Bildung von Traubensäuremolekeln in concentrirten Lösungen von einer Contraction begleitet ist. In der diesbezüglichen Abhandlung<sup>2)</sup> heisst es wörtlich: »... es wurden die specifischen Gewichte resp. Volume einer 10.666 procentigen und 14.018 procentigen Weinsäurelösung ermittelt und mit der

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 134.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1561.

Dichte resp. dem Volum der entsprechenden Traubensäurelösungen verglichen. Es zeigte sich, dass eine circa 10 procentige und 14 procentige Traubensäurelösung ein kleineres spezifisches Volum besitzt als die entsprechende Weinsäurelösung. Ohne Zweifel wird daher beim Vermischen von 10 resp. 14 procentigen Lösungen von Links- und Rechtsweinsäure eine Contraction und thermische Reaction wahrzunehmen sein.

Manchester. E. Schunck's Laboratorium.

Berichtigungen.

- Jahrg. 28, Heft 1, S. 98, Z. 17 v. u. lies:  $\gg[(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{JCl}]_2\text{PtCl}_4\ll$  statt  
 $[(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{JCl}]_2\ll$ .
- » 28, » 1, » 98, » 3 v. u. lies:  $\gg(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4) \cdot (\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{J})\text{J} \cdot \text{J}\ll$   
 statt  $\gg(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4) \cdot (\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_3)\text{J} \cdot \text{J}\ll$ .
- » 28, » 1, » 99, » 12 v. o. lies:  $\gg[(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4) \cdot (\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{J})\text{J}]_2\text{Cr}_2\text{O}_7\ll$   
 statt  $[(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{J})_2\text{Cr}_2\text{O}_7\ll$ .

Sitzung vom 15. Juli 1895.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Stein, Dr. Max, Salbke-Westerhüsen;

Luboldt, Dr. W., Dresden-Neustadt;

Merte, Dr. W., Wiesbaden;

Kuhn, Karl, {  
Sänger, Dr., { Leipzig;

Dienstbach, M., Heidelberg;

Wetherbee Fay, J., Berlin;

Bürgin, H., {  
Goldenberg, M. W., { Genf.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Reik, Richard, Landhausstr. 23 b, Heidelberg (durch E. Knoevenagel und L. Gattermann);

Pond, Dr. G. G., Professor am Pennsylvania State College, Departement of Chemistry, State College, Centre Co., Pa., U. S. A. (durch O. N. Witt und E. Sauer);

Huyterman van Loo, W. L., Arnheim, Holland (durch L. Aronstein und S. Hoogwerff);

Weisberg, J., Karlsruhe, Chem. Labor. d. Techn. Hochschule (durch P. Friedländer und E. Dieckhoff);

Hosvay von Nagy Hosva, Prof. Ludwig, Budapest (durch H. Landolt und F. Tiemann);

Joseph, Felix, Steglitzerstrasse 54, Berlin W. (durch F. Tiemann und G. Lemme).

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

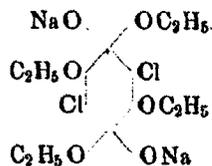
A. Pinner.

## Mittheilungen.

## 332. C. Loring Jackson und G. Oenslager: Ueber die Constitution des Phenochinons.

(Eingegangen am 31. Mai; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. Juni von  
Hrn. A. Reissert.)

Es sind vielfach Versuche gemacht worden, die Constitution des Phenochinons, Chinhydrons und der mit diesen verwandten Körper festzustellen, alle diese Versuche sind jedoch bis jetzt ohne Erfolg geblieben. Nietzki<sup>1)</sup> sagt in Folge dessen in einer seiner Abhandlungen über diesen Gegenstand: »Eine Formel im Sinne der Structurchemie lässt sich für diese Körper wohl augenblicklich kaum aufstellen.« In einer im letzten Jahre von H. S. Grindley und dem Einen von uns<sup>2)</sup> publicirten Abhandlung wurde eine Substanz beschrieben, welche sich durch Anlagerung zweier Moleküle Natriumäthylat an Dichlordiäthoxychinon bildet und welche, wie wir zeigten, die folgende Structurformel besitzt:

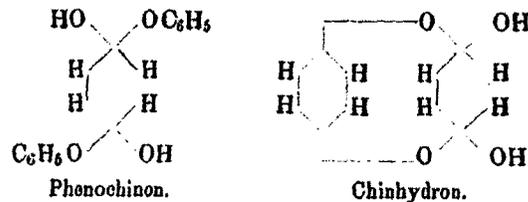


Diese Substanz steht mithin zu einem Chinon fast in derselben Beziehung, wie Acetal zum Aldehyd, da jedoch nur eines der Sauerstoffatome des Acetals an ein Alkylradical gebunden ist, so wurde sie als das Salz eines Hemiacetals bezeichnet, und dieser Name wurde auch den ähnlichen Substanzen beigelegt, welche in der schon angeführten Abhandlung beschrieben sind.

Die Aehnlichkeit in den Formeln des freien Hemiacetals (theoretisch durch Addition von zwei Molekülen Alkohol an Chinon gebildet) und des Phenochinons (entstehend durch Addition von zwei Molekülen Phenol an Chinon) legte den Gedanken nahe, dass die beiden Substanzen analog constituirt sein könnten. Es ist der Zweck dieser Abhandlung, diese Theorie über die Constitution des Phenochinons in Erwägung zu ziehen. Die Structurformeln für dieses sowie das mit ihm verwandte Chinhydron würden sich folgendermaassen gestalten:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 215, 137.

<sup>2)</sup> Proc. Amer. Acad. 30, 409.



Bei der Discussion dieser Theorie wollen wir zunächst die Forderungen derselben mit den schon bekannten Thatsachen vergleichen und dann einige Versuche folgen lassen, welche zeigen, dass eine bis jetzt nicht beobachtete Eigenschaft des Phenochinons in Uebereinstimmung steht mit dem, was die obige Formel voraussagen lässt.

1. Unsere Theorie erfordert erstens die Vereinigung eines Moleküls Chinon mit einem Molekül eines zweiwerthigen Phenols, wie Hydrochinon oder Resorcin, dagegen mit zwei Molekülen eines einwerthigen Phenols, wie das gewöhnliche Phenol oder Monomethylhydrochinon, sie befindet sich also in dieser Hinsicht in Uebereinstimmung mit den Thatsachen.

2. Chinon soll sich nicht mit Abkömmlingen von Phenolen vereinigen, in denen das Hydroxyl in eine Alkoxylgruppe umgewandelt ist, und in der That ist es ohne Einwirkung auf Dimethylhydrochinon.

3. Die neuen Hemiacetale werden schon durch verdünnte Säuren in der Kälte zersetzt, es zeigte sich jedoch, dass diejenigen am beständigsten sind, welche die negativsten Radicale an den Ring gebunden enthalten. Im Phenochinon und seinen Analogen sind keine negativen Radicale an den Ring gebunden und wir sollten daher erwarten, dass diese Substanzen eine sehr geringe Stabilität zeigen werden, wenn sie den Hemiacetalen analog constituirt sind. In der That werden sie nicht nur durch Säuren, sondern auch durch Alkalien und das Chinhydrone sogar durch neutrale Lösungsmittel zersetzt<sup>1)</sup>.

4. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chinhydrone<sup>2)</sup> liefert Diacetylhydrochinon und Chinon, eine Thatsache, welche Nietzki als einen Beweis für das Nichtvorhandensein von Hydroxylgruppen auffasst, welche jedoch in Wahrheit ein weiteres Argument zu Gunsten unserer Formel darstellt, denn das Dimethylhemiacetal wird genau in derselben Weise zersetzt, indem es mit Essigsäureanhydrid Methylacetat und Chinon liefert.

5. Alle diese beobachteten Thatsachen bestätigen mithin unsere Theorie. Auf der anderen Seite lässt sich gegen dieselbe der Einwurf

<sup>1)</sup> Clark, Amer. Chem. Journ. 14, 574.

<sup>2)</sup> Hesse, Ann. d. Chem. 200, 249.

machen, dass alle Glieder der Phenochinongruppe stark gefärbt sind, während die Hemiacetale weiss sind, selbst wenn das Alky radical Benzyl ist. Es ist möglich, dass diese Verschiedenheit in der Farbe davon herrühren kann, dass in der Phenochinongruppe die Radicale der aromatischen Reihe, in den Hemiacetalen der Fettreihe angehören. Dass Substanzen, welche wahrscheinlich analog constituirt sind, in ihrer Farbe grosse Verschiedenheiten aufweisen können, zeigt sich bei den Natriumsalzen der substituirt Malonsäureester. Die Methyl-, Aethyl- und Benzylnatriummalonsäureester sind farblos, ebenso wie die Hemiacetale, welche dieselben Radicale enthalten, während die Natriumsalze des Bromdinitrophenylmalonsäureesters, des Bromtrinitrophenylmalonsäureesters und viele andere Verbindungen derselben Klasse tief blutroth sind und das Natriumsalz des Dichlorchinondimalonsäureesters eine höchst intensive blaue Farbe besitzt.

Da jedoch der Phenylmalonsäureester von W. Wislicenus ein farbloses Salz giebt, so können diese Färbungen nicht lediglich eine Folge des Vorhandenseins von aromatischen Radicalen sein, sondern sie müssen davon herrühren, dass diese Radicale substituirt sind, und die beiden Fälle sind daher nicht streng analog. Wir sind genöthigt, den Versuch, diesem Einwurf in befriedigender Weise zu begegnen, für eine spätere Mittheilung aufzuschieben.

6. Es bleibt nun nur noch eine Verschiedenheit zwischen den über das Phenochinon von früher her bekannten Thatsachen und den aus unserer Formel vorauszusagenden Eigenschaften dieses Körpers. Wenn derselbe den Hemiacetalen analog constituirt ist, so muss er zwei Hydroxylgruppen enthalten und muss daher Salze bilden, während Wichelhaus<sup>1)</sup> constatirt, dass er nicht im Stande war, Salze zu erhalten, und dass die Verbindung durch Alkalien zersetzt wird. Er fügt jedoch hinzu, Kaliumhydrat rufe eine blaue Färbung hervor. Wir haben also hier ein Mittel, um unsere Theorie experimentell zu prüfen, da das Phenochinon, falls es keine Salze bildet, nicht mit den Hemiacetalen verwandt sein kann.

Um die zersetzende Wirkung der Alkalien zu vermeiden, versuchten wir zuerst, ein Salz des Phenochinons direct aus Chinon und Natriumphenolat herzustellen, und fanden, dass sich beim Vermischen der Substanzen in ätherischer Lösung ein tiefblauer Niederschlag bildet, welcher nach dem Waschen mit wasserfreiem Aether 13.09 pCt. Natrium enthielt, berechnet für  $C_6H_4O_2$ ,  $2 C_6H_5ONa$  13.53 pCt. Natrium. Die Verbindung hat also die Zusammensetzung des gesuchten Salzes des Phenochinons, aber diese Darstellungsmethode bringt das Salz nicht nothwendig in Beziehung zum Phenochinon, denn das Salz des Hemiacetals, welches sich auf diese Weise bildet,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 5, 250, 846.

kann möglicherweise nicht identisch sein mit dem Salz des Phenochinons. Die Zersetzung des Salzes mit Säure würde auch nicht den gewünschten Beweis liefern, dass es sich vom Phenochinon ableitet, denn, wenn Phenochinon auf diesem Wege erhalten würde, so könnte sich dasselbe aus den Zersetzungsproducten des hypothetischen Hemiacetals, nämlich aus Chinon und Phenol gebildet haben.

Wir versuchten daher zunächst, das Salz direct aus Phenochinon zu erhalten, und behandelten dasselbe zu diesem Zweck mit einer alkalischen Lösung von  $\beta$ -Naphtholnatrium. Unsere Absicht bei Anwendung dieses Reagens war, festzustellen, dass das Salz sich durch Ersatz der beiden Wasserstoffatome im Phenochinon durch Natrium bildet. Hätten wir Natriumphenolat angewandt, so wäre dieser Punkt nicht klargestellt worden, denn es hätte sich auch durch Addition von Natriumphenolat an Chinon, welches bei der Zersetzung des sehr unbeständigen Phenochinons entstanden war, ein Salz bilden können. Bei Anwendung von Naphtolsalz dagegen musste, wenn die Reaction in diesem zweiten Sinne verlief, ein Salz erhalten werden, welches das Naphtylradical enthielt, während, wenn die Reaction nur in der directen Bildung des Phenochinonsalzes bestand, das Product in diesem Falle dieselbe Zusammensetzung haben musste, wie das aus Natriumphenolat und Chinon entstehende. Bei Ausführung dieses Versuches erhielten wir ein Salz, welches dieselbe blaue Farbe hatte wie das vorher analysirte und welches sich durch dieselbe geringe Stabilität auszeichnete, denn es wurde schon durch Wasser zersetzt und entzündete sich bei ungefähr  $100^{\circ}$ . Seine Analyse ergab für Natrium 12.89 pCt., während das Natriumsalz des Phenochinons 13.53 pCt. Natrium enthalten müsste; das Salz  $C_6H_4O_2, 2 C_{10}H_7ONa$  verlangt 10.45 pCt. Natrium. Diese Resultate lassen wenig Zweifel darüber, dass das Phenochinon Salze bildet und dass es Hydroxylgruppen enthält; es ist daher der am Anfang dieser Abhandlung gegebenen Formel gemäss constituirt.

Wir sind gegenwärtig mit dem Studium von Verbindungen beschäftigt, welche dem Phenochinon nahestehen, um die Bedingungen festzustellen, welche für die Bildung der Körper dieser Klasse erforderlich sind.

Harvard University, Cambridge, U. S. America, 18. Mai 1895.

388. Iwan Kondakow: Ueber einige Derivate des Menthoils  
sowie des Menthens.

(Eine vorläufige Mittheilung aus dem pharm. Institut in Jurjew-Dorpat.)

(Eingegangen am 2. Juli.)

Vor einigen Jahren veröffentlichte ich neue Synthesen in der Fettreihe unter dem Einfluss von Chlorzink, welche den in der cyclischen Reihe ausgeführten, allgemein bekannten Synthesen von Friedel und Crafts analog waren. Mit Hilfe der oben angeführten Methode wurden Additionsproducte der zur Aethylenreihe gehörigen Kohlenwasserstoffe — hauptsächlich solcher mit einem tertiären Kohlenstoffatom an der doppelten Bindung — mit organischen Säuren, Säureanhydriden und auch Säurechloriden und Halogenalkylen dargestellt<sup>1)</sup>. Besonders interessant erschienen mir die mit Halogenalkylen erhaltenen Resultate, wobei ich aus Isobutylen und tertiärem Butylchlorid tertiäres Octylchlorid und Octylen (Diisobutylen), aus Trimethyläthylen und dem Chloranhydrid des Dimethyläthylcarbinols tertiäres Dekylchlorid und Dekylen (Diamylen) erhielt und in den Stand gesetzt wurde, mit Gewissheit die Frage des Ganges bei der Polymerisation der zur Aethylenreihe gehörigen Kohlenwasserstoffe zu entscheiden, was früher ungeachtet der auf diesem Gebiete mustergültigen Arbeiten A. Butlerow's durch Thatsachen noch nicht bewiesen war.

Die Bearbeitung dieser Frage weiterverfolgend und annehmend, dass die den Olefinen in vielen chemischen Eigenschaften ähnlichen hydroaromatischen Verbindungen, und zwar besonders solche mit tertiärem Kohlenstoffatom, an der doppelten Bindung sich analog polymerisiren müssen, schlug ich H. Kirschfeld vor, Dimenthen auf synthetischem Wege, nämlich aus Menthomenthen und tertiärem Menthylchlorid unter dem Einfluss geringer Mengen von Chlorzink darzustellen.

Zur Lösung dieser Aufgabe sahen wir uns zur Darstellung von Menthen veranlasst, um von ihm aus zu tertiärem Menthylchlorid, analog dem von v. Baeyer<sup>2)</sup> dargestellten tertiären Bromid und Jodid zu gelangen.

Das Menthen gewannen wir, in der Hauptsache das Verfahren von Wallach<sup>3)</sup> bei der Darstellung des Borneocampheus aus Bornylchlorid, welches auch schon Wagner<sup>4)</sup> bei der Gewinnung des Menthens aus Menthylchlorid benutzte, beibehaltend, auf folgende Weise.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 48, 467, diese Berichte 27, 309, Ref. 941; Bull. d. la Soc. chim. 3 Sér., VII., 576.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2267.

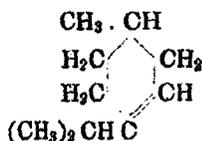
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 230, 231.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 1636.

Zu einer bestimmten Menge von Phosphorpentachlorid wurde in einem Rundkolben unter entsprechender Abkühlung so viel leichtsiedender Petroläther, als zur Bedeckung des Phosphorpentachlorids erforderlich war, gegossen und liessen wir darauf der abgewogenen Menge des Pentachlorids entsprechend allmählich eine Lösung von Menthol in Petroläther (1:1) mittelst eines Scheidetrichters zufließen. Das auf oben angeführte Weise dargestellte Menthylchlorid siedete ausschliesslich unter dem Druck von 13 mm von 87.5°—90° und besass ein spec. Gewicht von 0.956 bei 0°, 0.941 bei 23°. Bei der nach Wallach durch Anilin ausgeführten Zerlegung gelang es uns niemals, die gesammte Menge des Menthylchlorids zu zersetzen, und trennten wir das Menthen vom unzersetz gebliebenen Menthylchlorid durch wiederholtes Fractioniren, bevor wir es über metallischem Natrium destillirten.

Dieses Menthomenthen siedete bei 167.5—168.5°; um es nun mit der theoretischen Menge Chlorwasserstoff zu vereinigen, erhitzen wir es 6 Stunden hindurch mit bei 0° gesättigter Chlorwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Glasröhren auf 200—210°. Das von der Salzsäure befreite und über Chlorcalcium getrocknete Menthenhydrochlorid siedete unter dem Druck von 13 mm von 87.5—90°, also genau wie das Menthylchlorid. Auch das specifische Gewicht erwies sich bei beiden Chlorverbindungen als gleich, nämlich das des Menthenhydrochlorids betrug 0.957 bei 0°, 0.944 bei 23°. Hieraus folgt, dass die Behauptung Arth's<sup>1)</sup>, das Menthylchlorid Walter's<sup>2)</sup> und Oppenheim's<sup>3)</sup> sei identisch mit dem von ihm dargestellten Hydrochloride des Menthens, sich als vollkommen richtig erwies.

Wenn das aus dem Menthol selbst dargestellte Chlorid ein secundäres ist, so würden die eben angeführten Beziehungen des Menthens zum Chlorwasserstoff mit der augenblicklich allgemein anerkannten Structur desselben nicht übereinstimmen, wie sie in Folge der interessanten und scharfsinnigen Untersuchungen v. Baeyer's in der Terpenreihe durch folgende Formel  $A_3$  ausgedrückt wird,



wenn auch der nach der von uns angewandten Darstellungsmethode erhaltene Kohlenwasserstoff, wie E. Wagner<sup>4)</sup> annehmen zu dürfen

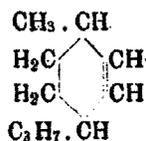
<sup>1)</sup> Ann. d. Chim. et de Phys. (6) 7, 443.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chim. et de Phys. 2, 72.

<sup>3)</sup> Bull. 1861, 100.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 1636.

glaubt, kleine Beimengungen eines Isomeren  $\Delta_2$  mit folgender Structur enthält.



Die Bildung aber desselben Menthylchloride aus dem Menthen mit Chlorwasserstoff, wie aus dem Menthol bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder von Chlorwasserstoffsäure stimmt andererseits mit dem allgemein bekannten Gesetz von der Addition der Halogenwasserstoffe zu den Molekülen ungesättigter Verbindungen, besonders solcher von der Structur des Menthomenthens nicht überein und würden im Speciellen die von uns nachgewiesenen Thatsachen den Beziehungen desselben Menthens zu Brom- und Jodwasserstoff widersprechen, welche nach v. Baeyer sich zum Menthen addirend tertiäre Derivate geben. In der Absicht, diese Brom- und Jodverbindungen des Menthens näher kennen zu lernen, unternahmen wir folgende Versuche:

Vor Allem wurde Menthen mit bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure unter denselben Bedingungen wie schon früher mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Das gereinigte und über entwässertem schwefelsaurem Natrium getrocknete Bromid siedete unter dem Druck von 13 mm von  $100-103^\circ$ , sein spec. Gewicht war 1.174 bei  $0^\circ$ , 1.155 bei  $23^\circ$ .

Weiter wurde Menthol unter denselben Bedingungen der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure unterworfen und siedete auch dieses Product unter dem Druck von 13 mm von  $100-103^\circ$ , sein spec. Gewicht war 1.176 bei  $0^\circ$ , 1.158 bei  $23^\circ$ .

Weiter wurde Menthol mit Phosphorpentabromid und zwar in derselben Weise wie vorhin mit Phosphorpentachlorid behandelt, nur liessen wir die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, so dass das Pentabromid des Phosphors unter Abkühlung nur sehr langsam auf das Menthol einwirkte. Auch das auf diesem Wege erhaltene Derivat siedete unter dem Druck von 13 mm von  $100-103^\circ$ , sein spec. Gewicht war 1.186 bei  $0^\circ$ , 1.166 bei  $23^\circ$ .

Schliesslich wurde noch ein Hydrobromid des Menthens nach der Methode v. Baeyer's <sup>1)</sup> aus Menthen mit bei  $0^\circ$  hergestelltem Eisessig-Bromwasserstoff dargestellt. Nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hatte sich beinah alles Menthen in Bromid umgesetzt und siedete unter dem Druck von 13 mm von  $100-103^\circ$  mit Ausnahme verschwindend geringer, leicht siedender Mengen von ätherischem Geruch; das spec. Gew. war 1.179 bei  $0^\circ$ , 1.161 bei  $23^\circ$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2267.

Die chemischen Eigenschaften <sup>1)</sup>, wie der Geruch, das spec. Gew. und die wenn auch nur geringe Zersetzbarkeit der nach den eben-angeführten vier Methoden dargestellten Menthylbromide waren in allen vier Fällen ein und dieselben. Auf diese Versuche hin erscheint es kaum begründet, einen Unterschied zwischen dem Menthenhydrojodid und dem Menthyljodid <sup>2)</sup> zu erwarten.

Die vorliegenden von uns angeführten Thatsachen sind derart unerwartet und auf den ersten Blick nicht nur mit den schon längst bekannten, sondern auch mit den neuerdings von v. Baeyer erhaltenen Resultaten unvereinbar, dass wir uns veranlasst sahen, uns vorläufig einer endgiltigen Erklärung derselben zu enthalten, bis zu deren Veröffentlichung wir uns das Recht der Fortsetzung in der begonnenen Arbeit vorbehalten.

Bestrebt die Ursache der von uns erwiesenen Thatsachen eingehend aufzuklären, hoffen wir, nach genauerer Untersuchung beurtheilen zu können, ob selbige abhängig von einer irrig angenommenen Structurformel des Mentbens und dadurch auch des Menthols ist, obgleich man nach den von Walter, Oppenheim, Arth, Mehrländer, Semmler, Baeyer, Wagner u. a. auf diesem Gebiete ausgeführten Untersuchungen kaum berechtigt ist, Derartiges anzunehmen, oder aber ob nur eine Abweichung von der allgemeinen Regel der Addition der Halogenwasserstoffe zu den ungesättigten Kohlenstoffverbindungen vorliegt. Drittens jedoch, was auch wahrscheinlich erscheint, könnte eine Isomerisation des Menthols unter Einwirkung von Halogenverbindungen des Phosphors oder von Halogenwasserstoffen verliegen, ganz analog der von Wysznegradsky <sup>3)</sup> und Kondakow <sup>4)</sup> erwiesenen Isomerisation des Methylisopropylcarbinols, welches unter ähnlichen Bedingungen nicht ihm selbst entsprechende Derivate, sondern solche des Dimethyläthylcarbinols liefert. Da dieses nun der Fall ist, liessen sich auch für andere ähnliche Fälle statt secundärer tertiäre Producte erwarten, was aller Wahrscheinlichkeit nach auch bei dem von v. Baeyer <sup>5)</sup> erhaltenen Bromid des Carvomenthols (2) (Tetrahydrocarveols) der Fall sein müsste.

Zur Klärung obiger Fragen sind bereits Versuche eingeleitet worden.

Jurjew-Dorpat, den  $\frac{15.}{27.}$  Juni 1895.

<sup>1)</sup> Besonders auffallend war das Verhalten zu feuchtem Silberoxyd, indem das hiermit erhaltene Einwirkungsproduct schwerlich einen Geruch nach Menthol, eher nach Isoprenalkohol, Isodibutol, Methylisodibutol oder Pentamethyläthol erkennen lässt.

<sup>2)</sup> Die Untersuchung des Menthyljodids behalten wir uns noch vor.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 190, 333.

<sup>4)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 19, 300.

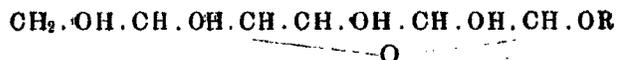
<sup>5)</sup> Diese Berichte 26, 821.

## 384. L. Marohlewski: Zur Constitution der Glucoside und der Glucose.

(Eingegangen am 3. Juli.)

In einer der letzten Abhandlungen über Glucoside von E. Fischer<sup>1)</sup> wird eine von mir vorgeschlagene Constitutionsformel der Glucoside einer abfälligen Kritik unterzogen.

Während Fischer dieser Körperklasse die Formel:



zuschreibt und ich die nämliche, dem Erwig-Königs'schen Schema für Pentaacetylglucose nachgebildete in meiner ersten diesbezüglichen Abhandlung<sup>2)</sup> acceptirte, habe ich später<sup>3)</sup> versucht, das Verhalten der Glucoside dem Phenylhydrazin gegenüber durch eine etwas abgeänderte Formel zu erklären, nämlich durch:



Diese Formel schien mir die Thatsache, dass Glucoside nicht einmal einen Phenylhydrazinrest aufnehmen, besser zu erklären, als die von mir früher benutzte.

Zu dieser Aenderung kam ich, wie Fischer meint, durch eine unrichtige Interpretation der Osazonbildung bei den Zuckern. Auch wurde ich beschuldigt, einen Fischer'schen Beweis gegen eine Formel, wie ich sie später annahm, übersehen zu haben.

Diese Aussagen sind, wie ich glaube, nicht berechtigt, wenn man sich auf meinen Standpunkt stellt und die Glucose von vornherein nach der Tollens'schen resp. Skraup'schen Art formulirt.

Sieht man die Glucose als einen Körper von der Formel



an, so braucht man nicht die Hypothese zu machen, dass die Glucosidbildung nicht ein einfacher Aetherificirungsprocess ist, dass beim Behandeln der Glucose mit Alkohol-Salzsäure zwei Hydroxyde in Mitleidenschaft gezogen werden.

Acceptirt man die obige Formel, so erscheint die Aetherificirung als eine ganz normale Reaction und es wird die Behauptung »die Gruppe — CO . CH . OH — genügt nicht für die Glucosidbildung« überflüssig. Dann wird es auch selbstverständlich, dass Methylbenzoin noch als Keton reagirt, da in ihm von vornherein die Carbonylgruppe existirte. Für meinen Gedankengang waren demnach die Fischer'schen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1145. <sup>2)</sup> Journal of the Chem. Society 1893, 1137.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2928.

Experimente über Benzoin in Bezug auf die Constitution der Glucoside nicht bindend. Andererseits glaube ich kaum, dass die Nichtbildung eines Phenylhydrazons bei den Säuren der Zuckergruppe gegen meine Auffassung in's Feld zu führen ist, da hier durch die Anwesenheit einer Carboxylgruppe der saure Charakter<sup>1)</sup> der Verbindung so erhöht wird, dass es nicht überrascht, wenn ein so subtiler Oxydationsprocess, wie er vom Phenylhydrazin verursacht wird, nicht eintreten kann. Immerhin ist die Osazonbildung bei den Zuckern, wie man zugeben muss, ein seltsamer Process, und es wären diesbezügliche Studien von Interesse.

Es verdient noch darauf hingewiesen zu werden, dass die von Doebner<sup>2)</sup> beobachtete Nichtbildung von Naphtocinchoninsäuren bei den Zuckern und denjenigen Oxyaldehyden, bei welchen der Aldehydgruppe unmittelbar Hydroxylgruppen benachbart sind, ebenfalls mit meiner Auffassung übereinstimmt, und es scheint nicht unwahrscheinlich, dass solche Oxyaldehyde überhaupt im Sinne äthylenoxydartiger Körper zu formuliren wären.

Ich erlaube mir noch darauf hinzuweisen, dass Franchimont<sup>3)</sup> die Constitution der Pentaacetylglucosen in demselben Sinne deutete, wie ich es für die Glucoside that<sup>4)</sup>.

Was schliesslich die Formulirung des Natriumglucosates anbelangt, so sehe ich gewiss ein, dass man ihm auch die von Fischer angegebene oxymethylenartige Formel zuertheilen könnte; indess, das wäre bereits die dritte Art, die Glucosereactionen zu formuliren und ich hoffe nicht irrthümlich gehandelt zu haben, als ich versuchte, Reactionen eines und desselben Körpers durch eine und dieselbe Formel zu deuten und umgekehrt aus der Harmonie dieser Erklärungen auf die Richtigkeit der Formel zu schliessen<sup>5)</sup>.

Manchester. E. Schunck's Laboratorium.

<sup>1)</sup> Trotzdem derselbe durch Hydrazidbildung abgeschwächt wird.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2020.

<sup>3)</sup> Travaux chim. d. Pays Bas. 1893, 312.

<sup>4)</sup> Die äthylenoxydartige Formulirung der Glucose lässt bekanntlich die Existenz zweier stereoisomerer Glucosen erwarten, deren Isomerie auf der Asymmetrie des ersten Kohlenstoffatoms beruht. Ich hoffe mich eines zu grossen Optimismus nicht schuldig zu machen, wenn ich die Vermuthung ausspreche, dass zwei von den neulich von Tanret (Compt. rend. 120, 1060) beobachteten Modificationen der Glucose auf die erwähnte Isomerie zurückzuführen sind.

<sup>5)</sup> Ich möchte es übrigens hervorgehoben wissen, dass von den von Fischer studirten Aldehyden resp. Ketonen in Bezug auf Hydrazonbildung in alkalischer Lösung nur ein leichter zersetzbares sich anormal verhielt.

## 335. H. v. Pechmann: Ueber Diazomethan.

[3. Mittheilung.]

[Aus dem chemischen Laborat. d. k. Akademie der Wissensch. zu München.]  
 (Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

*Methylirungen mittels Diazomethan.*

Vor kurzer Zeit habe ich mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass Säuren, Phenole und ähnliche Verbindungen durch Diazomethan in ihre Methyläther verwandelt werden, insofern sie sich damit, z. B. nach der Gleichung:



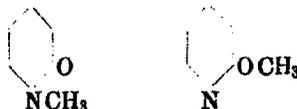
umsetzen. Die Reaction verläuft in verdünnter ätherischer Lösung in der Kälte und kann deshalb, wie schon früher angedeutet, bei tautomeren Körpern oder Verbindungen fraglicher Structur vielleicht zu Constitutionsbestimmungen benutzt werden.

Die auf diesem Wege methylirbaren Verbindungen zeigen nun gegen Diazomethan insofern ein verschiedenes Verhalten, als relativ stark saure Körper sofort, schwächer saure dagegen nur sehr langsam reagiren. Man wird daher daran festhalten müssen, einen Schluss auf die Structur einer Verbindung aus der Constitution ihres mittels Diazomethan dargestellten Methyläthers nur in den Fällen zu ziehen, in welchen die Reaction schnell und unter lebhafter Stickstoffabspaltung verläuft.

In den folgenden Zeilen sind Versuche mitgetheilt, welche bei der Methylirung einiger tautomeren Substanzen, nämlich von 1-Pyridon, Methylphenylpyrazolon, Acetessigester und Malonester gemacht wurden. Ein sicherer Schluss auf die Constitution war nicht in allen Fällen möglich. Trotzdem dürften diese Beobachtungen als solche ein gewisses Interesse beanspruchen, besonders deshalb, weil ihr Verlauf nicht immer voranzusehen war.

## Verhalten gegen 1-Pyridon.

Durch Methylirung des 1-Pyridons konnte entweder dessen N-Aether oder der O-Aether



oder beide gleichzeitig entstehen. Da beide Aether bekannt sind<sup>2)</sup>, so war durch einen Versuch in relativ kleinem Maassstab mit Bestimmtheit festzustellen, dass ausschliesslich O-Aether gebildet

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 855.

<sup>2)</sup> v. Pechmann und Baltzer, diese Berichte 24, 3149; Decker, Journ. f. prakt. Chem. 47, 29.

wird. Da die Reaction in der Kälte in relativ kurzer Zeit verläuft, wird die Annahme nahegelegt, dass die Hydroxylformel des Pyridons die begünstigtere ist und die Verbindung im freien Zustand vorzugsweise nach dieser Formel zusammengesetzt ist.

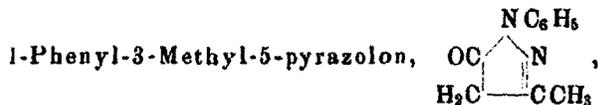
Die kalte methylalkoholische Lösung von 4 g reinem Pyridon wurde in die ätherische Lösung der äquivalenten Menge Diazomethan (aus 5 ccm Nitrosomethylurethan) gegossen, worauf unter Stickstoffentwicklung nach  $\frac{3}{4}$  Stunden nahezu Entfärbung eingetreten war. Nun wurde mit 8 g rauchender Salzsäure durchgeschüttelt, ohne Weiteres der Aether abdestillirt und der Rückstand mit trockner Potasche versetzt. Dabei schied sich das Reactionsproduct als Oel ab, welches abgehoben und mit Wasserdampf behandelt wurde. Das riechende, leicht flüchtige *O*-Methylpyridon wird dadurch abgetrieben, während bei rechtzeitiger Unterbrechung der Operation der eventuell entstandene schwerer flüchtige, geruchlose *N*-Aether und unverändertes Pyridon zurückbleiben müssen.

Aus dem Destillat schied trockne Potasche ein farbloses, intensiv pyridinartig riechendes Oel ab, welches die für den *O*-Aether charakteristische Quecksilberchloridverbindung vom Schmp. 199—200° lieferte.

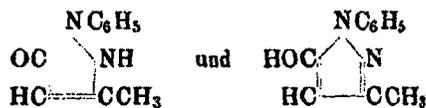
Der Rückstand gab nach der Behandlung mit Potasche ebenfalls ein Oel, welches als unverändertes Pyridon durch seine bei 191—192° schmelzende Quecksilberchloridverbindung identificirt wurde, während das Quecksilberderivat des *N*-Methylpyridons bei 127° schmilzt. Die wässrige Lösung des Körpers löste ferner Quecksilberoxyd auf — eine früher noch nicht erwähnte Eigenschaft des Pyridons, welche dessen Aether natürlich nicht zeigen können. Aus dem so behandelten Product konnte durch überhitzten Wasserdampf nichts abgetrieben werden, was der Fall hätte sein müssen, wenn *N*-Aether entstanden wäre.

#### Verhalten gegen Pyrazolon.

Das technische »Pyrazolon« wird gewöhnlich als

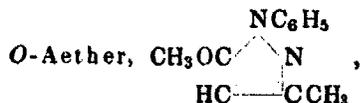


formulirt, seinem Verhalten gemäss können dem Körper nach Knorr <sup>1)</sup> auch die desmotropen Formen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 706.

zukommen. Es war zu erwarten, dass aus Pyrazolon und Diazomethan der Methyläther der Phenolform, d. h. derjenigen entsteht, welche den relativ stärksten Säurecharakter besitzt. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung, das Hauptproduct der Reaction ist der



als Nebenproduct konnten Spuren des *N*-Aethers, d. i. Antipyrin, nachgewiesen werden. Während nach Knorr die Methylierung des Pyrazolons nach der üblichen Methode zu 6 verschiedenen Methyl-derivaten führt, verläuft der Process bei der Anwendung von Diazomethan der Hauptsache nach in einer Richtung. Da die Reaction schnell, fast stürmisch verläuft, kann die Hydroxylform des Pyrazolins als die begünstigteste betrachtet werden.

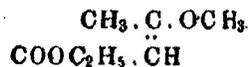
Die Lösung von 4.4 g Pyrazolon in Holzgeist wurde in die berechnete Menge ätherischer Diazolösung (aus 5 ccm Nitrosourethan) eingegossen, wodurch eine lebhaft Stickstoffentwicklung hervorgerufen wurde. Als nach einiger Zeit Aether und Alkohol abdestillirt wurden, hinterblieb ein farbloser Syrup. Beim Auslaugen mit Wasser gab er an dasselbe etwas Pyrazolon und Spuren von Antipyrin ab; ersteres wurde durch die Pyrazolblaureaction, letzteres als grünes Nitrosoantipyrin nachgewiesen. Als der wasserunlösliche Theil mit Natronlauge behandelt wurde, konnten aus der alkalischen Flüssigkeit noch 0.5 g Pyrazolon wiedergewonnen werden, welches durch Schmelzpunkt und Reaction identificirt wurde. Das 3.5 g betragende alkalionlösliche Hauptproduct bestand aus einem basischen Oel, welches aus seiner schwefelsauren Lösung wieder abgeschieden unter 725 mm Druck bei 277—282°, unter 212 mm bei 239—240° siedete. Seine Lösung in Säuren wurde durch Wasser dissociirt. Es zeigte die Pyrazolinreaction und lieferte ein aus Salzsäure in orangegelben Lamellen krystallisirendes, bei 182° unter Zersetzung schmelzendes Chlorplatinat. Aus diesen Eigenschaften folgt die Identität der Verbindung mit dem kürzlich von Knorr<sup>1)</sup> beschriebenen *O*-Methylat des Pyrazolons.

#### Verhalten gegen Acetessigester.

Acetessigester ruft in einer ätherischen Diazomethanlösung eine deutlich wahrnehmbare, meist 24 Stunden andauernde Stickstoffentwicklung hervor. Nachdem Entfärbung eingetreten ist, enthält das Reactionsproduct neben etwas unverändertem Acetessigester nur dessen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 713.

O-Aether, d. h. Methoxycrotonester und zwar wahrscheinlich in der Configuration:



weil er um ca. 15° höher siedet, als der bekannte Methoxy-trans-crotonester von Enke<sup>1)</sup>, beim Verseifen aber in dieselbe Methoxycrotonsäure wie dieser übergeht. Andere Producte konnten nicht aufgefunden werden. Es folgt daraus, dass der Acetessigester mit Diazomethan in der Hydroxylform reagirt. Der weitere Schluss, dass der freie Acetessigester deshalb etwa eine Hydroxylgruppe enthalte, darf in Anbetracht der Langsamkeit der Aetherificirung nicht gezogen werden; im Gegentheil scheint mir dieser Umstand gerade dafür zu sprechen, dass der Acetessigester in Uebereinstimmung mit zahlreichen anderen Beobachtungen ein Keton ist, welches unter bestimmten Bedingungen in der tautomeren Hydroxylform reagiren kann.

Eine Mischung von 12 g reinem Acetessigester und eine ätherische Diazolösung aus 20 ccm Nitrosourethan wurde 1—2 Tage sich selbst überlassen, bis unter stetiger Gasentwicklung schliesslich Entfärbung eingetreten war. Durch 2—3 maliges Ausschütteln mit überschüssiger Natronlauge wurde dem Reactionsproduct unveränderter Acetessigester entzogen, während in der ätherischen Lösung  $\beta$ -Methoxy-cis-crotonester zurückblieb.

Der Acetessigester wurde durch Eisenchloridreaction und Kupfersalz identificirt. Methylacetessigester, auf welchen mit Sorgfalt gefahndet wurde, war nicht entstanden. Dies folgt aus dem Verhalten des Esters gegen Kupferacetatlösung, wodurch er vollkommen in ein Kupfersalz verwandelt wurde — eine Eigenschaft, welche dem Homologen des Acetessigesters bekanntlich abgeht; ferner daraus, dass nach dem Verseifen durch Stehenlassen mit Natronlauge bei successiver Einwirkung von salpetriger Säure und Hydroxylamin kein Dimethylglyoxim (Schmp. 234.5°), sondern nur Methylglyoxim vom Schmp. 153.5° entstanden war, neben dem schon von Scholl<sup>2)</sup> bei der Behandlung von Nitrosoaceton mit salzsaurem Hydroxylamin erhaltenen Körper, dessen Zusammensetzung von jenem Chemiker als  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$  festgestellt worden ist.

Aus dem rohen  $\beta$ -Methoxy-cis-crotonester (9—10 g) wurden durch Fractioniren 5 g eines unter 725 mm Druck bei 186—190° siedenden Oeles gewonnen, von welchem die bei 187—188° übergegangene Portion analysirt wurde.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 256, 209.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 3578.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{12}O_3$ .

Procente: C 58.3, H 8.3.

Gef. » » 58.0, » 8.3.

Der Aether ist demnach isomer mit dem von Enke<sup>1)</sup> aus  $\beta$ -Chlor-trans-crotonester und Natriummethylat dargestellten  $\beta$ -Methoxy-trans-crotonester, dessen Siedepunkt nicht corrigirt bei 172—175° liegt. In dem aus Acetessigester und Diazomethan erhaltenen Körper liegt daher zweifellos das Cistereoisomere des Enke'schen Esters vor, weil er um ca. 15° höher siedet als letzterer und bei der Verseifung dieselbe Säure wie der Enke'sche Ester, nämlich die

$\beta$ -Methoxy-trans-crotonsäure liefert. Diese wurde durch kurzes Kochen des Esters mit alkoholischem Kali, Verjagen des Alkohols und Extrahiren der angesäuerten Lösung mit Aether isolirt und wird am zweckmässigsten aus Aether-Ligroin umkrystallisirt. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie unter Kohlendioxydabspaltung. Sie besitzt die von Friedrich<sup>2)</sup> angegebenen Eigenschaften und schmilzt gleichzeitig mit einem aus dem Enke'schen Ester dargestellten Präparat bei 129—130° unter Gasentwicklung. Friedrich giebt 128.5° an. Die Säure besitzt wahrscheinlich die Transconfiguration, so dass bei der Verseifung Umlagerung aus der Cisform in die stabilere Transform eintritt. Da die Verbrennung leider zu rasch verläuft ist, wurden etwas zu niedrige Kohlenstoffzahlen gefunden<sup>3)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_5H_8O_3$ .

Procente: C 51.7, H 6.9.

Gef. » » 50.9, » 7.1.

#### Verhalten gegen Malonester.

Das Verhalten des Acetessigesters legte die Frage nahe, ob Malonester sich gegen Diazomethan ebenfalls wie eine Hydroxylverbindung verhält oder nicht. Es zeigte sich aber, dass Malonester und Diazomethan unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht auf einander einwirken. Analoge Versuche mit anderen tautomeren Substanzen sind beabsichtigt. Herrn Franz Coblitz, welcher mich auf das Eifrigste unterstützt hat, spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 256, 209.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 219, 334.

<sup>3)</sup> Vergl. Friedrich, Ann. d. Chem. 219, 335.

336. Arthur Michael: Zur Schmelzpunktbestimmung von hochschmelzenden und sogenannten unschmelzbaren organischen Verbindungen.

(Eingegangen am 6. Juli.)

Bekanntlich existirt eine ziemlich grosse Anzahl von organischen Verbindungen, deren Schmelzpunkt man bisher nicht ermitteln konnte. Einige von diesen Körpern, wie die Fumarsäure <sup>1)</sup>, entgehen der Bestimmung, da sie, bevor die nöthige Temperatur erreicht wird, sublimiren; andere, wie die Dibrombernsteinsäure <sup>2)</sup>, werden vor der Schmelzung zersetzt; während der Schmelzpunkt bei andern Producten so hoch liegt, dass die gegenwärtig angewandten Apparate zur Ermittlung desselben sich nicht eignen. Da man durch das Fehlen dieser so charakteristischen Eigenschaft häufig den langen Weg der Analyse und des Studiums der Zersetzungen des Körpers anzutreten genöthigt ist, so dürfte wohl eine Methode, bei deren Anwendung die grosse Mehrzahl der bisherigen Ausnahmen verschwindet, von Interesse sein.

Bei diesen Versuchen bin ich von zwei Gedanken ausgegangen; zunächst schien es wohl möglich, dass, wenn man die zersetzliche oder sublimirbare Substanz in eine Flüssigkeit bringt, die schon bis ziemlich nahe zu dem betreffenden Schmelzpunkt erhitzt ist, und dann rasch weiter erhitzt, die Zersetzung resp. Verflüchtigung des Körpers vermieden werde; dann schien es wohl möglich, dass ein Zuschmelzen des Röhrchens, wodurch man einen etwas grösseren Druck erreichen kann, in der gleichen Richtung wirken werde.

Bei Bestimmungen von Schmelzpunkten, die unter 300° liegen, ist ein früher abgebildeter Apparat <sup>3)</sup> benutzt worden, mit der Abänderung, dass ein enges, unten zugeschmolzenes und oben rechtwinklig gebogenes Glasrohr durch ein zweites Loch, neben dem Thermometer, sich leicht auf und nieder bewegen lässt. Etwa 30—40 mm über das untere Ende dieses Schiebers wurde ein Glaspünktchen angeschmolzen und dicht darüber ein Stück Platindraht zuerst angebunden und nun zwei oder dreimal locker um den Schieber gewunden; man erhält dadurch eine Spirale, die dazu dient, die Schmelzröhrchen zu tragen <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Fittig und Dorn, Ann. d. Chem. 188, 87.

<sup>2)</sup> Kokulé, Ann. d. Chem. Suppl. II 90 und Hill, diese Berichte 18, 739.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 47, 199.

<sup>4)</sup> Eine solche Spirale wird auch an dem Thermometer angebracht. Schmelzpunktthermometer, die etwa 20—30 mm von der Kugel ein Glaspünktchen angeschmolzen haben, sind zu empfehlen, da dadurch das Abfallen der Spirale verhindert wird.

Man hat bisher bei organischen Körpern, deren Schmelzpunkte höher als  $300^{\circ}$  liegen, sich meistens damit begnügt, diese Thatsache anzuführen, trotzdem jetzt das bis zu  $460^{\circ}$  gehende Thermometer überall zugänglich ist. Als Flüssigkeit zur Bestimmung von Schmelzpunkten, die zwischen  $300-400^{\circ}$  liegen, zeigte sich gewöhnliches Paraffin am brauchbarsten, wovon aber vorher etwa ein Drittel abdestillirt werden sollte. Dasselbe lässt sich zuerst bis auf  $410^{\circ}$  erhitzen, leider fällt beim Gebrauch des Paraffins der Siedepunkt desselben, man kann aber eine ziemlich grosse Anzahl von Bestimmungen ausführen, bevor der Siedepunkt bis zu  $380^{\circ}$  gefallen ist. Der Schmelzpunktapparat war in diesem Falle aus schwer schmelzbarem Glas geblasen und die Kugel des äusseren Erhitzungsrohres war weggelassen; auch die Schmelzröhrchen waren bei Bestimmungen von hochschmelzenden Körpern aus schwer schmelzbarem Glas bereitet, da sonst häufig kleine Explosionen stattfanden. Es ist bei Bestimmungen in Paraffin unerlässlich, dass man durch Benutzen des Rührers für gleichmässige Vertheilung der Wärme sorgt, und zum Vermeiden der Ueberhitzung ist es nöthig, eine dicke, mit kreisförmigem Ausschnitt versehene Asbestplatte über das Erhitzungsrohr fast bis auf die Höhe der Thermometerkugel zu schieben.

Für Schmelzpunkte, die zwischen  $400-450^{\circ}$  liegen, habe ich keine dienliche Flüssigkeit ausfinden können; allerdings giebt es eine Anzahl organischer Verbindungen, die noch bedeutend höher sieden, aber einige davon, die versucht wurden, zersetzten sich zu leicht bei hoher Temperatur, um praktisch verwerthbar zu sein. In meinen Versuchen bei Temperaturen von  $400-450^{\circ}$  wurde ein Metallbad benutzt, worin der Schmelzpunktapparat so weit eingetaucht war, dass das Schmelzröhrchen sich wenig unter dem Niveau des Metalls befand. Ich habe mich überzeugt, dass man richtige Schmelzpunkte in einem solchen Luftbad erhalten kann, wenn man für gute Vertheilung der Wärme sorgt. Es wurde dies erreicht, indem das untere Ende des Rührers aus drei Windungen bestand, wobei aber zu bemerken ist, dass eine Temperatur von  $450^{\circ}$  nur durch fortwährendes Bewegen des Rührers zu erreichen war. Unter diesen Umständen ist es schwierig, den Moment des Schmelzens scharf zu beobachten. Dieses Hinderniss wurde vermieden, indem ein Sonnenstrahl auf die Thermometerkugel reflectirt wurde. Die Schmelzröhrchen sollten einen Durchmesser von mindestens 1 mm haben, da der Einfluss der Capillarität auf den Schmelzpunkt bei Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren im Allgemeinen grösser ist als der, den Landolt<sup>1)</sup> bei gewöhnlichen Bestimmungen beobachtet hat. Es ist zweckmässig, beim Gebrauch des Schiebers gleichzeitig ein Röhrchen an dem Thermo-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 371.

meter zu befestigen, um den Zeitpunkt zum Eintauchen des Schiebers zu erkennen; hervorzuhoben ist aber, dass der richtige Schmelzpunkt meistens erst durch mehrere Versuche zu ermitteln ist.

**Fumarsäure:** Im offenen Röhrchen in auf  $280^{\circ}$  erhitze Schwefelsäure eingetaucht, fand keine Schmelzung statt, und beim schnellen Erhitzen der Flüssigkeit sublimirt die Fumarsäure zum grössten Theil unter  $290^{\circ}$  weg; bei dieser Temperatur schmilzt der geringe Rückstand; das gleiche Verhalten wurde beobachtet beim Einführen eines Röhrchens in auf  $290^{\circ}$  erhitze Schwefelsäure. Im zugeschmolzenen Röhrchen von Zimmertemperatur an erhitzt, findet gegen  $260^{\circ}$  die Bildung von etlichen schwärzlichen Pünktchen statt, aber bei  $286$ – $287^{\circ}$  liegt vollkommene Schmelzung vor. Bringt man ein zugeschmolzenes Röhrchen in auf  $282^{\circ}$  erhitze Schwefelsäure, so sublimirt wenig von der Substanz, indem der Rest bei  $287$ – $288^{\circ}$  schmilzt.

**Dibrombernsteinsäure:** Im offenen Röhrchen ist keine Schmelzung zu bemerken; die Säure fängt bei etwa  $250^{\circ}$  an sich zu verflüchtigen, und bei  $280^{\circ}$  ist Alles als krystallinisches Sublimat im oberen Theil des Röhrchens. Im zugeschmolzenen Röhrchen von gewöhnlicher Temperatur an erhitzt sind meistens gegen  $250^{\circ}$  einige schwarze Pünktchen bemerkbar und bei  $255$ – $256^{\circ}$  findet scharfe Schmelzung unter reichlicher Bromwasserstoffentwicklung statt. Eingetaucht bei  $255^{\circ}$  schmolz eine Probe erst bei  $260$ – $261^{\circ}$ .

**Mellithsäure:** Das Handelsproduct ist fast immer unrein und lässt einen Mineralrückstand beim Glühen zurück. Man reinigt es am besten durch Auskochen mit Essigsäure, Filtriren vom unlöslichen Rückstand und Einengen des Filtrats. Im offenen Röhrchen fängt sie von  $260^{\circ}$  an sich zu zersetzen, ein Schmelzpunkt ist nicht zu beobachten; im zugeschmolzenen Rohr, von Zimmertemperatur an erhitzt, schmolz sie bei  $286$ – $288^{\circ}$ , obwohl sie schon einige Grade unter dieser Temperatur schwärzlich zu werden anfing.

**Chloranilsäure:** Nach A. W. Hofmann<sup>1)</sup> fängt diese Substanz bei  $150^{\circ}$  zu sublimiren an, zwischen  $210$ – $220^{\circ}$  geht sie rasch weg; aber schnell erhitzt schmilzt sie unter Verkohlung. Die Sublimation beginnt schon im Wasserbad; im offenen, sowie im zugeschmolzenen Röhrchen auf gewöhnliche Weise oder auch rasch erhitzt ist fast die ganze Menge der Substanz wegsublimirt, bevor der Schmelzpunkt erreicht ist, aber am Schieber bei  $278^{\circ}$  eingetaucht, schmilzt sie im offenen, sowie im zugeschmolzenen Röhrchen bei  $283$ – $284^{\circ}$ .

**Asparagiu:** Im offenen Röhrchen wird es gegen  $200^{\circ}$  dunkel und beim höheren Erhitzen zersetzt es sich, ohne dass ein Schmelz-

punkt zu bestimmen ist; eingetaucht bei 221° und ziemlich rasch auf 235° erhitzt, findet Zersetzung aber keine Schmelzung statt; bei 230° eingeführt, schmilzt sehr wenig von der Substanz, aber die Hauptmasse zersetzt sich beim weiteren Erhitzen. Im zugeschmolzenen Röhrchen von Zimmertemperatur an erhitzt, wird es gegen 215° etwas bräunlich und schmilzt unter Zersetzung und Aufschäumen bei 226—227°; eingetaucht bei 226°, schmilzt es erst bei 234—235°.

Asparaginsäure<sup>1)</sup>: Auf gewöhnliche Weise im offenen Röhrchen erhitzt, ist kein Schmelzpunkt zu bestimmen; auch beim Gebrauch des Schiebers muss man denselben so weit über die Schwefelsäure halten, dass die Säure nur gelinde erhitzt wird, da sie sonst in eine unschmelzbare Substanz übergeht. Eingetaucht bei 260° im zugeschmolzenen Röhrchen, ist kein bestimmter Schmelzpunkt zu beobachten; erst bei 269° eingetaucht schmilzt sie bei 270—271°. Im offenen Röhrchen, eingetaucht bei 269°, findet Weichwerden statt und ein geringer Theil der Substanz schmilzt bei 270—271°, aber selbst bei 280° war nicht alles flüssig.

Theobromin: Im offenen Röhrchen sublimirt es unter Zersetzung und es ist kein Schmelzpunkt zu bestimmen; im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt es bei 329—330°, erstarrt bei 319—320° und schmilzt wieder bei 329—330°.

Oxamid: Im offenen Röhrchen erhitzt, sublimirt es zum grössten Theil und der schwarze Rückstand bleibt unschmelzbar; das gleiche Resultat wird durch Einführen bei 410° erhalten; im zugeschmolzenen Röhrchen bei 410° eingeführt, schmilzt es unter Zersetzung bei 417—419°, obwohl auch in diesem Fall ein Theil vor der Schmelzung wegsublimirte.

Indigblau: Ein Schmelzpunkt des künstlichen Products ist, im offenen sowie im zugeschmolzenen Röhrchen und allmählich erhitzt, nicht zu bestimmen, da es sich dabei zersetzt. Im zugeschmolzenen Röhrchen bei 385° eingeführt, schmilzt es bei 390—392° zu einer purpurrothen Flüssigkeit, indem gleichzeitig Zersetzung stattfindet.

Sehr bemerkenswerth ist der Einfluss, welcher durch das Zerschmelzen des Röhrchens auf das Verhalten von Substanzen, z. B. der Fumarsäure, beim Erhitzen ausgeübt wird, und es scheint mir, als ob dieser Unterschied kaum durch die dadurch veranlasste Druckzunahme erklärt wird und dass besondere Versuche über den Einfluss des Drucks auf die Schmelzpunkte von organischen Verbindungen zum Verständniss dieser Erscheinung nothwendig sind. Ich möchte hervorheben, dass eine bei manchen organischen Substanzen nicht unbedeutliche Differenz vorkommt, wenn man die Schmelzpunkte nach

<sup>1)</sup> Diese Säure wird am leichtesten durch Zersetzung von Asparagin mit Kali und Fällung der Lösung mit Essigsäure dargestellt. Asparaginsäure verbindet sich nicht mit Essigsäure.

der üblichen Methode in offenen oder in zugeschmolzenen Röhren bestimmt und die Unterschiede, welche in der Literatur über den Schmelzpunkt der nämlichen Substanz so häufig vorkommen, sind wohl in manchen Fällen auf diesen Umstand zurückzuführen.

Auch eine Anzahl anorganischer Verbindungen gilt als flüchtig-unschmelzbar, wahrscheinlich wird man von den meisten dieser Substanzen den Schmelzpunkt nach obigem Verfahren ermitteln können.

In Betreff des Ammoniumchloride kann man eine Schmelzung durch Einführen einer Probe desselben im zugeschmolzenen Röhren schnell in der Nähe einer kleinen Flamme beobachten, wobei im Moment vor dem Sublimiren eine Verflüssigung vor sich geht. Eingeführt bei 450°, fand nur Sublimation statt, da diese Temperatur unter dem Schmelzpunkt liegt.

Tufts College, Mass., U. S. A.

337. Arthur Michael: Ueber die Addition von Schwefel zu ungesättigten organischen Verbindungen.

(Eingegangen am 6. Juli).

Die Ueberführung ungesättigter organischer Verbindungen durch Addition in gesättigte Derivate ist fast ausschliesslich durch die einwerthigen Nichtmetalle und Wasserstoff vermittelt worden, obwohl vereinzelt Versuche<sup>1)</sup> mit zweiwerthigen Nichtmetallen in der Literatur vorkommen; im Allgemeinen aber ist man berechtigt, die Additionsfähigkeit der einwerthigen der Trägheit der übrigen Nichtmetalle gegenüberzustellen. Angesichts der leichten Bildung von Schwefelkohlenstoff aus seinen Elementen und der Beständigkeit von Kohlenstoff gegen Halogene ist in betreff des Schwefels eine solche Einteilung der Nichtmetalle besonders auffallend, und es schien von Interesse, zu untersuchen, ob dem Schwefel wirklich die Trägheit gegen ungesättigten Kohlenstoff zukommt, die man diesem Element jetzt zuschreibt.

Fumaräthylester<sup>2)</sup> und Schwefel, im zugeschmolzenen Rohr und im äquivalenten Verhältnisse angewandt, wurden zunächst auf 160°

<sup>1)</sup> Demole, diese Berichte 11, 316 und 1302; Weit, diese Berichte 6, 210; Nef, Ann. d. Chem. 270, 312 und Meyer und Sandmeyer, diese Berichte 10, 2176.

<sup>2)</sup> Bei der Darstellung von Fumarsäureester mit Schwefelsäure nach den Angaben von Purdie (Chem. Soc. Journ. 39, 356) sollte man es nicht unterlassen, das Rohproduct mit verdünntem Natriumcarbonat auszuwaschen, da der Ester sonst mit etwas saurem Ester verunreinigt ist und eine Trennung dieser Producte durch Fractioniren nicht gelingt.

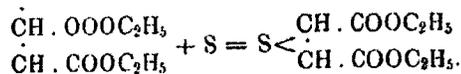
erhitzt, es fand aber keine Wirkung statt; nach zehnstündigem Erhitzen auf 190° bestand der Inhalt des Rohres aus einer schwach gelblichen Flüssigkeit, die schwefelhaltig war, aber der grösste Theil des Schwefels war noch ungebunden. Eine fast vollständige Addition gelang indessen durch zwanzigstündiges Erhitzen auf 205—210°; in diesem Fall entstand zunächst eine klare, bernsteinfarbige Flüssigkeit, woraus beim Stehen allmählich eine geringe Menge von Schwefel, neben einzelnen Krystallen einer schwefelhaltigen Verbindung, sich absetzte. Es wurde zuerst versucht, das Additionsproduct durch Fractionirung unter stark vermindertem Druck zu reinigen, aber bei dieser Operation fand eine nicht unbedeutende Zersetzung statt, indem freier Schwefel gebildet wurde. Zur Reinigung wurde das Product mit einem gleichen Volumen absolutem Aether verdünnt, nach eintägigem Stehen von einer sehr geringen Ausscheidung getrennt und zunächst auf dem Wasserbad, dann unter 20 mm Druck bis auf 180° im Metallbad erhitzt, wobei eine geringe Quantität von unverändertem Fumarester überging. Das zurückbleibende Oel wurde ohne weitere Reinigung analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}O_2S$ .

Procente: C 47.05, H 5.88, S 15.65.

Gef. » » 47.58, » 6.18, » 15.54.

Der Sulfobernsteinester oder Fumaräthylestersulfid bildet ein gelbliches Oel von ekelhaftem Geruch. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali findet Verseifung statt, indem wenig Schwefelwasserstoff entweicht. Die Eigenschaften der Verbindung lassen eine gleichzeitige Polymerisirung sehr unwahrscheinlich erscheinen, obwohl dieselbe für die bisher bekannten Alkylensulfide gerade charakteristisch ist. Die Entstehung des Körpers wird durch folgende Gleichung dargestellt:



Mit Acetylendicarbonsäureäthylester verbindet sich Schwefel, beide im äquivalenten Verhältnisse angewandt, bedeutend leichter als mit Fumarsäureester, aber es gelang, selbst nach sehr langem Erhitzen des Gemisches, nur etwa die Hälfte des angewandten Schwefels zu verbinden; als das Verhältniss von zwei Äquivalenten Ester zu einem des Schwefels angewandt wurde und das Rohr zwanzig Stunden auf 150—160° erhitzt war, wurde aller Schwefel verbraucht. Der dunkel gefärbte Inhalt des Rohrs wurde in wenig absolutem Aether gelöst, von einer geringen Menge Schwefel abfiltrirt und dann, nach Entfernung des Aethers, so lange mit Dampf behandelt, als Oeltropfen übergingen. Der Rückstand wurde ausgeäthert, der Auszug getrocknet, eine Spur Schwefel, welcher sich ausschied, entfernt und nun im Vacuum (20 mm) allmählich bis zu 180° erhitzt. Ein Theil des

Rückstandes wurde unter 20 mm Druck fractionirt, wobei der grösste Theil zwischen 240—250° überging, aber gegen Ende der Operation fand eine nicht unbedeutende Zersetzung statt.

Analyse: Ber. für  $C_3S(COOC_2H_5)_2$ .  
Procente: S 15.84.

Analyse: Ber. für  $C_4S(COOC_2H_5)_4$ .  
Procente: S 8.07.  
Gef. <sup>1)</sup> » » 9.80, 9.76.

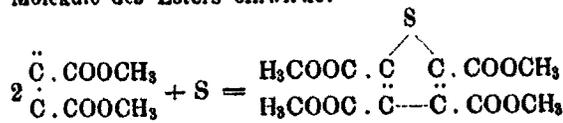
Jedenfalls geht aus diesen Resultaten hervor, dass die Reaction von complicirterer Natur als eine einfache Addition ist, und da eine weitere Reinigung dieser Flüssigkeit nicht möglich war, wurde der Versuch mit Acetylendicarbon säuremethylester angestellt. Diese Verbindung und Schwefel (im Verhältniss von zwei zu einem Molekül) wurden 20 Stunden bei 150—155° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Der Inhalt des Rohrs war halbfest und beim Oeffnen desselben entwich wenig Schwefelwasserstoff. Die Masse wurde mit wenig Benzol übergossen, nach mehreren Stunden von dem krystallinischen Rückstand filtrirt und derselbe auf einer porösen Platte getrocknet. Zur Entfernung etwas freien Schwefels wurde er mit wenig Essigäther aufgenommen, vom Schwefel filtrirt, das Filtrat eingedampft und die Operation wiederholt; schliesslich wurde zweimal aus Weingeist umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_4S(COOC_2H_5)_4$ .  
Procente: C 45.54, H 3.78, S 10.13.  
Gef. » » 45.63, » 3.93, » 10.27.

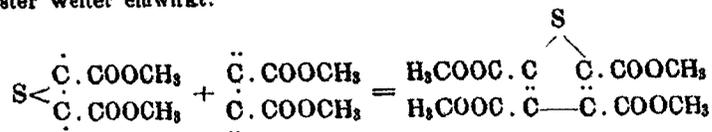
Der Körper bildet farblose, gut ausgebildete vierseitige Prismen mit Domen, die bei 126—128° schmelzen. In kaltem Wasser unlöslich, ist er auch in heissem nur wenig löslich, leicht in heissem Alkohol und Essigäther, bedeutend weniger in der Kälte. Beim Erhitzen mit weingeistigem Kali wird der Körper ziemlich schnell verseift und beim Versetzen der wässrigen Lösung nach Verjagen des Alkohols mit einer Mineralsäure fällt nicht die freie Säure, sondern ein saures schwer lösliches Kaliumsalz heraus. Zur Isolirung der entsprechenden Säure wurde eine neutrale Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitratlösung versetzt, das in Wasser schwer lösliche, in krystallinischen Körnern gefällte Silbersalz mit verdünnter Salzsäure gekocht und heiss vom Silberchlorid filtrirt. Beim Erkalten schied sich eine krystallinische Säure aus, da aber die Substanz selbst nach zweimaliger Umkrystallisirung aus Wasser noch etwas festen Rückstand beim Glühen hinterliess, so musste wegen Mangel an Zeit die Reindarstellung der Säure vor der Hand unterbleiben.

<sup>1)</sup> Die erste Zahl bezieht sich auf die nicht destillirte Substanz.

Der Körper  $C_4S(COOCH_3)_4$  ist durch Vereinigung von zwei Molekülen des Esters mit einem Atom Schwefel gebildet und ist unzweifelhaft ein Thiophenderivat. Man kann sich entweder vorstellen, dass den ungesättigten Kohlenstoffatomen des Esters nicht die gleiche Affinität für Schwefel zukomme und daher der Schwefel gleichzeitig auf zwei Moleküle des Esters einwirke:



oder, allerdings weniger wahrscheinlich, dass zunächst Acetylen-dicarbon säureestersulfid gebildet wird, worauf Acetylendicarbon säure-ester weiter einwirkt:



Die von Meyer und Sandmeyer<sup>1)</sup> aufgefundene Bildung von Thiophen aus Acetylen und Schwefel ist wahrscheinlich eine typische Reaction, und es werden auch wohl Thiophenverbindungen aus anderen Acetylderivaten und Schwefel synthetisch erhalten werden können.

Um die Additionsfähigkeit des Esters einer einbasischen Säure mit Schwefel zu beweisen, wurde Crotonsäuremethylester und Schwefel, im äquivalenten Verhältnisse, vierzig Stunden auf 180 bis 190° erhitzt. Nach diesem Erhitzen war sämtlicher Schwefel verschwunden und der Inhalt des Rohrs bestand aus einer dicklichen Flüssigkeit und sehr wenig einer krystallinischen Verbindung, die durch Filtriren entfernt wurde. Beim Destilliren des Filtrats im Vacuum gingen zunächst einige Tropfen von unverändertem Croton-ester über, dann stieg das Thermometer rasch auf 180° und das Hauptproduct ging zwischen 195—200° (30 mm Druck) unter geringer Zersetzung über. Dasselbe bildet ein gelbliches, sehr unangenehm riechendes Oel.

Analyse: Ber. für  $C_5H_8SO_2$ .

Procente: S 24.24.

Gef. » » 24.60.

Es schien von Interesse, zu untersuchen, ob Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe ebenfalls mit Schwefel sich verbinden, und es wurden Styrol und Schwefel (im äquivalenten Verhältnisse) zwölf Stunden auf 150—160° erhitzt. Unter Verschwinden des Schwefels war der Kohlenwasserstoff in eine dicke, dunkelbraune Flüssigkeit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2176.

verwandelt, welche zunächst mit Dampf behandelt wurde, wobei etwas unverändertes Styrol überging, dann mit wenig wasserfreiem Aether aufgenommen und durch Filtriren von etwas Schwefel befreit wurde. Nach Verdunsten des Aethers und längerem Stehenlassen des Rückstandes im Vacuum schied sich wenig einer krystallinischen, schwefelhaltigen Verbindung ab, die durch Filtriren entfernt wurde. Ein Versuch, dieses Oel im Vacuum zu destilliren, misslang; es ging unter bedeutender Zersetzung des Products von 200—240° (25 mm Druck) ein dickes Oel, dann eine schwefelhaltige, krystallinische, bei 110—112° schmelzende Verbindung über, indem ziemlich viel einer harzigen Masse zurückblieb. Beim zweiten Versuch wurde nur bis 180° (25 mm Druck) erhitzt, wobei ein klares, dickes, röthliches Oel zurückblieb.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8S$ .

Procente: S 23.52.

Gef. » » 24.47.

Es lässt sich daher wohl nicht bezweifeln, dass ein nicht ganz reines Styrolsulfid vorlag und dass auch anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen die Additionsfähigkeit für Schwefel zukommt.

Die angeführten Versuche deuten an, dass der Schwefel in seinem Verhalten gegen ungesättigte organische Verbindungen den Halogenen und dem Wasserstoff an die Seite zu stellen ist, und die Frage, ob nicht andere mehrwerthige Nichtmetalle ebenfalls additionsfähig sind, liegt nun sehr nahe.

### 338. Fr. Konek von Norwall: Ueber die Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf Cinchonin.

[Aus dem allgem. chem. Laborat. der Techn. Hochschule zu Budapest].  
(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

In jüngstvergangener Zeit<sup>1)</sup> habe ich über die Einwirkung von Natrium und absolutem Aethylalkohol auf Cinchonin berichtet; es gelang mir damals nicht, aus den so entstehenden amorphen Hydrobasen ein einheitlich krystallisirtes Product oder ein charakteristisches Derivat eines solchen zu erhalten; doch folgerte ich als Gesamtergebniss der in grosser Zahl ausgeführten Analysen den Schluss, dass Cinchonin unter gewöhnlichen hydrirenden Umständen blos zur Aufnahme zweier Wasserstoffatome befähigt sei. — Ich bin nun in der Lage, diese Conclusion dahin zu berichtigen, dass es möglich ist, unter geeigneten Versuchsbedingungen der Cinchoninmolekel auch vier Wasserstoffatome zuzuführen. — Ich habe die Hydrirungsversuche nochmals aufgenommen.

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 16, 298 u. ff.

und möchte die bisher erzielten Resultate kurz mittheilen, um mir eine ungestörte Weiterverfolgung dieses Themas zu sichern. —

Als Ausgangsmaterial benutzte ich von der Zimmer'schen Fabrik bezogenes, reinstes krystallisirtes Cinchonin, welches den Schmp. 257—258° zeigte; als Wasserstoffquelle bediente ich mich des energischer als Aethylalkohol wirkenden Amylalkohols und metallischen Natriums.

Je 10 g Cinchonin, gelöst in 300 g trockenem Amylalkohol (hierin leichter löslich, wie in Aethylalkohol), wurden mit 30 g Natrium in der Siedehitze hydriert. Zu Beginn der Reaction ist eine intensiv gelbe, bald tiefrothe Färbung zu beobachten; mit dem Fortschreiten der Hydrirung verschwindet diese vollkommen und es resultirt schliesslich eine farblose Lösung. Während des Processes entweicht durch den Kühler ununterbrochen ein basisches Gas, welches feuchtes rothes Lackmuspapier intensiv bläut. Ich dachte anfänglich, diese Gasentwicklung (welche bei Aethylalkohol niemals beobachtet wurde) hätte ihren Grund in dem Zerfalle der Cinchoninmolekel, doch beobachtete ich zu meinem grössten Erstaunen genau dieselbe Erscheinung, als ich siedenden Amylalkohol allein mit metallischem Natrium behandelte (auch reinster, von Kahlbaum bezogener zeigt diese Reaction). Behufs quantitativer Bestimmung liess ich die durch den Kühler abziehenden Gase normale Salzsäure passiren, konnte aber aus 800 g Alkohol und 60 g Natrium nur 0.1 g festen Rückstand erzielen; es scheint demnach, dass der Amylalkohol durch äusserst geringe Mengen einer stickstoffhaltigen Verbindung verunreinigt ist, welche bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffes Ammoniak oder sonst ein stark basisches Gas entbindet.

Binnen 4—5 Stunden ist die Einwirkung beendet; nach Abtreiben des Alkohols im Dampfströme schwimmt auf der Natronlauge ein strengflüssiges braunes Oel, welches leicht und ohne Rückstand in Aether geht, daher kein unverändertes Cinchonin mehr enthält (wie dies bei der Hydrirung mit Aethylalkohol stets der Fall gewesen). Die getrocknete ätherische Lösung zeigt oft petroleumähnliche Fluorescenz.

Versucht man es, direct aus diesen öligen Hydrobasen durch Salzbildung oder durch Einwirkung von Jodmethyl, Benzoylchlorid oder Brom zu charakteristischen Derivaten zu gelangen, so gelingt es in keinem Falle, ein krystallisirtes Product zu fassen; doch habe ich bereits in meiner ersten diesen Gegenstand betreffenden Abhandlung angeführt, dass es vielleicht mit Hilfe von salpetriger Säure möglich sein wird, aus diesem Basengemenge eine einheitliche secundär-tertiäre oder discundäre Base in Form ihres Nitrosamins<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> In der Originalmittheilung steht infolge eines bedauerlichen Druckfehlers »Nitrotannin« statt »Nitrosaminfällung«.

zu isoliren; diese Reaction, welche ich damals nicht weiter verfolgte, führt hier nun in der That zum Ziele. — Giebt man zur salzsauren Lösung der Hydrobasen concentrirtes Kaliumnitrit im Ueberschuss, so scheidet sich ein weisslich-gelbes, bald nachdunkelndes, ätherunlösliches Oel ab, welches nach stundenlangem Stehen kleine wawellitartige Krystalle absetzt; wiederholt man die Operation, so erhält man eine erneute Abscheidung, die nach geraumer Zeit wieder Spuren von Krystallen aufweist; doch ist es auf diese Weise unmöglich, zu grösseren Mengen dieser Verbindung zu gelangen. Durch eine Abänderung des Verfahrens glückte es mir, diesen Körper in fast theoretischer Ausbeute direct aus den Hydrobasen, wie sie nach Verjagen des Aethers hinterbleiben, zu erhalten. Man schichtet die ätherische Lösung der Basen über eine concentrirte wässrige Kaliumnitritlösung (welche zwei Molekeln des Salzes enthält), macht nun mit der erforderlichen Menge fünffach normaler Schwefelsäure die salpetrige Säure frei und schüttelt kräftig um; im Momente scheidet sich ein schweres intensiv gelbes Oel ab, welches beim Reiben mit dem Glasstabe sofort erstarrt, sich gut absaugen und durch Waschen mit Wasser von mitgerissenem Kaliumsulfat befreien lässt. Aus 10 g roher Hydrobase 10 g rohe im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Verbindung. Nach einmaligem Krystallisiren aus absolutem Alkohol wiederholt man diese Operation mit Hülfe von Alkoholbenzol oder Alkoholbenzylmethylalkohol so lange, bis der constante Schmelzpunkt 200° erreicht ist. Die so gereinigte Verbindung zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction in ausgezeichneter Weise, schmilzt unter Zerfall und Ausstossen brauner Dämpfe bei 200°, letzteres Verhalten zeigt sie auch concentrirten Säuren gegenüber, ist ungemein schwer löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; wenn einmal genügend rein, so lässt sie sich am vortheilhaftesten aus kochendem Wasser krystallisiren; hieraus in sternförmig gruppirten, feinen, seidenglänzenden gelben (aus organischen Medien schwächer gefärbten) Nadelchen, die bei 110° nichts an Gewicht verlieren und äusserst schwer verbrennlich sind.

1. Analyse: Gef. Proc.: C 59.59, 59.42, H 6.87, 6.93, 6.90, N 15.26, 15.16.

1. Schiffchen-Analysen, behufs genauer Ermittlung der Wasserstoffzahl, hierbei ist eine vollständige Verbrennung unmöglich: Substanz aus organischen Solventien krystallisirt; 110° trocken.

2. Analyse. Gef. Procente: C 60.16.

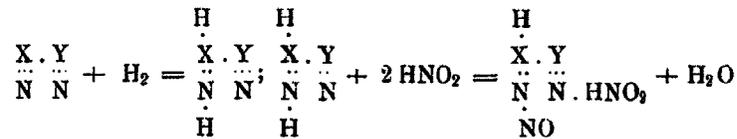
2. Innig mit dem Oxydationsmittel gemengt und 4 Stunden in Jenaer Hartzglas geglüht: Substanz aus Wasser krystallisirt: 110° trocken.

Berechnet für  $C_{19}H_{26}N_4O_4$ .

Procente: C 60.96, H 6.95, N 14.97.

Die Natur dieses somit nach  $C_{19}H_{26}N_4O_4$  zusammengesetzten Cinchoninderivates ergibt sich ohne weiteres aus folgenden Reactionen:

Versetzt man die klare wässrige Lösung in der Kälte mit Natronlauge, so scheidet sich eine schneeweiße Verbindung ab, die jedoch bald gelb und harzig wird, diese löst sich spielend in Aether; der gewaschene und chlorecalciumtrockene Aether zum Theil verdampft, hinterlässt einen halbfesten Rückstand, welcher die Liebermann'sche Reaction in vorzüglicher Weise zeigt, mithin eine Nitrosoverbindung ist. — In der ausgeätherten wässrigen Flüssigkeit wurde die salpetrige Säure durch  $\alpha$ -Naphthylamin und Sulfanilsäure unzweideutig nachgewiesen, andererseits — nach Zerstörung dieser Säure mittels Harnstoff und Schwefelsäure — die Abwesenheit von Salpetersäure durch das Ausbleiben der empfindlichen Diphenylaminreaction constatirt. Diese Befunde gestatten die folgende Auflösung der analytisch bewiesenen Formel:  $C_{19}H_{26}N_4O_4 = [NO \cdot C_{19}H_{25}N_3O]HNO_3 =$  »salpetrigsaures Nitroso-Tetrahydrocinchonin«. — Die Erklärung des ganzen Reactionsverlaufes ist somit eine höchst einfache. Cinchonin giebt mit Natrium und Amylalkohol behandelt »Tetrahydrocinchonin« (welches meines Wissens bisher noch Niemand beobachtete, bloß Hesse ganz richtig vorhersah<sup>1)</sup>); diese secundär-tertiäre Base reagirt mit nascirender salpetriger Säure in doppelter Art; das secundäre Stickstoffatom wird nitrosirt, am tertiären erfolgt einfache Salzbildung:



Das freie »Nitrosotetrahydrocinchonin«, welches mir bisher nur in ganz untergeordneter Menge zur Verfügung stand, scheint aus Aether zu krystallisiren; hoffentlich werden dies auch noch einige andere Salze thun. Ich möchte noch einige Reactionen dieser Base mittheilen; in Chloroformlösung entfärbt sie sehr verdünntes Bromchloroform, es scheidet sich auch bald ein äusserst zersetzlicher fester Körper ab. In essigsaurer Lösung wird verdünntes Permanganat momentan entfärbt. Fügt man zur Nitrosoverbindung in Aether Jodmethyl, so wird fast augenblicklich ein fast farbloses Additionsproduct in fester Form abgeschieden, welches jedoch an der Luft sehr rasch verharzt. Diese Reaction scheint mir wichtig zur Beurtheilung der Frage, in welcher Hälfte der Molekel die Hydrirung stattgefunden. Es ist mehr wie wahrscheinlich, dass die Addition von Jodmethyl am tertiären und nicht am nitrosirten Stickstoff erfolgt<sup>2)</sup>; da sie

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1425.

<sup>2)</sup> Ueber die Einwirkung von Halogenalkylen auf Nitrosamine scheint nichts Näheres bekannt zu sein. Ich werde vielleicht die Frage einer experimentellen Prüfung unterziehen.

andererseits momentan und schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt und zu einem farblosen Producte führt (welches noch näher untersucht werden soll), so ist in gegenwärtigem Falle dasjenige Stickstoffatom tertiär geblieben, an welches auch im Cinchonin selbst das Halogenalkyl oder die Säure herantritt, unter Bildung der gewöhnlichen (farblosen Halogenalkylate bzw. der einfach sauren Salze, folglich ist das andere Stickstoffatom nitrosirt, jenes, das auch die schwerer entstehenden und feurig gelb gefärbten Jodalkylate bildet. Es erfolgt somit die Hydrirung in der Chinolinhälfte des Alkaloids unter Bildung von Tetrahydrochinolin; diejenige Hälfte, welche bei der Oxydation in der Cinchoninsäure erhalten ist, wird bei der Hydrirung in Mitleidenschaft gezogen, indem sich »Tetrahydrocinchonin« bildet, ein Verhalten, welches demjenigen anderer mehrkerniger Ring-systeme vollkommen entspricht. Meine nächste Aufgabe soll nun die Reindarstellung und Beschaffung grösserer Mengen von Nitrosotetrahydrocinchonin sein, um durch Abspaltung der Nitrosogruppe (mit Hilfe von Reductionsmitteln) zu einem wirklichen »Tetrahydrocinchonin« zu gelangen, welches durch Oxydation mit essigsauerm Silber in Cinchonin zurückzuverwandeln wäre.

389. P. Friedlaender und J. Weisberg: Ueber die Oxydation des Nitronaphtalins.

(Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 12. Juli.)

Wiederholt schon wurde bei der Oxydation von Naphtalin- und Indenderivaten neben Phtalsäure in mehr oder weniger grossen Mengen die Bildung von Phenylglyoxyl-*o*-carbonsäure beobachtet, so bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf  $\beta$ -Naphtol<sup>1)</sup>,  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure<sup>2)</sup>, Naphtalin<sup>3)</sup>, Hydrindencarbonsäure<sup>4)</sup>.

Hinsichtlich der Oxydation des Nitronaphtalins fanden wir nur eine ältere Angabe von Guareschi<sup>5)</sup>, nach welcher unter verschiedenen Versuchsbedingungen neben Dinaphtyl (?) hierbei nur Nitrophtalsäure entstehen soll.

Diese Angabe ist indessen nicht correct. Kocht man Nitronaphtalin mit ca. der 5fachen Menge Kaliumpermanganat in wässriger

<sup>1)</sup> R. Henriques, diese Berichte 18, 1607.

<sup>2)</sup> M. Schöpf, diese Berichte 26, 1121.

<sup>3)</sup> J. Tschorniac, D. R.-P. 79693 vom 23. März 1894.

<sup>4)</sup> E. Scherks, diese Berichte 18, 378.    <sup>5)</sup> Diese Berichte 10, 294.

Lösung, filtrirt nach beendeter Oxydation vom Braunstein ab, so scheidet sich aus dem eingeeengten Filtrat beim Ansäuern nur sehr wenig der schwer löslichen  $\alpha$ -Nitrophtalsäure aus. Die Flüssigkeit enthält, wie sich aus der reichlichen Bildung eines krystallinischen Niederschlags beim Erwärmen mit Phenylhydrazin ergibt, Keton-säuren, die sich durch Essigäther extrahiren lassen, die wir jedoch zunächst nicht weiter untersuchten.

Bei der Reduction der alkalischen Oxydationsflüssigkeit mit Eisen-vitriol resultirt eine fast farblose Lösung, die sich beim Ansäuern und Erwärmen gelbroth färbt. Durch verschiedene Lösungsmittel, am besten Essigäther, lassen sich aus derselben zwei Substanzen extrahiren, die sich durch Färbung und Löslichkeit von einander unterscheiden. Die beim Verdampfen des Lösungsmittels zuerst sich ab-scheidende betrachten wir als

#### Isatincarbonsäure.

Die Verbindung bildet glänzende ziegelrothe Kryställchen, welche sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, Eisessig, Essigäther und Aether lösen. Von Ligroin und aromatischen Kohlenwasserstoffen wird sie kaum aufgenommen. Wegen der geringen Löslichkeits-differenzen in der Hitze und Kälte eignen sich die genannten Lösungsmittel nicht besonders zum Umkrystallisiren. In sehr schönen Krystallen erhält man die Säure aus Nitrobenzol, in dem sie beim Kochen ziemlich leicht, in der Kälte fast garnicht löslich ist.

Analyse: Ber. für  $C_9H_5NO_4$ .

Procente: C 56.54, H 2.62, N 7.33.

Gef. » » 56.21, » 2.80, » 7.58.

Isatincarbonsäure besitzt keinen charakteristischen Schmelzpunkt, sie bräunt sich beim Erhitzen über  $200^\circ$  und ist bei ca.  $260^\circ$  unter Schwarzfärbung zersetzt.

Mit der angenommenen Constitution stimmt das Verhalten der Verbindung durchaus überein. Die Anwesenheit einer Carboxyl-gruppe ergibt sich aus der stark sauren Natur. Bei gelindem Er-wärmen mit kohlensaurem Baryt resultirt eine hellgelbe Lösung, aus der sich beim Einengen hellgelbe feine Nadeln eines in heissem Wasser leicht löslichen Barytsalzes abscheiden, das bei  $100^\circ$  bis zu constantem Gewicht getrocknet die Zusammensetzung  $(C_9H_4NO_4)_2Ba$  besitzt.

Analyse: Ber. Procente: Ba 24.56.

Gef. » » 24.78.

Aus der neutralen Lösung des Salzes scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat ein ziemlich schwer lösliches, in der Hitze zersetzliches Silbersalz ab. Blei- und Zinksalze geben keine Fällung. Versetzt man die Lösung des Barytsalzes in der Kälte mit Barytwasser, so entsteht eine intensiv kirschrothe Färbung, die beim Erwärmen ver-

schwindet und in Blassgelb übergeht. Der Farbwechsel ist dem des Isatins unter gleichen Bedingungen so überaus ähnlich, dass die Erklärung dafür (Bildung von *o*-Amidophenylglyoxylcarbonsäure) nicht zweifelhaft sein kann. Beim Ansäuern und Erwärmen tritt wieder die ursprüngliche rothgelbe Farbe der Isatincarbonensäure auf.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure mit kirschrother Farbe; beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol entsteht die bekannte blaue Färbung des Indophenins. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich violettblaue, in Wasser unlösliche Flocken einer Verbindung ab, die sich vom Indophenin durch ihren sauren Charakter unterscheidet. Sie löst sich in verdünntem Ammoniak mit prächtig rein blauer Farbe und stellt jedenfalls eine Indophenincarbonensäure vor.

Endlich gelang es unschwer, aus Isatincarbonensäure durch Einwirkung von Phosphorchlorid und vorsichtige Reduction des entstandenen Chlorids mit Jodwasserstoff Indigocarbonensäure darzustellen, welche in Wasser unlöslich, von Alkalien mit stark grünstichig-blauer Farbe aufgenommen wird.

Mit der Untersuchung der neben Isatincarbonensäure auftretenden Reductionsproducte sind wir noch beschäftigt, und behalten uns weitere Mittheilungen vor.

#### 340. Gust. Kompps: Zur Constitution des Cumarons.

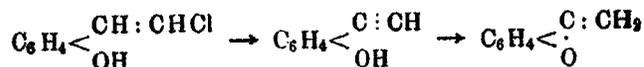
(Eingegangen am 9. Juli.)

In einer jüngst erschienenen Abhandlung von M. Denstedt und C. Ahrens: »Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Inden und Cumaron« wird unter Anderem angegeben: »Es wäre auch möglich, dass dem Inden und Cumaron andere Constitutionsformeln zuzuschreiben sind« (als die gewöhnl.), »jedenfalls ist das Vorhandensein eines fünfgliedrigen Ringes nicht absolut sicher bewiesen<sup>1)</sup>. Vor etwa 2 Jahren habe ich nun gezeigt<sup>2)</sup>, dass das Kaliumsalz des *o*-Oxy- $\omega$ -chlorstyrols,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH:CHCl} \\ \text{OK} \end{matrix}$ , in wässriger Lösung bis auf ca. 100° erhitzt, quantitativ Chlorkalium abspaltet und man einen in verdünnten Alkalien unlöslichen und mit dem Cumaron identischen Körper erhält. Durch diese Arbeit, welche die genannten Verfasser nicht citiren, glaube ich die Beweise dafür geliefert zu haben, dass dem Cumaron wirklich die Constitution

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1334.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2968 und 26, Ref. 677.

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{CH}$  zukommt und dass dieses also einen Fünfring enthält<sup>1)</sup>. Dies um so mehr, als es mir gelang, auf ganz ähnliche Weise die entsprechende Schwefelverbindung,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{CH}$ , das Benzothiophen oder Thionaphten<sup>2)</sup> zu erhalten (welche Versuche ich schon damals angekündigt habe), dem sicher die angegebene Constitution zukommt, da es sich zum Naphtalin ganz so wie Thiophen zum Benzol verhält. Ueber diese Arbeiten werde ich später berichten. Durch diese Thatsachen ist, nach meiner Meinung, die zweite Möglichkeit des Reactionsverlaufes:



sehr unwahrscheinlich gemacht worden.

#### 341. Th. Zincke: Ueber eine Säure $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ aus Hexachlorketo-*R*-penten.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Säure  $\text{C}_4\text{Cl}_6\text{COOH}$  aus dem Keton  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$  vom Schmelzpunkt  $92^\circ$  entsteht, wie Küster und ich schon vor längerer Zeit beobachtet haben<sup>3)</sup>, neben der Aethylidenpropionsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , eine schön krystallisirende, ebenfalls ungesättigte Säure. Die erhaltene Menge war aber sehr gering, sie reichte nur für einige Analysen aus, welche die Formel  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$  wahrscheinlich machten.

Bei der vor Kurzem wiederholten Darstellung<sup>4)</sup> der Aethylidenpropionsäure aus dem Keton  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$  vom Schmelzpunkt  $31^\circ$  bin ich nun dieser Säure wieder begegnet und kann sie jetzt soweit charakterisiren, dass ihre Wiedererkennung keine Schwierigkeiten bieten wird.

<sup>1)</sup> Ganz ähnlich wie Lipp (Diese Berichte 17, 3000) das mit dem Indol gezeigt hat.

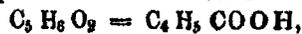
<sup>2)</sup> Diesen Körper hat dann später auch Gattermann (diese Berichte 26, 2808), angeregt durch meine Cumaron-Synthese, wie er selbst angibt, dargestellt, ohne dass er die von mir schon erhaltenen Resultate über Thionaphten kannte. Durch Briefwechsel haben wir uns über die Bearbeitung dieses Gebietes vereinigt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2110.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 3366.

Die Reinigung der Säure wurde in der Weise ausgeführt, dass die rohe Aethylidenpropionsäure, wie sie durch Ausschütteln der angesäuerten Natronlösung mit Aether erhalten wird, der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen wurde. Die zuletzt übergehenden Antheile erstarrten in der Vorlage, sie wurden gesammelt, abgepresst und einige Mal aus Aether-Benzin umkrystallisirt.

Die Säure entspricht thatsächlich der Formel



sie könnte also aus der Säure  $C_4Cl_5COOH$  durch einfachen Ersatz der Chloratome durch Wasserstoffatome entstanden sein. Ob das der Fall ist, hat sich bis jetzt mit Sicherheit nicht entscheiden lassen, ebensowenig wie die Beziehungen zu der Aethylidenpropionsäure. Möglicherweise ist die Säure  $C_5H_8O_2$  ein Zwischenproduct und liefert bei weiterer Einwirkung von Natriumamalgam Aethylidenpropionsäure; ein dahin gehender Versuch ist angestellt worden, hat aber, da nur 0.5 g Säure angewendet werden konnte, kein ganz sicheres Resultat ergeben.

Mit Brom in Chloroformlösung zusammengebracht, nimmt die Säure merkwürdigerweise nur 1 Molekül Brom an, während sie beim Lösen in rauchender Bromwasserstoffsäure 2 Moleküle Bromwasserstoff addirt. Die auf letztere Weise entstehende Dibromvaleriansäure,  $C_4H_7Br_2COOH$ , scheint aber verschieden zu sein von den Bromadditionsproducten der ungesättigten Säuren  $C_5H_8O_2$ , welche Fittig<sup>1)</sup> beschrieben hat; sie schmilzt bei 51—52° und zeichnet sich durch Krystallisationsfähigkeit aus, selbst aus kleinen Mengen lassen sich noch grosse Krystalle erhalten.

Hiernach zu urtheilen, kann die Säure  $C_5H_8O_2$  keine dreifache Bindung enthalten, da sonst bei der Addition von 2 Molekülen Bromwasserstoff eine der drei bekannten normalen Dibromvaleriansäuren hätte entstehen müssen, vorausgesetzt, dass sich die Addition von Bromwasserstoff in symmetrischer Weise vollzieht.

Man muss also wohl die Annahme machen, dass die Säure zwei Doppelbindungen enthält, welche aber so vertheilt sind, dass eine Addition von 2 Molekülen Brom ausgeschlossen ist, was bei doppelten Bindungen, welche benachbart liegen, der Fall sein könnte.

Die Stellung der doppelten Bindungen dürfte sich wohl durch Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat ermitteln lassen, doch hat hierzu leider das Material nicht gereicht. Versuche, die Säure auf anderem Wege, von den Dibromvaleriansäuren ausgehend, zu erhalten, haben bis jetzt kein sicheres Resultat ergeben.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 283, 100.

Butincarbonsäure oder Pentinsäure,  $C_4H_8COOH$ .

Krystallisirt aus Aether oder aus einem Gemisch von Aether und Benzin in grossen, glänzenden, farblosen Krystallen, welche dem monosymmetrischen System angehören und meist tafelförmig nach der Symmetrieebene ausgebildet sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 102 bis 103°.

In Wasser löst sich die Säure sehr leicht auf, ebenso in Alkohol und in Aether, in Benzin ist sie schwer löslich, aus der heissen Lösung scheiden sich beim Erkalten lange, flache Nadeln ab.

Die im Vacuum getrocknete Säure ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für  $C_5H_8O_2$ .

Procente: C 61.20, H 6.17.

Gef. » » 61.20, » 6.39.

Das Baryumsalz,  $Ba(C_5H_8O_2)_2$ , ist in Wasser sehr leicht löslich, Alkohol fällt es aus dieser Lösung in feinen, weissen Schüppchen.

Zur Analyse im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für  $Ba(C_5H_8O_2)_2$ .

Procente: Ba 41.33, C 36.25, H 3.04.

Gef. » » 41.19, » 34.10, » 3.10.

Das Calciumsalz,  $Ca(C_5H_8O_2)_2, H_2O$ , krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in farblosen, fettglänzenden Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: Ca 15.83.

Gef. » » 15.71.

*Einwirkung von Natriumamalgam.* Da die Säure jedenfalls nur langsam Wasserstoff aufnimmt, so wurde sie in wässriger Lösung einige Tage mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam auf dem Wasserbade erwärmt, dann stark angesäuert und mit Wasserdampf destillirt. Das saure Destillat zeigte den Geruch der flüchtigen Fettsäuren resp. der Säuren  $C_5H_8O_2$ ; mit Baryumcarbonat neutralisirt und eingedampft wurde ein Baryumsalz erhalten, welches sich ähnlich verhielt wie äthylidenpropionsaures Baryum, doch konnte der geringen Menge wegen die Identität nicht sicher nachgewiesen werden.

*Einwirkung von Brom. Bildung von Dibrompentensäure,  $C_5H_8Br_2O_2$ .* Die Säure wurde in trockenem Chloroform gelöst und nun so lange eine Lösung von Brom in Chloroform zugefügt, bis Braunfärbung eintrat und Brom im Ueberschuss vorhanden war. Beim Abdunsten des Chloroforms hinterblieb ein öliger Rückstand, der nach einiger Zeit krystallinisch wurde. Gut abgepresst, wurde er wiederholt aus leichtflüchtigem Petroleumäther umkrystallisirt.

So gereinigt bildet die Säure farblose, dicke Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 88 — 89° lag; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_5H_8Br_2O_2$ .

Procente: Br 61.99.

Gef. » » 62.21.

*Einwirkung von Bromwasserstoff. Dibromvaleriansäure,  $C_5H_8Br_2O_2$ .*

Die Säure wurde in der Kälte mit etwa der 8—10fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure zusammengebracht; es trat unter Erwärmung rasch Lösung ein, nach einiger Zeit begann Ausscheidung des Additionsproductes, dessen Menge durch Zusatz von etwas kaltem Wasser noch vermehrt werden konnte. Es wurde dann abfiltrirt, scharf ausgepresst und wiederholt aus leichtflüchtigem Petroleumäther umkrystallisirt.

Die Säure krystallisirt in grossen, glänzenden, farblosen Prismen, welche, nach ihren Auslöschungsrichtungen zu urtheilen, dem rhombischen System angehören dürften. Der Schmelzpunkt liegt bei  $51—52^\circ$ . In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in Petroleumäther, leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_5H_8Br_2O_2$ .

Procente: Br 61.51.

Gef. » » 61.71.

#### 342. George F. Jaubert: Ueber Nitro- und Amidoderivate des Paraditolyamins.

(Eingeg. am 17. Juli.)

Ein Orthonitroderivat des Paraditolyamins ist vor einigen Jahren von Lellmann<sup>1)</sup> durch Nitriren des Benzoylparaditolyamins in essigsaurer Lösung und darauffolgende Verseifung des entstandenen Benzoyl-*o*-nitro-*p*-ditolyamins dargestellt worden. — Durch Reduction erhielt Lellmann das entsprechende Orthoamidoderivat<sup>2)</sup>. —

Gelegentlich einer Arbeit über Safraninfarbstoffe<sup>3)</sup> stellte ich das Metanitro- bzw. Metamidoparaditolyamin dar. — Heute komme ich auf diese Verbindungen zurück und werde in dieser Mittheilung die genannten Substanzen etwas eingehender beschreiben.

Die Nitrirung des Paraditolyamins habe ich in essigsaurer und schwefelsaurer Lösung ausgeführt, wobei man verschiedene Resultate erhält.

Durch directes Nitriren des Paraditolyamins in schwefelsaurer Lösung entsteht, zwar in sehr schlechter Ausbeute und mit viel unverändertem Paraditolyamin gemischt, ein Metanitroparaditolyamin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 831,

<sup>2)</sup> Lellmann, diese Berichte 15, 831.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 270.

Trotz meiner Bemühungen ist es mir nicht gelungen, das Nitroproduct in analysenreiner Form zu erhalten. Da aber für meinen Zweck nur das Amidoderivat von Interesse war, so habe ich das rohe Nitroproduct der Reduction unterworfen und zum Amidoderivate direct verarbeitet. Das rohe Reductionsproduct besteht aus viel unverändertem *p*-Ditolyllamin und wenig *m*-Amidoparaditolyllamin. Die Trennung der beiden Körper geschah durch Krystallisiren aus Ligroin. Da in diesem Lösungsmittel das Metamidoparaditolyllamin verhältnissmässig viel weniger löslich ist wie das Paraditolyllamin, so wird durch wiederholtes Krystallisiren eine vollständige Trennung ermöglicht.

Das Metamidoparaditolyllamin ist vor kurzer Zeit im Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co. in Elberfeld auf anderem Wege dargestellt worden, nämlich durch Erhitzen unter Druck eines Gemisches von salzsaurem Metatoluyldiamin und Paratoluidin. Diese Reaction ist eine sehr allgemeine, denn durch Ersetzen des Paratoluidins durch Anilin oder andere aromatische Amine erhält man eine ganze Reihe von Metamidodiphenylaminderivaten<sup>1)</sup>.

Durch Nitriren des *p*-Ditolyllamins in eisessigsaurer Lösung entsteht ein schön krystallisirtes, in Alkohol wenig lösliches Trinitroproduct. Ich möchte noch an dieser Stelle der Direction der Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co. in Elberfeld, welche die Liebenswürdigkeit hatte, mir ein *m*-Amido-*p*-ditolyllaminmuster zur Verfügung zu stellen, meinen besten Dank aussprechen.

#### Darstellung des Metamidoparaditolyllamins.

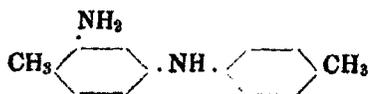
100 Theile durch directes Destilliren und Krystallisiren aus Ligroin gereinigtes *p*-Ditolyllamin werden durch langes Rühren in 1000 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst. Da das Lösen aber langsam erfolgt, so kann man das Ditolyllamin in wenig Eisessig in der Hitze lösen und nach dem Erkalten die ausgeschiedene, fein vertheilte Krystallmasse in die concentrirte Schwefelsäure eintragen. Das Lösen erfolgt in diesem Falle sehr leicht. Die grüne fluorescirende schwefelsaure Lösung wird mit einer Kältemischung auf  $-10^{\circ}$  abgekühlt

<sup>1)</sup> Beim Phenyliren oder Alkyliren des Metaphenylendiamins erhält man nur symmetrisch disubstituirte Producte. Beim Phenyliren des Metatoluyldiamins dagegen (Bayer's Patent) oder beim Alkyliren derselben Base erhält man, wie ich mich überzeugt habe, fast ausschliesslich monosubstituirte Producte. Die Methylgruppe in Ortho-Stellung zur Amidogruppe des Metatoluyldiamins,  $\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{NH}_2 - 1:2:4 -$ , scheint diese Amidogruppe gegen die Einführung von Radicalen zu schützen, denn die erhaltenen Producte besitzen alle folgende Formel:  $\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{NHR} - 1:2:4 -$ . Ich bin mit der Akylirung anderer Toluyldiamine beschäftigt und beabsichtige die Wirkung der Methylgruppen beim Alkyliren von aromatischen Diaminen zu studiren.

und unter Röhren mit einer kalten Mischung von 38 Theilen (theoretische Menge) concentrirter Salpetersäure (50° Bé.) und 78 Theilen concentrirter Schwefelsäure langsam versetzt. Während der Nitrirung darf die Temperatur — 5° nicht überschreiten. Ist die ganze Nitrirungssäure zugegeben, so wird noch eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur geführt und dann auf Eis gegossen. Dabei scheidet sich das Nitroproduct harzig ab, wird aber bald fester. Man wäscht und presst ab.

Das rohe Nitroproduct wird mit Zinn und Salzsäure oder mit Zink und Eisessig reducirt, am besten verfährt man wie folgt: Das rohe Nitroproduct wird in Eisessig in der Hitze gelöst und dann soviel Zinkstaub zugegeben, bis die zuerst braungelbe Lösung in Violetroth übergeht. Dann wird alkalisch gemacht und ausgeäthert, die ätherischen Auszüge werden mit Natronhydrat oder geglühter Potasche getrocknet und destillirt. Im Destillirkolben hinterbleibt ein braunes Oel, welches im Leuchtgas- oder Kohlensäurestrom destillirt wird; das Destillat, welches aus *p*-Ditolyamin und *m*-Amido-*p*-ditolyamin besteht, erstarrt sofort in der Vorlage im krystallinischen Zustande. Durch wiederholtes Krystallisiren aus Ligroïn wird eine Trennung der beiden Körper bewirkt. Das Amidoproduct krystallisirt aus, während das unveränderte Amin in der Mutterlauge zurückbleibt.

Das Metamidoparaditolyamin krystallisirt aus Ligroïn in wohl ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 71° (corrig.) — Bayer's Product schmilzt bei 69—70°<sup>1)</sup>. — Die neue Base ist ungefärbt, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroïn, sehr löslich in Benzol, Alkohol oder Aether. Sie lässt sich diazotiren, und die Diazoverbindung mit R-Salz combinirt giebt einen rothen Farbstoff. Das Metamidoparaditolyamin besitzt folgende Constitution:



Analyse: Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>

Procente: N 13.21.

Gef. » » 13.30, 13.41.

Das *m*-Amido-*p*-ditolyamin wird jetzt technisch nach dem Verfahren des Bayer'schen Patents dargestellt, diese Base besitzt ein gewisses Interesse, da sie durch Condensiren mit Chinondichlorimid ein Isomeres des Safranins T liefert<sup>2)</sup>.

Wird das Paraditolyamin in essigsaurer Lösung nitriert, so entsteht, wie gesagt, ein Trinitroproduct (vergleiche Lellmann, diese Berichte 15, 831). 50 g Paraditolyamin werden in 300 ccm Eisessig in

<sup>1)</sup> Französisches Patent No. 240571.

<sup>2)</sup> George F. Jaubert, diese Berichte 28, 272.

der Hitze gelöst, nach dem Erkalten dieser Lösung wird langsam ein Gemisch von 200 cem Eisessig und 100 g Salpetersäure ( $d = 1.53$ ,  $50^\circ \text{Bé}$ ) zugegeben. Ist die ganze Nitrirungssäure eingetragen, so lässt man 24 Stunden stehen und saugt dann die nach dieser Zeit abgeschiedenen Krystalle ab, man wäscht mit Eisessig und Alkohol. So werden 46 g eines schon sehr reinen, schön krystallisirten Products erhalten. Die Mutterlaugen werden mit Wasser gefällt.

Das Trinitroparaditolyamin krystallisirt aus Chloroform in wohl ausgebildeten Prismen, welche bei  $268^\circ$  schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, etwas mehr in Chloroform.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}(\text{NO}_2)_3$ .

Procente: N 17.95.

Gef. " » 18.32, 18.50.

Roma, Istituto Chimico della R. Università. Juli 1895.

### 343. Edmund Thiele und Hugo Weil: Ueber »Benzyl- imid«.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 18. Juli.)

Durch Reduction von *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung erhielten Lellmann und Stickel zwei Basen, die sie als *o*- und *p*-Benzylimid bezeichnen und für welch'

letzteres sie damals die Formel  aufstellten.

Wir sind schon seit einiger Zeit mit der Untersuchung dieser Substanz beschäftigt und erlauben uns, im Hinblick auf die Publication von O. Dimroth und J. Thiele<sup>1)</sup> unsere Resultate vorzulegen.

Nach Lellmann und Stickel erfolgt die Ausscheidung des Zinndoppelsalzes der Base bei Reduction mit der 4fachen berechneten Menge Zinnchlorür, doch konnten wir unter diesen Bedingungen das Zinndoppelsalz nicht erhalten. Die Reaction verlief dagegen in der dort beschriebenen Weise bei Anwendung der theoretischen Menge Zinnchlorür. Zur Entfernung des Zinns verwenden Lellmann und Stickel Mehrfach-Schwefelammonium. Da aber der so ausgefällte Körper niemals schwefelfrei war, isolirten wir die Base durch Ueber-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1611.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 914.

sättigen der wässrigen Lösung des Zinndoppelsalzes mit Natronlauge, Aufnehmen des gut getrockneten Niederschlages in Chloroform und Ausfällen mit Aether.

Die auf diese Weise erhaltene Base ist ein hellgelbes amorphes Pulver, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Alle von uns dargestellten Derivate der Base sind amorph und zeigen keine constanten Schmelzpunkte, ein Umstand, der die Untersuchung dieser Substanz ungemein erschwert. — Die Base beginnt bei ca.  $110^{\circ}$  zu sintern und ist bei ca.  $115^{\circ}$  geschmolzen. Sie löst sich leicht in Chloroform, Epichlorhydrin, Phenol, Naphtalin, wenig beim Erwärmen in Toluol, Benzol, Alkohol, fast gar nicht in Alkohol und Ligroin. Die (bisher nicht ausgeführte) Analyse ergab:

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N$ .

Procente: C 30.0, H 6.7, N 13.3.

Gef. » » 30.1. » 6.7, » 13.3.

Als Moleculargewicht wurde gefunden (Methode der Gefrierpunktserniedrigung, Lösungsmittel: Phenol):

$M = 447, 459, 451.$

Mittel: 452.

Ber. für  $(C_7H_7N)_4$ : 420.

Das »Benzylenimid« besitzt demnach die Zusammensetzung  $C_{28}H_{28}N_4$ .

Gewisse Aufklärung über die Art der Bindung der 4 Benzolkerne gab zunächst die Beobachtung, dass das »Benzylenimid« unter den verschiedenartigsten Bedingungen seine procentische Zusammensetzung derart ändert, dass sie der Anlagerung eines Moleküls Wasser entspricht. Hierfür sprechen folgende Reactionen:

Einwirkung trockener Salzsäure. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Chloroformlösung der Base fiel ein orangefarbenes Salz aus, welches durch Abdunsten des Lösungsmittels, Trocknen bei ca.  $80^{\circ}$  und Stehenlassen über Aetzkali isolirt wurde. Es zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(C_{14}H_{14}N_2HCl)_2HCl$  Procente: Cl 20.1.

Ber. für  $(C_{14}H_{14}N_2H_2Cl)_2$  » » 25.1.

Gef. » » 21.3.

Die durch Zersetzen dieses Salzes mit kalter Sodalösung zurückgewonnene chlorfreie Base (Schmp. unendlich  $130-135^{\circ}$ ) zeigte nicht mehr die Zusammensetzung des »Benzylenimids«.

Analyse: Ber. für  $(C_7H_7N)_4H_2O$  Procente: C 76.7, H 6.8.

Ber. für  $(C_7H_7N)_4$  » » 80.0, » 6.7.

Gef. » » 77.2, » 6.8.

Einwirkung von Ameisensäure. »Benzylenimid« wurde mit überschüssiger concentrirter Ameisensäure 8—10 Stunden am Rückflusskühler gekocht, das Reactionsproduct durch Eingiessen in verdünnte Sodalösung gefällt, zur Entfernung unveränderter Base mit

kalter verdünnter Schwefelsäure, dann mit Sodalösung gewaschen. Das weisegraue Formiat schmilzt undeutlich bei 160°. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für  $(C_7H_6NCOH)_4H_2O$ .

Procente: C 69.8, H 5.3.

Gef. » » 70.6, » 5.9.

Moleculargewichtsbestimmung (Phenollösung)  $M = 510$ .

Ber. » = 550.

Die durch Verseifung der Formylverbindung regenerirte Base zeigte wieder die Zusammensetzung eines Wasseradditionsproducts.

Analyse: Ber. für  $(C_7H_7N)_4H_2O$ .

Procente: C 76.7, H 6.8.

Gef. » » 76.7, » 6.4.

Moleculargewichtsbestimmung (Phenollösung)  $M = 406$ .

Ber. » = 438.

Einwirkung von Eisessig. Die Acetylverbindung wurde in gleicher Weise dargestellt; dabei scheinen sich verschiedene Acetylierungsstufen zu bilden. Die Analyse von zwei verschiedenen Proben ergab:

Analyse: Ber. für  $(C_{14}H_{13}N_2COCH_3)_2H_2O$ .

Procente: C 72.9, H 6.5, N 10.7.

Gef. » » 73.0, » 6.4, » 10.3.

Analyse: Ber. für  $(C_7H_6NCOCH_3)_4H_2O$ .

Procente: C 71.0, H 6.6, N 9.2.

Gef. » » 71.6, » 6.4, » 9.4.

Auch hier erscheint die durch Verseifen der Acetylverbindung erhaltene Base als ein Wasseranlagerungsproduct der ursprünglichen Base.

Analyse: Ber. für  $(C_7H_7N)_4H_2O$ .

Procente: C 76.7, H 6.8.

Gef. » » 76.1, » 6.7.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Die Base wurde 2 Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht, das Reactionsproduct mit Aether gefällt, in Chloroform aufgenommen und mit Aether wieder ausgefällt.

Weisser Körper, Schmelzpunkt undeutlich 125°.

Analyse: Ber. für  $(C_{14}H_{13}N_2.COCH_3)_2H_4C_2O_2$ .

Procente: C 72.3, H 6.6, N 9.8.

Gef. » » 72.1, 72.0, » 6.4, 6.4, » 9.8.

Danach erscheint hier ein Molekül Essigsäure angelagert.

Dieser sich so leicht vollziehende Eintritt der Elemente des Wassers (vergl. später Einw. von *p*-Nitrobenzaldehyd u. s. w.) liess die Vermuthung einer doppelten oder mehrfachen Bindung im

Molekül des »Benzylenimids« entstehen. Und zwar vollzieht sich diese Wasseranlagerung, wie es scheint, besonders leicht bei Belastung der basischen Gruppen, denn der Versuch, direct Wasser anzulagern, gelang nur unvollkommen. Die Base wurde mit verdünnter Schwefelsäure ca. 6 Stunden im Einschlussrohr auf 150° erhitzt, die Lösung filtrirt und mit Soda übersättigt. Die Zusammensetzung der erhaltenen Base lag zwischen der des »Benzylenimids« und der des Wasseradditionsproductes.

Analyse: Ber. für  $(C_7H_7N)_4H_2O$  Procente: C 76.7, H 6.8.  
 Ber. für  $(C_7H_7N)_4$  » » 80.0, » 6.7.  
 Gef. » » 78.4, » 7.2.

Um über die Art der Bindung der Stickstoffatome Auskunft zu erhalten, haben wir die folgenden Versuche ausgeführt:

Wie die Farbenfabriken von Fr. Bayer & Co. in Elberfeld angeben<sup>1)</sup>, lässt sich »Benzylenimid« diazotiren. Wir haben diese Reaction näher untersucht und konnten feststellen, dass in schwefelsaurer Lösung auf jedes Atom Stickstoff 1 Mol. Nitrit verbraucht wird, und dass sich die entstandene Diazolösung in normaler Weise mit Phenolen kuppeln lässt. Um zu entscheiden, ob die Gesamtmenge des Nitrits zur Bildung von Diazogruppen oder zur Bildung eines Nitrosamins verbraucht war, wurde die Diazolösung durch Kochen zersetzt. Ein Theil des Reactionproductes war alkalilöslich, stickstoffhaltig und zeigte in charakteristischer Weise die Liebermann'sche Reaction. Nach der Analyse scheinen 2 Atome Stickstoff der Base durch Hydroxyl ersetzt zu sein, während die andern beiden nitrosirt worden sind und sich gleichzeitig Wasser angelagert hat.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{29}(NNO)_2(OH)_2(H_2O)$ .  
 Procente: N 11.3.  
 Gef. » » 10.1.

Der Mindergehalt an Stickstoff dürfte sich durch theilweise Zersetzung des Nitrosamins beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erklären.

Der alkaliunlösliche dunkelbraune Körper war unlöslich in allen Lösungsmitteln, schmolz nicht und zeigte ebenfalls die Liebermann'sche Reaction. Vielleicht ist derselbe ein Anhydrid des obigen Nitrosaminphenols.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{27}(NNO)_2O(H_2O)$ .  
 Procente: N 11.7.  
 Gef. » » 12.8.

Der durch Zersetzen der salzsauren Diazolösung der Base erhaltene Körper war in Alkali unlöslich und enthielt Stickstoff und Chlor. Wahrscheinlich hatte sich das Anhydrid des Nitrosaminphenols unter

<sup>1)</sup> Privatmittheilung.

theilweisem Ersatz der Amidgruppen durch Chlor<sup>1)</sup> oder gleichzeitiger Anlagerung von Salzsäure gebildet.

Wir haben den beim Kochen der Diazolösung frei werdenden Stickstoff auch direct bestimmt. Eine gewogene Menge »Benzylidenimid« wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit der genau berechneten Menge Nitrit versetzt und in einer Kohlensäureatmosphäre gekocht.

0.1862 g »Benzylidenimid« ergaben 0.0258 g N = 13.8 pCt.  
ber. für  $(C_7H_7N)_4 = (C_7H_7OH)_4 + (N_2)_4$  0.0496 g N = 26.6 »  
ber. für  $(C_7H_7N)_4 = (C_7H_7OH)_3(C_7H_7NNO)_2 + (N_2)_2$  0.0248 g N = 13.3 »

Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Nitrit wird auch der Stickstoff der Nitrosamingruppe abgespalten, wie folgende Bestimmung zeigt:

0.1060 g »Benzylidenimid« ergaben 0.0274 g N = 25.8 pCt.

Dabei scheinen aber tiefgreifende Zersetzungen stattzufinden.

Das Vorhandensein einer doppelten Bindung sowohl wie die Annahme zweier Imidgruppen wurden bestätigt durch die Zusammensetzung der Condensationsproducte von *p*-Nitrobenzaldehyd und »Benzylidenimid«. Eine Chloroformlösung des letzteren wurde mit überschüssigem *p*-Nitrobenzaldehyd versetzt und die Lösung längere Zeit in der Kälte stehen gelassen. Beim Versetzen mit Aether fällt ein undeutlich krystallinischer orangegelber Körper, welcher bei ca. 175° zu sintern beginnt. Die Analyse zeigt, dass in normaler Weise die beiden Amidgruppen mit je einem Molekül des Aldehyds und die beiden Imidgruppen mit einem dritten reagirt haben:

Analyse: Ber. für  $(C_{28}H_{22}N_4)(C_7H_5NO)_3$ .  
Procente: C 71.7, H 4.5.  
Gef. » » 71.5, » 5.0.

Bei längerem Kochen der Chloroformlösung des »Benzylidenimids« mit *p*-Nitrobenzaldehyd trat die oben erwähnte Benzylidencondensation ein und es wurde ausserdem 1 Mol. Wasser (entstanden durch Bildung der Benzylidenverbindung) angelagert. Orangegelber Körper ähnlich dem vorigen. Schmp. ca. 150°.

Analyse: Ber. für  $(C_{28}H_{22}N_4)(C_7H_5NO)_3H_2O$ .  
Procente: C 70.3, H 4.7.  
Gef. » » 70.1, 70.3, » 4.9, 4.8.

Beide Benzylidenverbindungen werden beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in den Aldehyd und Base gespalten. Die aus der letzten Benzylidenverbindung regenerirte Base zeigte in der That den Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser.

<sup>1)</sup> Die Salzsäure wird nicht bei der Diazotirung angelagert, denn die aus der Diazotirung erhaltenen Azofarbstoffe waren chlorfrei.

Analyse: Ber. für  $(C_8H_7N)_4H_2O$ .

Procente: C 76.7, H 6.8.

Gef. » » 77.1, » 6.6.

Die vorstehend mitgetheilten Thatsachen zusammenfassend, kann man Folgendes schliessen:

Das sogen. »Benzylimid« hat die Zusammensetzung  $C_{10}H_9N_4$ . Es enthält 2 Amido- und 2 Imidogruppen. Unter den verschiedensten Bedingungen lagert die Verbindung 1 Mol. Wasser an, wodurch das Vorhandensein einer doppelten (Stilben?) Bindung wahrscheinlich wird. Zwar ist die Anlagerung von Wasser bisher nur beim Diamidotolan und nicht beim Diamidostilben gelungen. Jedoch sind bisher Diamidostilbenderivate, die in der Amidogruppe noch weiter substituirt sind, diesbezüglich nicht untersucht worden. Andererseits erscheint das Vorliegen eines Tolanderivates deshalb unwahrscheinlich, weil wir durch Behandeln des Acetylproductes mit Phenylhydrazin kein Hydrazon eines in diesem Fall vorliegenden substituirt Desoxybenzoin erhielten. Wahrscheinlich stehen die basischen Gruppen in Meta-stellung, denn es gelang nicht, Phenanthrachinon oder Dioxyweinsäure zur Einwirkung zu bringen. — Die Base wird durch gewöhnliche Reductionsmittel nicht oder nur spurenweise in *p*-Toluidin übergeführt. Bei der Zinkstaubdestillation entsteht in beträchtlicher Menge Anilin<sup>1)</sup>.

#### 344. A. Philips: Ueber Chinoxalinaminocarbonsäure.

(Eingegangen am 8. Juli.)

Vor Kurzem habe ich gezeigt, dass die aus Chinolinsäure gewonnene Chinolinaminsäure sich durch Einwirkung von Natriumhypobromit leicht in die entsprechende Aminonicotinsäure überführen lässt.<sup>2)</sup> Es schien mir daher in Betreff der Allgemeinheit der Hofmann'schen Reaction von Interesse, dieselbe auch auf andere Ortho-Dicarbonensäuren mit stickstoffhaltigen Kernen auszudehnen. Ich habe daher die Chinoxalindicarbonsäure<sup>3)</sup> von Hinsberg und König der gleichen Behandlung unterworfen und in ihrem Verhalten eine völlige Analogie mit der Chinolinsäure beobachten können. Es bietet daher

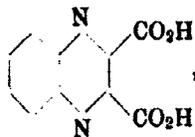
<sup>1)</sup> vergl. die Bildung von Anilin beim Erhitzen eines Gemenges von *o*-Diamidostilben und dem salzsauren Salz dieser Base (J. Thiele und O. Dimroth, diese Berichte 28, 1411).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 839.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 2185. Ich bin Herrn Hinsberg für freundliche Ueberlassung des Materials zu Dank verpflichtet.

die Hofmann'sche Reaction ein Mittel, um zu den bisher unbekannteren Aminoderivaten des Chinoxalins, welche die Aminogruppe in dem stickstoffhaltigen Kern enthalten, zu gelangen.

Die Chinoxalindicarbonsäure,



geht bei Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln leicht in ein Anhydrid über. Erhitzt man die Säure einige Zeit mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid auf 130°, so verwandelt sie sich in einen Brei hellbrauner Nadelchen, welche in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Aus Essigsäureanhydrid umkrystallisirt, stellt das Anhydrid centimeterlange, glänzende, hellbraune Nadeln dar, die bei 251° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_4N_2O_3$ .

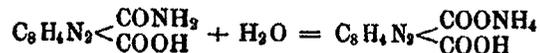
Procente: C 60.00, H 2.00, N 14.00.

Gef. » » 60.63, » 2.13, » 13.92.

Analog dem Chinolinsäureanhydrid verbindet sich das Anhydrid der Chinoxalindicarbonsäure leicht mit zwei Molekülen Ammoniak und geht dabei in das Ammoniumsalz der entsprechenden Aminsäure über.



Zur Darstellung dieses Ammoniumsalzes suspendirt man das fein gepulverte Anhydrid in Benzol und leitet längere Zeit trockenes Ammoniakgas ein, wobei sich das Anhydrid in eine weisse, flockige Masse verwandelt. Dieselbe wird auf porösem Thon getrocknet und bildet nach dem Umkrystallisiren aus warmem Wasser weisse Nadeln, die bei 225° unter Zersetzung schmelzen. Säuren fällen aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes die freie Aminsäure in Gestalt weisser Nadeln aus. Dieselben sind in kaltem Wasser fast unlöslich, werden aber beim Auflösen in heissem Wasser, analog der Chinolinaminsäure, unter Bildung des sauren Ammoniumsalzes der Chinoxalindicarbonsäure verseift.



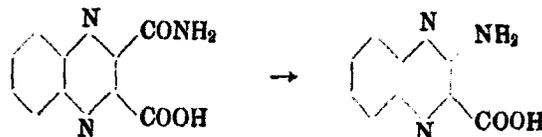
Zur Reinigung wurde daher die Substanz in Natriumcarbonat gelöst und durch Säure wieder ausgefällt. Sie bildet in reinem Zustande weisse Nadeln, welche bei 183° unter Zersetzung schmelzen, dann wieder fest werden, um sich bei 255° zum zweiten Male zu verflüssigen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_7N_3O_3$

Procente: C 55.30, H 3.23, N 19.35.

Gef. » » 55.55, » 3.03, » 19.19.

Die oben beschriebene Carbonaminsäure des Chinoxalins geht durch Behandlung mit Natriumhypobromit leicht in die Chinoxalin-ortho-aminocarbonsäure über.



Chinoxalin-ortho-aminocarbonsäure.

Löst man die erstere Säure in sehr verdünnter Natronlauge, fügt einen Ueberschuss von Natriumhypobromitlösung hinzu und erhitzt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, so schlägt die anfangs gelbe Farbe der Lösung in braun um. Leitet man nun in die erkaltete Lösung Schwefligsäuregas bis zum bleibenden Geruche ein, so fällt die Chinolinaminocarbonsäure in Gestalt gelber Nadelchen aus, die in kaltem wie in heissem Wasser sehr schwer löslich sind. Zur Reinigung werden dieselben in kohlensaurem Natron in der Wärme gelöst und durch Essigsäure wieder ausgefällt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_7N_3O_2$

Procente: C 57.15, H 3.70, N 22.22.

Gef. » » 57.27, » 3.70, » 22.39.

In reinem Zustande stellt die Chinoxalinaminocarbonsäure hellgelbe Nadelchen dar, welche bei  $210^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. In Säuren und in Basen löst sie sich in der Wärme leicht auf, indem sie mit beiden Salze bildet. Die Alkalisalze sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisiren daraus in gelb gefärbten Nadeln. Ueber die Constitution der Substanz kann kein Zweifel herrschen, da hier nur eine Möglichkeit denkbar ist.

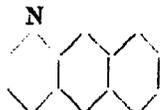
Erhitzt man die Säure kurze Zeit auf ihren Schmelzpunkt, so färbt sie sich dunkel, es tritt Gasentwicklung ein und es hinterbleibt ein braun gefärbtes, basisches Product, dessen Salze sich in starken Säuren mit dunkelrother Farbe und grüner Fluorescenz auflösen. Durch Zusatz von Wasser werden die Salze theilweise dissociirt und Ammoniak fällt die Base als hellbraune Masse aus. Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob in der Substanz das vermuthete Amino-chinoxalin vorliegt.

Genf. Universitätslaboratorium.

## 345. A. Philips: Ueber Anthrapyridin.

(Eingegangen am 8. Juli.)

In einer früheren Mittheilung habe ich die Bildung einer neuen Benzoylnicotinsäure beschrieben und gezeigt, dass dieselbe durch Entziehung von Wasser in ein Condensationsproduct übergeht, welchem auf Grund seiner Analogie mit dem Anthrachinon der Name Anthrapyridinchinon<sup>1)</sup> beigelegt wurde. Zugleich hat es sich erwiesen, dass die Benzoylpicolinsäure von Bernthsen und Mettegang, wie schon diese Autoren vermutheten, sich zu einem ähnlichen anthrachinonartigen Product condensiren lässt. Da es mir von Interesse schien, die Reactionen der genannten Körper weiter zu verfolgen, habe ich mich bemüht, deren Ausbeuten zu verbessern, leider aber mit nur geringem Erfolg. Die günstigste Ausbeute an  $\beta$ -Anthrapyridinchinon betrug 12 pCt. vom Gewicht der angewandten Säure, während das  $\alpha$ -Anthrapyridinchinon aus Benzoylpicolinsäure sich nur spurenweise bildet. Bei Anwendung anderer Condensationsmittel als conc. Schwefelsäure konnte die Bildung der beiden Chinone überhaupt nicht beobachtet werden. Trotz des geringen, mir zur Verfügung stehenden Materials schien es mir doch nicht uninteressant, die den beiden Anthrapyridinchinonen zu Grunde liegenden Basen zu isoliren. In der That gelang es, durch Reduction der Chinone zwei wohl charakterisirte, sauerstofffreie Basen zu erhalten, welche eine anthracenähnliche Constitution besitzen und demnach mit dem Namen »Anthrapyridine« zu bezeichnen sind.

 $\alpha$ -Anthrapyridin. $\beta$ -Anthrapyridin.

$\beta$ -Anthrapyridin. Diese Base hatte ich schon früher aus dem entsprechenden Chinon durch Destillation über erhitzten Zinkstaub erhalten. Besser jedoch gelingt die Reduction durch Erwärmen mit Zinkstaub und verdünntem, wässrigem Ammoniak. Das  $\beta$ -Anthrapyridinchinon löst sich hierbei mit dunkelrother Farbe auf, welche bei weiterem Erwärmen in Braunroth übergeht und nach einigen Stunden fast ganz verschwindet. Nach dem Filtriren wird sowohl die wässrige Lösung wie auch der Niederschlag mit Chloroform extrahirt, welches beim Verdampfen die Base als braune Masse zurück-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1923. In Folge eines Versehens wurden dort die Krystallformen der sublimirten Anthrapyridinchinone verwechselt, was ich hier berichtigen möchte. Das  $\beta$ -Anthrapyridinchinon sublimirt in platten Nadeln, während das  $\alpha$ -Chinon beim vorsichtigen Sublimiren in langen Nadeln erhalten wird.

lässt. Zur Reinigung wird dieselbe in wenig Salzsäure gelöst und durch Ammoniak wieder ausgefällt. Sie bildet so schwach röthlich gefärbte Flocken vom Schmp.  $166^{\circ}$ , welche die für das  $\beta$ -Anthrapyridin charakteristische Reaction nicht mehr zeigen. Zur Analyse wurde die in Wasser unlösliche Platindoppelverbindung mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Base aus der Lösung des Chlorhydrates durch Ammoniak in Freiheit gesetzt.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9N$ .

Procente: C 87.15, H 5.08.

Gef. » » 87.18, » 5.22.

Das  $\beta$ -Anthrapyridin zeigt nur sehr geringe Krystallisationsfähigkeit und scheidet sich aus seinen Lösungen meist in Form schwach röthlich gefärbter Flocken aus. Beim Sublimiren erhält man es in gelblichen Blättchen von perlmutterartigem Glanz, wobei jedoch der grösste Theil verkohlt. In Wasser ist die Base in geringer Menge, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und anderen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Lösungen zeigen eine mehr oder weniger starke blaue bis blaugrüne Fluorescenz. Das  $\beta$ -Anthrapyridin besitzt ausgesprochen basischen Charakter und bildet mit Säuren gelb gefärbte Salze, welche sich in Wasser mit grüngelber Farbe und prächtig grüner Fluorescenz lösen. Das Chlorhydrat krystallisirt in gelben, in Wasser sehr leicht löslichen Nadelchen. Platinchlorid fällt aus der Lösung eine in mikroskopischen Prismen krystallisirende Verbindung.

Analyse: Ber. für  $(C_{13}H_9NHCl)_2PtCl_4$

Procente: Pt 25.39.

Gef. » » 25.47.

Das  $\alpha$ -Anthrapyridin wurde auf ähnliche Weise erhalten wie sein soeben beschriebenes Isomere. Beim Erwärmen des  $\alpha$ -Anthrapyridinchinons mit Zinkstaub und wässrigem Ammoniak bildet sich eine blaue Lösung, welche bei weiterem Erwärmen in Violet übergeht und nach kurzer Zeit fast ganz entfärbt wird. Aus der Lösung ihres Chlorhydrates fällt die Base auf Zusatz von Ammoniak als schwach röthliche, flockige Masse aus, welche die dem  $\alpha$ -Anthrapyridin charakteristische Reaction nicht mehr zeigt. Der Schmelzpunkt liegt bei  $275^{\circ}$ , die beiden Basen weisen daher ungefähr dieselben Schmelzpunktsunterschiede auf, wie die zugehörigen Chinone. Das  $\alpha$ -Anthrapyridin ist in Wasser fast unlöslich und in den anderen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als die oben besprochene  $\beta$ -Verbindung. Beim Sublimiren erhält man die Base in röthlichgelben Nadeln, wobei das meiste verkohlt. In Säuren löst sie sich mit röthlicher oder schwach gelber Farbe auf, die Lösungen zeigen nur geringe Fluorescenz. Platinchlorid fällt aus der Lösung des Chlorhydrates eine gelbe, in Wasser unlösliche, krystallinische Verbindung. Wegen der

geringen Ausbeute und der Verluste, welche die Reinigung der Substanz mit sich bringt, musste auf eine Analyse derselben verzichtet werden, doch ist auf Grund der vollkommenen Analogie mit der vorher beschriebenen  $\beta$ -Verbindung kein Zweifel, dass in der aus dem  $\alpha$ -Chinon erhaltenen Base das  $\alpha$ -Anthrapyridin vorliegt.

Die Anthrapyridine verdienen ein gewisses Interesse, da sie sich einer Anzahl hochmolecularer Basen anreihen, welche sämmtlich mit einander isomer sind. Die beiden Anthrapyridine sind mit dem Acridin, dem Phenanthridin und den beiden Naphtochinolinen isomer und besitzen mit diesen Verbindungen in manchen Stücken analoge Eigenschaften. Besonders charakteristisch für diese Basen von der Zusammensetzung  $C_{13}H_9N$  ist die mehr oder weniger starke Fluorescenz, welche dieselben sowohl im freien Zustande gelöst, wie auch in den verdünnten Lösungen ihrer Salze aufweisen.

Genf. Universitätslaboratorium.

#### 346. O. Wallach und F. Neumann:

##### Ueber einige Verbindungen der Carvacrol- und Thymol-Reihe.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.)

(Eingegangen am 15. Juli.)

An anderer Stelle ist mitgetheilt worden, dass Carvoxim sich durch conc. Schwefelsäure in Amidothymol<sup>1)</sup>, durch Alkali in Carvacrylam<sup>2)</sup> verwandeln lässt. Als es sich darum handelte, diese Verbindungen sicher zu identificiren, zeigten sich in der Literatur hinsichtlich der Angaben über die Eigenschaften Lücken und Differenzen und das hat uns zu den nachfolgenden Versuchen veranlasst.

Ueber einige Derivate des Carvacrylamins haben wir schon früher berichtet<sup>3)</sup>. Wir haben jetzt gefunden, dass diese Base sich nicht nur aus Carvoxim, sondern auch aus Isocarvoxim bildet, wenn man dieses mit Kali auf 230—240° erhitzt. Das Isocarvoxim haben wir durch Bromwasserstoff-Abspaltung aus Hydrobromcarvoxim dargestellt. Hinsichtlich der Eigenschaften dieser Verbindung liegen nun auch verschiedene Angaben vor. H. Goldschmidt<sup>4)</sup> giebt den Schmelzpunkt des Hydrobromcarvoxims zu 116° an, während v. Baeyer<sup>4)</sup> ihn bei 136° fand. v. Baeyer glaubt die Differenz daraus erklären zu sollen, dass Goldschmidt bei seinen Bestimmungen zu langsam erwärmte. Wir haben das für unsere Versuche nöthige Hydrobromcarvoxim durch Vermischen von Eisessig-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 372.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 279, 374.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 2073.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 816.

lösungen von Carvoxim und Bromwasserstoffsäure unter Eiskühlung und bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in eine durch eine Kältemischung abgekühlte Lösung von Carvoxim in Methylalkohol und nachheriges Ausfällen des Präparats durch Wasser dargestellt. Das ganz reine, aus Methylalkohol in guten Krystallen erhältliche Hydrobromcarvoxim schmolz immer scharf bei  $116^{\circ}$ , auch wenn schnell bis zum Schmelzpunkt erhitzt wurde. Man muss also wohl annehmen, dass je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Hydrobromcarvoxime entstehen können. Wir haben den Gegenstand nicht weiter verfolgt, sondern uns einem Vergleich der Amidverbindungen des Carvacrols und des Thymols zugewandt.

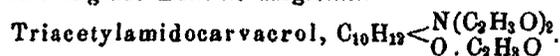
#### Amidocarvacrol.

Das Amidocarvacrol wurde durch Reduction von Nitrosocarvacrol gewonnen und letzteres durch Vermischen einer conc. Auflösung von 1 Mol. Natriumäthylat in Alkohol, 1 Mol. Carvacrol und 1 Mol. Amylnitrit dargestellt. Aus der in flache Schalen gegossenen Flüssigkeit scheidet sich im Exsiccator nach einiger Zeit Nitrosocarvacrolnatrium in rothen Kryställchen aus, die abfiltrirt, mit Aether nachgewaschen und in Wasser gelöst wurden. Aus der Lösung scheidet Essigsäure das Nitrosocarvacrol aus. Das schwach gelblich gefärbte Präparat wurde aus Methylalkohol umkrystallisirt und schmolz bei  $153^{\circ}$ , was mit den vorliegenden Angaben übereinstimmt<sup>1)</sup>.

Die Nitrosoverbindung wurde weiter mit Zinn und Salzsäure reducirt. Es bildet sich dabei ein schwer lösliches Zinndoppelsalz des Amidocarvacrols, das in wässriger Lösung durch Schwefelwasserstoff entzint wurde.

Aus den eingeeengten Lösungen des salzsauren Amidocarvacrols schied sich dieses in dicken, bei  $214-215^{\circ}$  schmelzenden Prismen aus.

Das freie Amidocarvacrol wurde durch vorsichtiges Neutralisiren einer wässrigen Lösung des Chlorhydrats durch Ammoniak dargestellt. Die freie Base oxydirt sich in feuchtem Zustand sehr schnell und muss daher sofort abfiltrirt und getrocknet werden. Durch Krystallisation aus heissem Methylalkohol konnte sie in farblosen, bei  $134^{\circ}$  glatt schmelzenden Krystallen erhalten werden. Mazzara<sup>2)</sup> giebt dagegen den Schmelzpunkt des Amidocarvacrols zu  $304^{\circ}$  an. Bei der Oxydation lieferte die Base bei  $45-46^{\circ}$  schmelzendes Thymochinon. Zur besseren Charakteristik der Amidverbindung wurden noch folgende Derivate dargestellt:



Das gut krystallisirte Chlorhydrat der Base wurde mit gepulvertem geschmolzenen Natriumacetat und Essigsäureanhydrid eine Zeit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 383.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 12, 383.

lang an aufsteigendem Kühler erhitzt und das Reactionsproduct nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Es schied sich ein Oel aus, das nach dem Waschen mit Soda fest wurde. Das aus heissem Petroläther umkrystallisirte Product schmolz bei 75.5°.

Analyse: Ber. Procente: C 65.98, H 7.21.  
Gef. » » 65.89, » 7.33.

Monoacetylamidocarvacrol,  $C_{10}H_{12} \begin{matrix} \text{NH} \cdot C_2H_5O \\ \text{OH} \end{matrix}$ .

Wird die oben beschriebene Triacetylverbindung mit genau zwei Mol. Natriumhydroxyd in wässriger Lösung 20 Minuten gekocht, so scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 176—177° schmolz.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}ON \cdot C_2H_5O$ .  
Procente: C 69.57, H 8.21.  
Gef. » » 69.30, » 8.31.

Da die Verbindung in Natronlauge löslich ist und durch Säuren wieder gefällt wurde, war zu schliessen, dass die Acetylgruppe am Stickstoff steht. Zum weiteren Belege dafür wurde in bekannter Weise die Natriumverbindung des Acetylproducts methylirt.

Der Methyläther,  $C_{10}H_{12} \begin{matrix} \text{NH} \cdot C_2H_5O \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ , wurde dabei in feinen, in Wasser und Alkohol löslichen, bei 140° schmelzenden Nadelchen erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}N(C_2H_5O)OCH_3$ .  
Procente: C 70.59, H 8.60.  
Gef. » » 70.32, 70.46, » 8.84, 8.72.

Beim Kochen mit Salzsäure verliert die Monoacetylverbindung die Acetylgruppe und man erhält das in Nadeln krystallisirende Chlorhydrat des Amidocarvacrolmethyläthers,  $C_{10}H_{12}NH_2 \cdot OCH_3 \cdot HCl$ .

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{17}ON \cdot HCl$ .  
Procente: C 61.25, H 8.35, Cl 16.47.  
Gef. » » 61.12, » 8.22, » 16.12.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 229°. Aus seiner wässrigen Lösung kann man durch Zusatz von Schwefelsäure das schwer lösliche Sulfat fällen. Diese Salze sind sehr oxydabel und geben mit Eisenchlorid in Lösung versetzt prachttvolle Blaufärbung. Beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhält man aus den Salzen leicht den

Biacetylamidoäther,  $C_{10}H_{12} \begin{matrix} N(C_2H_5O)_2 \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ ,

in Form feiner, bei 104° schmelzender Nadelchen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}N(C_2H_5O)_2 \cdot OCH_3$ .  
Procente: C 68.44, H 7.98.  
Gef. » » 68.35, 68.36, » 8.30, 8.31.

## Derivate des Amidothymols.

Zur Darstellung der Präparate wurde Nitrosothymol zum Ausgangspunkt genommen. Dasselbe wurde analog wie das Nitrosocarvacrol dargestellt und in gelben, bei  $162-164^{\circ}$  schmelzenden Nadeln erhalten<sup>1)</sup>.

Das durch Redaction des Nitrosothymols gewonnene Amidothymolchlorhydrat schmolz bei  $255^{\circ}$  und begann bei  $240^{\circ}$  sich etwas zu bräunen. Das daraus dargestellte freie Amidothymol bildete nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei  $173^{\circ}$  schmelzende, rein weisse Blättchen und glich in allen Eigenschaften vollkommen dem aus Carvoxim dargestellten Präparat<sup>2)</sup>.

Auch beim Kochen des Amidothymolchlorhydrats mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht eine Triacetylverbindung, welche aus Alkohol in Blättchen vom Schmp.  $91^{\circ}$  erhalten wurde. Auch dieses Präparat zeigte die gleichen Eigenschaften, sei es dass als Ausgangsmaterial Nitrosothymol oder sei es dass Carvoxim gewählt wurde. Darüber dass das Umwandlungsproduct des Carvoxims Amidothymol und nicht etwa Amidocarvacrol ist, kann demnach kein Zweifel mehr obwalten. Von den nachstehenden Analysen bezieht sich die erste auf ein aus Carvoxim gewonnenes Präparat die anderen auf Producte aus Nitrosothymol.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}N(C_2H_3O)_2 \cdot O \cdot (C_2H_3O)$ .

Procente: C 65.98. H 7.21.

Gef. » » 65.52, 65.80, 65.79. » 7.02, 7.05, 7.40.

Die Verseifung des Triacetylamidothymols mit conc. Salzsäure führte zu einem Monoacetyl-Amidothymol,  $C_{10}H_{12}NH \cdot (C_2H_3O)OH$ , vom Schmp.  $174.5^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}ON \cdot C_2H_3O$ .

Procente: C 69.57, H 8.21, N 6.76.

Gef. » » 69.42, » 8.49, » 6.78.

Durch Methylierung der letzteren Verbindung wurde der Aether,  $C_{10}H_{12}NH \cdot C_2H_3O \cdot OCH_3$ , dargestellt. Die Reaction ging viel langsamer und unvollständiger von statten als bei der analogen Carvacrolverbindung. Das durch Waschen mit Alkali von der Muttersubstanz befreite Präparat schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Alkohol bei  $139^{\circ}$ .

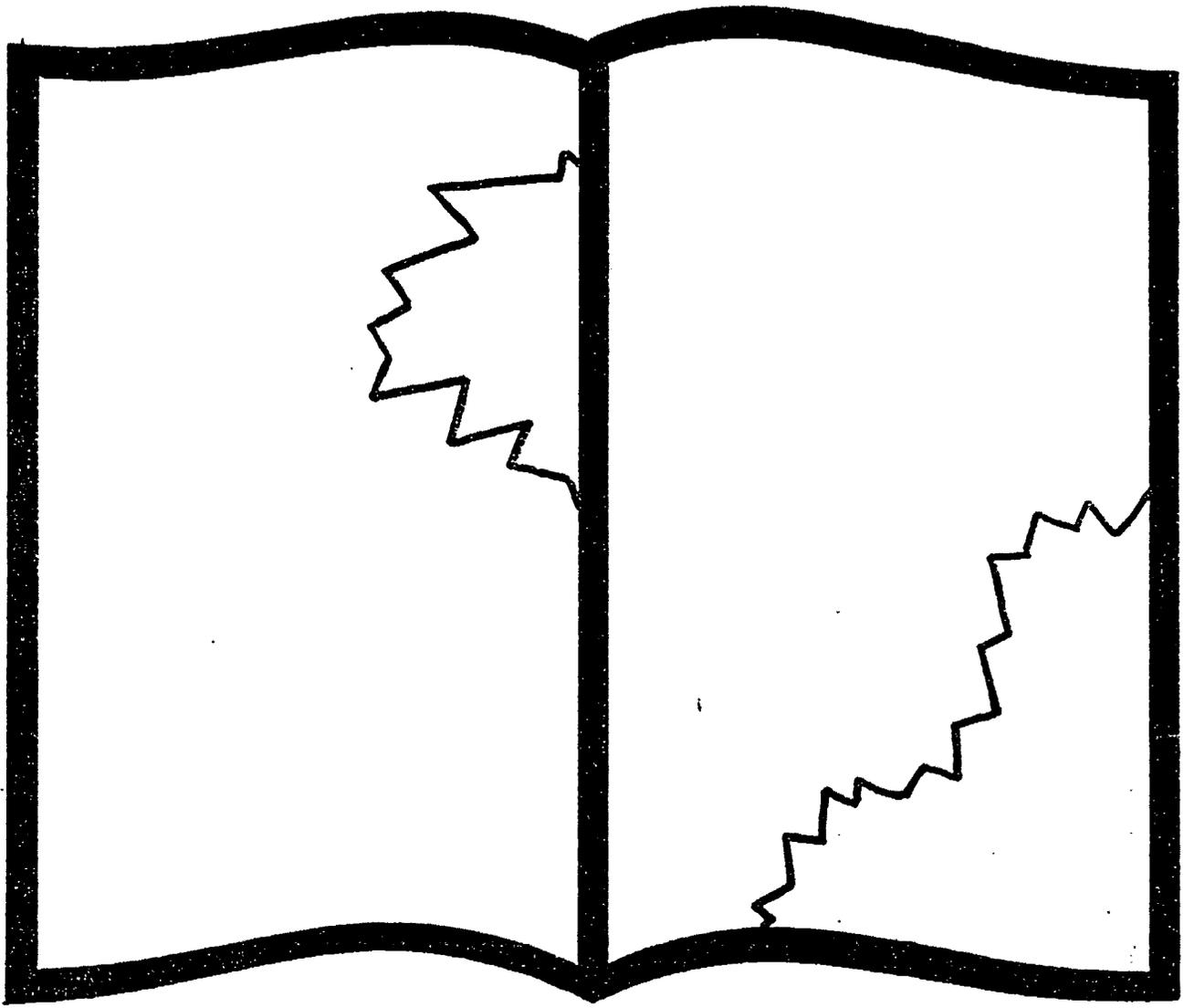
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}NHC_2H_3O \cdot O \cdot CH_3$ .

Procente: C 70.59, H 8.60.

Gef. » » 70.32, 70.46, » 8.84, 8.72.

Durch Kochen mit Salzsäure wurde aus der eben erwähnten Verbindung die Acetylgruppe entfernt. Auch in diesem Fall bedurfte es zur Erreichung des Zwecks viel längerer Zeit als bei der isomeren Carvacrolverbindung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 171; 17, 2061. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 279, 370.



Das erhaltene Chlorhydrat,  $C_{10}H_{13} \begin{matrix} NH_2 \\ < \\ OCH_3 \end{matrix} \cdot HCl$ , bildet centimeter lange, bei  $250^\circ$  unter Zersetzung schmelzende Nadeln, deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid blau gefärbt wird.

Nachstehend sind die für die correspondirenden, eben besprochenen Verbindungen der Carvacrol- und Thymolreihe gefundenen Schmelzpunkte neben einander gestellt.

	Carvacrol	Thymol
Nitroso- $C_{10}H_{13} \begin{matrix} OH \\ < \\ NO \end{matrix}$ . . . . .	153°	162—164°
Amido- $C_{10}H_{13} \begin{matrix} OH \\ < \\ NH_2 \end{matrix}$ . . . . .	134°	173—174°
Amidochlorhydrat . . . . .	214—215°	255°
Triacetylamido- $C_{10}H_{13} \begin{matrix} O \cdot C_2H_5O \\ < \\ N \cdot (C_2H_5O)_2 \end{matrix}$ . . . . .	75—76°	91°
Monoacetylamido- $C_{10}H_{13} \begin{matrix} OH \\ < \\ NH \cdot C_2H_5O \end{matrix}$ . . . . .	176—177°	174—175°
Monoacetylamidoäther, $C_{10}H_{13} \begin{matrix} OCH_3 \\ < \\ NH \cdot C_2H_5O \end{matrix}$ . . . . .	140°	139°
Monoacetylamidochlorhydrat . . . . .	229°	250°

Wir haben endlich noch einige gebromte Derivate des Carvacrols hergestellt. Ursprünglich in der bis jetzt nicht realisirten Hoffnung, auf synthetischem Wege zu denselben Verbindungen gelangen zu können, die der Eine von uns in Gemeinschaft mit Conroy durch Umformungen des Thujontribromids bereitete<sup>1)</sup>.

#### Krystallisirtes Monobromcarvacrol.

Bisher ist nur ein flüssiges Monobromcarvacrol bekannt, welches von Mazzara<sup>2)</sup> aus Bromcymidin erhalten wurde. Ein krystallisirtes Präparat erhielten wir auf folgende Weise.

20 g Carvacrol wurden in 20 g Eisessig gelöst und bei einer Temperatur, die zwischen  $15-20^\circ$  gehalten wurde, liess man in die Flüssigkeit allmählich 21 g Brom eintropfen. Nach einiger Zeit wurde das Product in Eiswasser gegossen und das sich ausscheidende, gelblich gefärbte Oel nach mehrfachem Auswaschen mit Wasser mit Aether aufgenommen. Die mit Calciumchlorid getrocknete ätherische Lösung wurde dann nach Abdunsten des Aethers unter vermindertem Druck destillirt. Bei 12 mm ging zunächst ein geringer Vorlauf und dann die Hauptmenge der Substanz bei  $162-163^\circ$  über. Diese Fraction schied bald Krystalle aus, deren Menge beim Einstellen des Gefässes in eine Kältemischung zunahm. Man konnte dann die anhaftenden öligen Antheile durch Absaugen auf einer porösen Platte

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 110.

<sup>2)</sup> Gazz. Chim. 16, 194.

leicht entfernen und durch Krystallisation aus Ligroin das Präparat schliesslich in schönen bei 46° schmelzenden Krystallen erhalten.

Ber. für  $C_{10}H_{12}BrOH$ .

Procente: C 52.40, H 5.67, N 34.95.  
Gef. » » 51.66, » 5.76, » 35.55.

Die Acetylverbindung und der Methyläther des krystallisirten Bromcarvacrols konnten nicht zum Erstarren gebracht werden. Letzterer wurde durch Erwärmen des Phenols mit der äquivalenten Menge Natriumethylat und Jodmethyl als eine bei 15 mm zwischen 147—150° siedende Flüssigkeit erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}BrOCH_3$ .

Procente: C 54.30, H 6.17, N 32.92.  
Gef. » » 53.62, » 6.24, » 33.65.

### 347. G. C. Clayton: Ueber eine Synthese von Dihydroglyoxalinen.

(Eingeg. am 9. Juli.)

Gelegentlich der Versuche, die auf Veranlassung von Hrn. Prof. F. Krafft durch Percy Kay zur Ausarbeitung von zwei allgemeiner anwendbaren Verfahren zur Darstellung diacidylirter Amine<sup>1)</sup> durchgeführt worden sind, konnten auch einige einfach acidylirte Substanzen, wie Allylbenzamid,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ , näher studirt werden. Von letzterem gelangt man durch Umlagerung vermittelt Schwefelsäure zu einem Oxazolin. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Ringschliessung erfolgt, legte den Gedanken nahe,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2848 und 2853. Die Resultate Kay's, welcher das Diacetanilid,  $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5O)_2$ , Schmp. 37—37.5°, bereits Februar 1893 in Händen gehabt und bald darauf auch in seiner Dissertation beschrieben hatte, sind hernach von mehreren Seiten in allen Details bestätigt worden. Für zwei andere der von ihm gewonnenen Körper, das Diacetorthotoluid und Diacetparatoluid, die damals zu Beginn der warmen Jahreszeit dargestellt wurden und, obwohl analysenrein, hartnäckig Ueberschmelzung zeigten, begnügte sich Kay zunächst mit der einfachen Siedepunktsangabe. Deshalb hat Hr. F. Zeiser inzwischen die letztgenannten Präparate nochmals untersucht und gefunden, dass das Diacetorthotoluid,  $C_7H_7 \cdot N(C_2H_5O)_2$ , gut krystallisirt und bei 18° schmilzt, während das isomere Diacetparatoluid sich erst bei 48° verflüssigt. Damit reihen sich diese beiden Substanzen zwischen das Diacetanilid von Kay und das Diacetmetaxyloid,  $C_8H_9 \cdot N(C_2H_5O)_2$ , Schmp. 60°, von O. Wallach (Ann. d. Chem. 258, 331), das einer der älteren Repräsentanten dieser so lange übersehenen Körperklasse

mit acidylirten Allylaminen weitere Versuche in ähnlicher Richtung auszuführen.

Beim Erhitzen des Allylbenzamids oder Allylacetamids mit den Chlorhydraten aromatischer Amine erhält man in der That Dihydroglyoxaline. Dargestellt und untersucht wurden so  $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyl-*n*-phenyldihydroglyoxalin,  $C_{11}H_{11}N_2$ ,  $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyl-*n*-paratolyldihydroglyoxalin,  $C_{19}H_{19}N_2$ , und  $\alpha$ -Methyl- $\mu$ -*n*-diphenyldihydroglyoxalin,  $C_{16}H_{16}N_2$ . Dieselben Basen entstehen auch, wenn man Allylaminchlorhydrat mit Acetanilid, Paraacetoluid oder Benzanilid erhitzt. Da die zuletzt genannten Ausgangsmaterialien bei der Synthese in ihrer ersten Ausführung als Spaltungstücke nebenher auftreten, hängt auch im zweiten Falle die Ausbeute von den Bedingungen der Reaction, z. B. der mehr oder weniger raschen und vollständigen Entfernung des gebildeten Wassers ab und ist hierdurch eine begrenzte.

Allylacetamid,  $CH_2 : CH . CH_2 . NH . CO . CH_3$ .

Man erhitzt je 150 g Senföl und 90 g Essigsäure am Rückflusskühler im Oelbad etwa anderthalb Tage auf  $120^\circ$ , wobei man den Druck im Apparat durch vorgelegtes Quecksilber erhöht. Nachdem die Kohlenoxysulfidentwicklung beendet ist, resultirt ein braunes Oel, das nach wiederholter Rectification unter 13 mm bei  $109 - 112^\circ$  siedet. Unter gewöhnlichem Druck kocht das schwach riechende farblose Allylacetamid unzersetzt bei  $215^\circ$ . Das specifische Gewicht ist  $D_0 = 0.9724$ ;  $D_{15} = 0.9608$ .

Analyse: Ber. für  $C_5H_9NO$

Procente: C 60.60, H 9.09, N 14.14.

Gef. " " 60.28, " 9.74, " 13.82.

In benzolischer Lösung vereinigt sich das Allylacetamid mit Chlorwasserstoff zu hygroskopischen Krystallen von Allylacetamidchlorhydrat,  $C_5H_9NHC OCH_3 . HCl$ ; gef. und ber. 26.2 pCt. Chlor.

Das Allylformamid,  $CH_2 : CH . CH_2 . NH . COH$ , entsteht, wenn man je 150 g Senföl und 66 g Ameisensäure ganz in der oben angegebenen Weise einen bis zwei Tage im offenen Gefässe unter Rückfluss erwärmt. Das wiederholt unter vermindertem Druck rectificirte Oel siedet unter 15 mm bei  $109^\circ$ . Sein specifisches Gewicht war  $D_0 = 1.0078$ .

Analyse: Ber. für  $C_4H_7NO$

Procente: C 56.48, H 8.23, N 16.47.

Gef. " " 56.00, " 8.37, " 16.50.

Zu Condensationen zeigte sich jedoch dies Formamid weit weniger geeignet als Allylacetamid und Allylbenzamid.

$\alpha$ - $\mu$ -Dimethyl-*n*-phenyldihydroglyoxalin,  $C_{11}H_{14}N_2$ .

Man erhitzt 30 Th. Allylacetamid mit 39 Th. Anilinchlorhydrat während 10 Stunden in einem Destillationskolben im Oelbad  $180^\circ$ ,

wobei unter langsamem Abdestilliren von Wasser eine partielle Condensation erfolgt:



Nach Beendigung der Reaction behandelt man das Product mit sehr verdünnter wässriger Salzsäure, welche das Hydroglyoxalin auflöst, während nebenher stets entstehendes Acetanilid fast vollständig ausfällt. Den Rest des letzteren entfernt man mit Aether, macht hierauf alkalisch, wobei der Geruch nach Allylamin auftritt, und schüttelt sodann das freie Hydroglyoxalin mit Aether aus. Man erhält so ca. 26 Th.  $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyl-*n*-phenyldihydroglyoxalin,  $C_{11}H_{14}N_2$ , als chinolinähnlich, jedoch zugleich angenehm ätherisch riechendes, farbloses Oel, das unter 12 mm bei 133–134° siedet. Das specifische Gewicht der flüssigen Base ist  $D_0 = 1.0564$ ;  $D_{15} = 1.0433$ .

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{14}N_2$

Procente: C 75.86, H 8.05, N 16.09.

Gef. » » 76.10, » 8.62, » 16.11.

Das Chlorhydrat krystallisirt beim Eindunsten seiner wässrigen Lösung unter vermindertem Druck, ist aber sehr hygroskopisch. Das schöne Platindoppelsalz gab 25.9 pCt. Platin, während sich für  $PtCl_4 \cdot 2C_{11}H_{14}N_2 \cdot HCl$  25.7 pCt. Platin berechnen.

$\alpha$ - $\mu$ -Dimethyl-*n*-Paratolyldihydroglyoxalin,  $C_{12}H_{16}N_2$ .

Allylacetamid (6 Th.) und Paratoluidinchlorhydrat wurden 6 Stunden auf 180° erhitzt. Das zähe Oel wurde ganz wie im obigen Falle behandelt; es enthielt *p*-Acettoluid (Schmp. 147°, Sdp. 306°) und ausserdem eine ölförmige Base, die nach wiederholter Rectification unter 12 mm bei 145° siedete. Die Analyse zeigte, dass ein  $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyl-*n*-Paratolyldihydroglyoxalin,  $C_{12}H_{16}N_2$ , vorlag.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}N_2$

Procente: C 76.5, H 8.6, N 14.9.

Gef. » » 76.89, » 9.0, » 14.5.

$\alpha$ -Methyl- $\mu$ -*n*-diphenyldihydroglyoxalin,  $C_{18}H_{16}N_2$ .

Allylbenzamid (10 Th.) und Anilinchlorhydrat (8 Th.) werden in einem Destillirkolben während 10 Stunden auf 210° (Oelbadtemperatur) erhitzt, die Reaktionsmasse in Alkohol gelöst und durch Zusatz von verdünnter Salzsäure das nebenher entstandene Benzanilid ausgefällt. Mit Natronlauge setzt man aus dem salzsauren Filtrat das Dihydroglyoxalin in Freiheit, nimmt es in Aether auf und fractionirt unter 12 mm das bei 190–200° siedende Oel heraus. Dasselbe wird in einen kühlen Raum gestellt und womöglich ein Krystallfragment von einer früheren Darstellung hineingelegt, worauf es nach einigen Tagen fast vollständig krystallinisch erstarrt ist und unter langsam gesteigertem Druck zwischen Fließpapier ausgepresst werden

kann. Das so gereinigte Methylphenyldihydroglyoxalin schmilzt bei 65° und siedet unter 12 mm bei 192°.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{16}N_2$

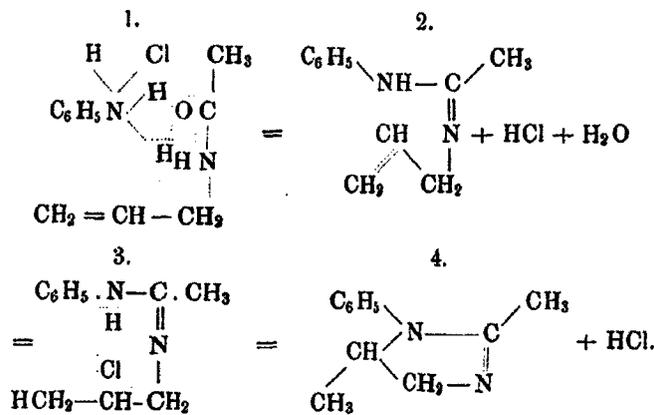
Procente: C 81.85, H 6.78, N 11.86.

Gef. » » 80.90, » 7.02, » 11.86.

Auch dieses Dihydroglyoxalin löst sich in Salzsäure sehr leicht auf und giebt in dieser Lösung mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag. Die zur Controle der Zusammensetzung ausgeführte Platinbestimmung gab 22.23 pCt. Platin, während sich 22.35 pCt. für  $PtCl_4 \cdot 2 C_{16}H_{16}N_2 \cdot HCl$  berechnen.

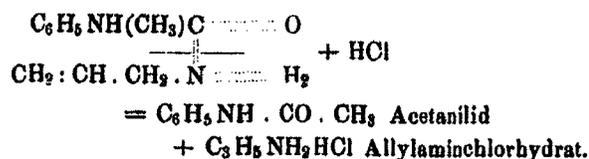
#### Mechanismus der Dihydroglyoxalinbildung.

Man kann die Reaction zwischen Allylacetamid und Anilinchlorhydrat leicht durch die in ähnlichen Fällen bereits gemachte Annahme deuten, dass in der Wärme und in einer gewissen Phase der Reaction der Chlorwasserstoff sich mit der Allylgruppe zu einem Additionsproduct nach Art des Körpers  $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  verbindet. Für die Ringschliessung selbst lässt sich unter dieser Voraussetzung wohl noch am einfachsten etwa das nachfolgende Reactionschema aufstellen:



Dieses Schema erklärt nicht ohne Weiteres die Bildung des Acetanilids, das, wie oben dargelegt worden ist, immer als Nebenproduct erscheint. Man sieht aber sehr leicht, wie bei der hohen Reactionstemperatur Wasser und Salzsäure spaltend auf einen Theil des zunächst aus Allylacetamid und Anilin gebildeten Condensationsproducte, in welchem die vollendete Ringschliessung zu Dihydroglyoxalin noch nicht stattgefunden hat, einwirken können: dabei muss unter Zerreissung des Moleküls an Stelle der Doppelbindung Spaltung unter Bildung von Acetanilid und Allylamin erfolgen.

Man hat:



Ist die vorstehende Auffassung des Reactionsmechanismus und die Formulierung der entstandenen Dihydroglyoxaline zutreffend, dann muss man gleichfalls zu den letzteren gelangen, wenn man Acetanilid und Allylaminchlorhydrat auf eine höhere Temperatur gemeinschaftlich erhitzt. Die nachstehenden Versuche haben diese Erwartung vollkommen bestätigt.

$\alpha$ - $\mu$ -Dimethyl- $n$ -phenyldihydroglyoxalin erhält man auch, wenn man 5 Th. gut getrocknetes Allylaminchlorhydrat mit 7.2 Th. Acetanilid während acht Stunden auf 220° erhitzt. Neben unverändertem Acetanilid und Allylamin enthalten die Röhren das Salz einer ölförmigen Base, die nach der Rectification unter 14 mm bei ca. 135° siedete, das specifische Gewicht  $D_0 = 1.059$  hatte und die übrigen Eigenschaften des früher beschriebenen Präparats besass. Gef. 16.18 pCt. N, ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2$  16.09 pCt. N.

$\alpha$ - $\mu$ -Dimethyl- $n$ -paratolyldihydroglyoxalin entsteht gleichfalls aus 7 Th. Allylaminchlorhydrat und 11.2 Th. Acetparatoluid durch achtstündiges Erhitzen auf 220°. Die Base siedete unter 13 mm bei ca. 146° und war von dem oben beschriebenen Präparat nicht zu unterscheiden. Gef. 14.99 pCt. N, ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2$  14.89 pCt. N.

$\alpha$ -Methyl- $\mu$ - $n$ -diphenyldihydroglyoxalin entsteht aus 8 Th. Allylaminchlorhydrat und 14 Th. Benzanilid, wenn man dieselben 1 bis 2 Stunden in einem Destillirkolben, der in ein Bad von Wood'scher Legirung eintaucht, auf 240—250° erhitzt, bis die Wasserbildung aufhört. Die Base konnte wie vorher mit dem Schmelzpunkt 65° ohne besondere Mühe isolirt werden. Gef. 11.72 pCt. N, ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$  11.86 pCt. N.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

348. F. Zeiser: Ueber einige schwefel-, selen- und tellurhaltige Ditolylverbindungen.

(Eingegangen am 9. Juli.)

In einer Mittheilung über Diphenyltellurid,  $(C_6H_5)_2Te$ , haben F. Krafft und R. E. Lyons<sup>1)</sup> gezeigt, dass es ein Leichtes ist, in Quecksilberverbindungen das Metall direct durch Schwefel, Selen oder Tellur zu ersetzen. Für Telluride insbesondere ist durch diese Beobachtung die weitaus bequemste Bereitungsart angegeben worden. Nachstehend erlaube ich mir die Beschreibung einiger schon damals angekündigten Ditolylderivate.

Diorthotolytellurid,  $(o-CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te$ .

Quecksilberdiorthotolyl vom Schmp.  $107^\circ$ , das, wie ich fand, unter 14 mm bei  $219^\circ$  vollständig überdestillirte, zersetzte sich nahezu glatt mit Tellur im Sinne der Gleichung:  $(C_7H_7)_2Hg + 2Te = (C_7H_7)_2Te + HgTe$ , wenn man beide Substanzen im geschlossenen Rohr mit einander erhitzt. Angewandt werden auf je 8 Theile Quecksilberverbindung 5.6 Theile Tellur, die Luft durch Kohlendioxyd aus dem Einschmelzrohr verdrängt und dasselbe zweckmässig während ca. 12 Stunden auf  $225-235^\circ$  (Luftbadtemperatur) erhitzt, wobei die Endtemperatur 5-6 Stunden einzuhalten ist. Das Tellurid entzieht man dem Reaktionsgemisch mit Aether, verjagt letzteren und rectificirt wiederholt unter vermindertem Druck. Dabei resultirt ein krystallinisch erstarrendes, kaum mehr gelbstichiges Product, das sich aus schwachem Weingeist umkrystallisiren lässt und dann in kleinen rechteckigen Tafeln anschießt. Gereinigt schmilzt das Diorthotolytellurid bei  $37-38^\circ$  und siedet unter 16 mm bei  $202.5^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}Te$

Procente: C 54.72, H 4.56, Te 40.72.

Gef. » » 54.85, » 5.38, » 40.94.

Zur Darstellung eines Diorthotolytelluridbromids,  $(o-CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeBr_2$ , wurde das Tellurid in wenig Aether gelöst, gut gekühlt und aus einem Tropftrichter abgekühltes Brom in berechneter Menge langsam zugegeben. Dabei scheiden sich kleine hellgelbe Prismen mit schiefen Endflächen aus, die nach dem Waschen mit wenig kaltem Aether sofort rein sind und bei  $182^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 34.27.

Gef. » » 34.41.

Diparatolytellurid,  $(p-CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te$ .

Quecksilberdiparatolyl vom Schmp.  $238^\circ$ , das im luftverdünnten Raum unterhalb seines Schmelzpunktes sublimirt, setzt sich ebenso

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1768.

leicht wie das Quecksilberdiorthotolyl mit Tellur um, wenn man die hochschmelzende Quecksilberverbindung fein pulvert, mit Tellur auf's Innigste verreibt und beide Substanzen im geschlossenen Rohr erhitzt. Angewandt wurden wiederum auf je 8 Theile Quecksilberverbindung 5.6 Theile Tellur, etwa 3—4 Theile Benzol zugesetzt und das Gemenge in einer Kohlendioxydatmosphäre ca. 15 Stunden auf 225—230° erhitzt. Das Tellurid wurde nach dem Erkalten der Masse durch Extraction mit Aether isolirt, dieser verdunstet und das Tellurid wiederholt unter vermindertem Druck rectificirt, wobei es, wenn rein, kaum mehr gelblich gefärbt ist und krystallinisch erstarrt. Das reine Diparatolytellurid schmilzt zwischen 63 und 64° und siedet unter 16 mm bei 210°. Aus schwachem Weingeist umkrystallisirt, schießt es in blendend-weißen, kleinen, flachen Prismen an.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}Te$

Procente: C 54.72, H 4.56, Te 40.72.

Gef. » » 54.44, » 4.31, » 40.87.

Zur Darstellung eines Diparatolytelluridbromids, ( $p\text{-CH}_3 \cdot C_6H_4$ )<sub>2</sub>TeBr<sub>2</sub>, wurde zu dem Tellurid in ätherischer Lösung die berechnete Brommenge vorsichtig zugesetzt. Sofort schieden sich hellgelbe, glänzende, dünne, langgestreckte, rhombische Tafeln aus, die nach dem Waschen mit Aether bei 201° schmolzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 34.27.

Gef. » » 34.52.

#### Diorthotolylselenid, ( $o\text{-CH}_3 \cdot C_6H_4$ )<sub>2</sub>Se.

Auch Selen tritt mit Quecksilberdiorthotolyl in Reaction nach der Gleichung:  $(C_7H_7)_2Hg + 2Se = (C_7H_7)_2Se + HgSe$ , wenn man beide Körper, innig gemengt, im geschlossenen Rohr, das mit Kohlendioxyd gefüllt ist, erhitzt, wobei es sich jedoch empfiehlt, Selen in geringem Ueberschuss (5 pCt. über die berechnete Menge) anzuwenden und höchstens 12 Stunden auf 220°, sodann kurze Zeit auf 235—240° zu erhitzen. Angewandt wurden auf 12 Theile Quecksilberverbindung 5.2 Theile Selen, dieses Gemisch, wie oben erwähnt, in der Hitze behandelt, das Selenid extrahirt und mehrmals unter vermindertem Druck destillirt. Schon nach der dritten Rectification erhielt ich ein blendend weißes, krystallinisches Product, das aus starkem Weingeist umkrystallisirt kleine rechteckige Tafeln zeigte. Das Diorthotolylselenid schmilzt bei 61—62° und siedet bei 186° unter 16 mm.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}Se$

Procente: C 64.37, H 5.36, Se 30.27.

Gef. » » 64.07, » 6.05, » 30.17.

Mit Brom vereinigt sich das Diorthotolylselenid, wie zu erwarten, zu einem Selenidbromid; dies Additionsproduct, welches bei der unten zu erwähnenden Paraverbindung ebenso charakteristisch ist wie das Diphenylselenidbromid von Krafft und Vorster (diese Berichte 26,

2819), hat sich indessen im vorliegenden Falle wegen seiner grossen Zersetzlichkeit einstweilen noch nicht rein erhalten lassen. Zwar fällt beim Zufügen der theoretischen Menge Brom zu einer äusserst concentrirten ätherischen Lösung des Selenids sofort ein tief braunrother Niederschlag in Form kleiner glänzender Nadelchen aus, der aber den auffallend tiefen Zersetzungspunkt  $84^{\circ}$  hat. Es besitzt dieses Product auch annähernd die richtige Zusammensetzung, wie die Analyse zeigt:

Ber. Procents: Br 38.00  
Gef.       »       » 37.82

(die zur Analyse verwandte Probe wurde sofort nach dem Fällen, Waschen mit Aether und Verdunsten desselben abgewogen); allein schon bald tritt der Geruch nach freiem Brom auf, das Product wird theilweise ölig, und man erblickt unter dem Mikroskop nur undeutlich krystallinische Concretionen.

Beim Eintragen des Diorthotolylselenids in Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 erfolgt Oxydation und in der Lösung befindet sich das Nitrat des Diorthotolylselenoxyds. Fügt man starke Salzsäure zu, dann fällt ein weisser Niederschlag, der nach einigem Stehen deutlich krystallinische Structur erkennen lässt und sowohl seinen Eigenschaften nach, als auch nach der Analogie mit dem Diphenylselenidchlorid (diese Berichte 26, 2890) Diorthoselenidchlorid,  $(o\text{-CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4)_2\text{SeCl}_2$ , ist. Derselbe schmilzt ziemlich scharf zwischen  $152$  und  $153^{\circ}$  unter Zersetzung.

Das Diorthotolylselenidbromid ist infolge des so leicht eintretenden Verlustes von Brom zur Gewinnung eines Selenoxyds wohl weniger geeignet als das Selenidchlorid. Aus letzterem Salz wird die freie Base abgeschieden, wenn man es mit gut gekühlter und mässig verdünnter Natronlauge vorsichtig verreibt und dann ganz kurz auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Das durch Absaugen, Auspressen und Umkrystallisiren aus Benzol gereinigte Diorthotolylselenoxyd bildet glasglänzende Blättchen und schmilzt exsiccator trocken nicht ganz scharf gegen  $116^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{SeO}$

Procents: C 60.65, H 5.05.  
Gef.       »       » 60.82,   » 5.50.

In Wasser löst sich das Selenoxyd, wahrscheinlich unter Hydratbildung, besonders beim Erwärmen ziemlich reichlich auf und wird aus dieser Lösung durch starke Salzsäure in Form des Selenidchlorids wieder ausgefällt.

Diparatolylselenid,  $(p\text{-CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4)_2\text{Se}$ .

Im Quecksilberdiparatolyl ersetzt Selen das Metall ebenfalls ganz leicht, wobei es jedoch zweckmässig erscheint, nur die berechnete Menge Selen anzuwenden und das Erhitzen nicht länger als 12 Stun-

den bis auf 225° fortzusetzen; am Schlusse kann man noch kurze Zeit die Temperatur auf 230° steigern. Ich wandte auf 10 Th. Quecksilberverbindung 4.2 Th. Selen an, die, fein gepulvert und innig gemengt, sodann noch mit 2 Th. Benzol als Lösungsmittel versetzt wurden; das in der bekannten Weise erhitzte und aus dem Reaktionsgemisch ausgezogene Selenid wurde wiederholt unter vermindertem Druck rectificirt und schoss, aus ziemlich starkem Weingeist umkrystallisirt, in langen, säulenförmigen, wenn rein, farblosen, sonst schwach gelbstichigen Krystallen an. Gereinigt schmilzt das Diparatolylselenid bei 69—69.5° und siedet unter 16 mm bei 196—196.5°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}Se$

Procente: C 64.37, H 5.36, Se 30.27.

Gef. » » 64.47, » 6.10, » 29.92.

Die Darstellung des

Diparatolylselenidbromids,  $(p-CH_3 \cdot C_6H_4)_2SeBr_2$ ,

gelingt ohne Schwierigkeit, wenn man die berechnete Menge Brom auf eine conc. ätherische Lösung des Diparatolylselenids wirken lässt und für gute Kühlung sorgt. Auf diese Weise erhielt ich sofort einen Niederschlag, der, mit wenig kaltem Aether gewaschen, rein war und unter dem Mikroskop gelbrothe lange Prismen mit schief aufgesetzten Endflächen (ähnlich den nur intensiver gefärbten Prismen des Diphenylselenidbromids) zeigte, die bei 162° unter Zersetzung schmolzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 38.00.

Gef. » » 37.77.

Zur Darstellung des Diparatolylselenidchlorids wurde in gleicher Weise wie bei der Orthoverbindung verfahren und ein schön weisser Niederschlag erhalten, dem nach der Reinigung zweifellos die Formel  $(p-CH_3 \cdot C_6H_4)_2SeCl_2$  zukommt und der ziemlich scharf unter Zersetzung bei 177—178° schmilzt.

Unter denselben Vorsichtsmaassregeln wie bei der isomeren Verbindung, die indessen auch hier die allerdings nur spurenweise erfolgende Rückbildung freien Selenids nicht ganz zu verhindern scheinen, erhält man aus dem oben genannten Selenidchlorid mit verdünnter Natronlauge das Diparatolylselenoxyd. Analysirt wurde ein aus Benzol in glänzend weissen, feinen Nadelchen krystallisirtes und bei ungefähr 90° schmelzendes Product.

Analyse: Ber. für  $(C_{14}H_{14})SeO$

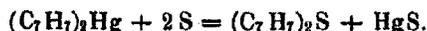
Procente: C 60.65, H 5.05.

Gef. » » 60.91, » 5.48.

Auch dieses Selenoxyd löst sich in Wasser ziemlich leicht auf, bläut in dieser Lösung Lackmuspapier deutlich und zeigt wie die andern Körper analoger Zusammensetzung das Verhalten einer mässig starken Base.

Diorthotolylsulfid,  $(o\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}$ .

Zur Darstellung dieses Körpers liess ich in der Einschlussröhre, aus der durch Kohlendioxyd die Luft verdrängt war, ein inniges Gemenge von 5 Th. Quecksilberverbindung und 0.8 Th. fein gepulvertem Stängenschwefel ca. 12 Stunden bei einer Temperatur von 225–230° (zuletzt 4 Stunden bei 235°) auf einander einwirken; die Umsetzung verlief glatt nach der Gleichung:



Aus dem Reaktionsgemisch wurde das Diorthotolylsulfid mit Aether ausgezogen, mehrmals unter vermindertem Druck destillirt, wobei es glänzend-weiss krystallinisch erstarrte, und endlich aus starkem Alkohol umkrystallisirt. Das Sulfid krystallisirt hieraus in blendend-weissen, durchsichtigen, rechtwinkligen Tafeln, schmilzt bei 64° und siedet unter 16 mm bei 175°.

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_{14}\text{H}_{14})\text{S}$

Procente: C 78.50, H 6.54.

Gef. » » 78.39, » 6.15.

Zum Vergleiche füge ich bei, dass ein Präparat des bereits bekannten Diparatolylsulfids, das ich der Freundlichkeit des Hrn. E. Bourgeois verdanke, nach dessen Mittheilung, die ich nur bestätigen kann, bei 57.3° schmilzt und unter 16 mm bei 186° siedet. Stellt man diesen Körper mit den in Vorstehendem neu beschriebenen Substanzen tabellarisch zusammen, so zeigt sich, wie mit der Zusammensetzung auch die Eigenschaften in regelmässiger Weise sich ändern.

	Schmelzpunkte:		Siedepunkte unter 16 mm:	
	Diorthotolyl-	Diparatolyl-	Diorthotolyl-	Diparatolyl-
Sulfid . . . . .	64°	57°	175°	186°
Selenid . . . . .	62°	69°	186°	196.5°
Tellurid . . . . .	38°	64°	202°	210°

Bei der Gelegenheit mag noch darauf hingewiesen werden, dass in allen diesen Verbindungen einzelne Eigenschaften bei Ersatz des Orthotolyls durch Paratolyl einer grösseren Aenderung unterworfen sind, als beim Eintritt von Selen oder Tellur an die Stelle des Schwefels; beispielsweise krystallisiren die drei Diorthotolylverbindungen aus Weingeist in durchaus ähnlichen, scharf begrenzten, rechteckigen Blättchen, während die drei Diparaverbindungen in gleicher Uebereinstimmung aus dem genannten Lösungsmittel in langen, feinen Prismen erhalten werden.

Die benutzte Reaction, Ersatz von Quecksilber durch Schwefel, Selen oder Tellur, ist natürlich von noch allgemeinerer Anwendbarkeit und vollzieht sich oft auch bei wesentlich tieferen Temperaturen.

So kann man zum Beispiel aus Quecksilberäthyl leicht das Aethyltellurid gewinnen, für das ich in Uebereinstimmung mit Michaelis (diese Berichte 21, 2045) den Siedepunkt 137° beobachtete.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

349. Georg W. A. Kahlbaum: Werden mit der dynamischen Methode die normalen Siedepunkte oder abnorme Kochpunkte überhitzter Flüssigkeiten gemessen?

(Eingegangen am 15. Juli.)

In den Beiblättern zu Wiedemann's Annalen berichtet C. G. Schmidt<sup>1)</sup>: »Bei den Kahlbaum'schen Zahlen muss ferner in Betracht gezogen werden, dass dieselben nicht die normalen Siedetemperaturen, sondern vielfach die Kochpunkte überhitzter Flüssigkeiten darstellen.«

Zwar handelt es sich hier nur um einen Bericht, doch ist der Ausdruck so gewählt, dass nicht gezweifelt werden kann, der Erstatte theile die Ansicht und bestätige, dass meine Zahlen, weil an überhitzten Flüssigkeiten gemessen, thatsächlich zu hoch gefunden seien.

An anderer Stelle<sup>2)</sup> sagt derselbe C. G. Schmidt: »Der Apparat von Kahlbaum ist nicht einwandfrei; die wahren Siedepunkte sind in allen Fällen höher als die beobachteten u. s. w.«

Hier wird also behauptet, meine Zahlen seien zu niedrig gefunden.

Die Berechtigung meiner Methoden ist von mir und meinen Schülern durch vergleichende Zusammenstellung eigener und fremder Messungen wiederholt nachgewiesen worden. Der Berichterstatte nimmt jedoch davon keine Notiz und verkündet urbi et orbi, meine Zahlen seien falsch, also werthlos! —

Bei dem mit Recht maassgebenden Einfluss, dessen sich die »Beiblätter« erfreuen, sei es mir gestattet, das absolut Unberechtigte jener Kritik durch eine ernente Prüfung meiner Zahlen nachzuweisen; ich verwende dazu selbstverständlich nur neues, bisher nicht veröffentlichtes Zahlenmaterial.

Ich messe in zwei verschiedenen Apparaten, erstens, indem ich direct überdestillire und nach jeder Bestimmung die Destillation unter-

<sup>1)</sup> Beiblätter zu den Ann. d. Physik 19, 1895, S. 321.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. 7, 438.

breche; das geschieht im Allgemeinen innerhalb der Druckgrenzen  $\pm 1$  bis  $\pm 25$  mm; 2) indem ich am Rückflusskühler beständig kochen lasse, das geschieht meist von  $\pm 12$  mm Druck an aufwärts. Die grosse Flüchtigkeit aller Flüssigkeiten bei sehr niederen Drucken gebietet diese Trennung; mit derselben wird jedoch erreicht, dass von  $\pm 12$  bis 25 mm Druck die Siedecurve in zwei verschiedenen Apparaten bestimmt wird, wodurch sich die stets benutzte Gelegenheit bietet, diese beiden Curvenstücke auf ihr Uebereinstimmen hin zu prüfen; fallen beide zusammen, so ist der Beweis der Berechtigung meiner, d. h. der dynamischen Methoden einwandfrei erbracht.

In Gemeinschaft mit Hrn. E. Tönnies habe ich die Siedecurve des Toluols bestimmt; die hohe Tension schon bei niederen Temperaturen einerseits, die hohen sommerlichen Lufttemperaturen andererseits verboten in diesem Falle, die Beobachtungen unter 30 mm Druck auszudehnen; es wurde somit die Uebereinstimmung beider Curven bei höheren Drucken geprüft.

Zunächst wurde die Siedecurve aus 81 Einzeldestillationen innerhalb der Druckgrenzen von  $\pm 30$  bis 75 mm bestimmt und die Beobachtungen graphisch interpolirt, wobei, wie üblich, 1 cm der Ordinate  $1^{\circ}$  C. und 1 cm der Abscissen 1 mm Druck entsprach. Aus der Curve wurden die folgenden Zahlen abgelesen.

Tabelle I.  
Spannkraft des Toluols.

Druck mm	Temperatur $^{\circ}$ C.						
30	25.8	38	30.5	46	34.5	54	37.9
31	26.4	39	31.1	47	34.9	55	38.3
32	27.1	40	31.6	48	35.4	56	38.7
33	27.7	41	32.1	49	35.8	57	39.1
34	28.3	42	32.6	50	36.3	58	39.5
35	28.8	43	33.1	51	36.7	59	39.9
36	29.4	44	33.5	52	37.1	60	40.3
37	30.0	45	34.0	53	37.5	75	45.2

Im zweiten Apparat, also beständig am Rückflusskühler kochend, führte Hr. Tönnies allein innerhalb der gleichen Druckgrenzen eine zweite Bestimmungsreihe aus. Diese directen Beobachtungen habe ich in die erstconstruirte Curve eingetragen und die den beobachteten Drucken entsprechenden Temperaturen aus der Curve abgelesen, wobei der gewählte grosse Maassstab noch  $0.01^{\circ}$  C. zu schätzen gestattete. Das Resultat bringt Tabelle II; ausdrücklich will ich jedoch bemerken, dass ich nicht etwa ausgesuchte, sondern sämtliche, von Hrn. Tönnies im zweiten Apparat gemachten Beobachtungen mittheile.

Tabelle II.

Druck mm	Be- obachtet °C.	Ab- gelesen °C.	Differenz °C.	Druck mm	Be- obachtet °C.	Ab- gelesen °C.	Differenz °C.
32.8	27.5	27.54	+ 0.04	48.6	35.8	35.62	- 0.18
33.3	28.0	27.88	- 0.12	49.3	36.0	35.95	- 0.05
35.0	28.9	28.85	- 0.05	50.5	36.4	36.48	+ 0.08
35.6	29.3	29.20	- 0.10	51.6	36.9	36.95	+ 0.05
36.7	30.0	29.81	- 0.19	53.0	37.7	37.54	- 0.16
38.1	30.6	30.58	- 0.02	57.1	39.1	39.16	+ 0.06
39.0	31.1	31.08	- 0.02	60.3	40.4	40.37	- 0.03
40.1	31.7	31.64	- 0.06	63.9	41.6	41.62	+ 0.02
41.3	32.3	32.24	- 0.06	67.9	43.0	42.96	- 0.02
43.6	33.4	33.33	- 0.02	72.2	44.4	44.36	- 0.04
44.9	33.9	33.97	+ 0.07	76.0	45.5	45.54	+ 0.04
48.0	35.5	35.38	- 0.12	76.5	45.6	45.69	+ 0.09

Die in den beiden principiell verschiedenen Apparaten gewonnenen Zahlen stimmen, wie man sieht, ausserordentlich gut, ja, da ich nur bis auf 0.1° C. genau beobachte und die mittlere Differenz 0.07° C. beträgt, stimmen die Zahlen vollkommen überein.

Diese vollkommene Uebereinstimmung ist ein Beweis für die Exactheit meiner Beobachtungs- und Interpolationsmethoden und ein Beleg dafür, dass mittels dieser Siedemethoden die normalen Siedepunkte, nicht aber abnorme Kochpunkte willkürlich überhitzter Flüssigkeiten gemessen werden; denn Niemand wird doch im Ernst behaupten wollen, dass Fehler, wie sie den Temperaturmessungen überhitzter Flüssigkeiten anhaften, sich in zwei principiell verschiedenen Apparaten bis auf Hundertstel Grade genau wiederholen.

Zu den oben gegebenen Zahlen sei jedoch ausdrücklich bemerkt, dass ich keineswegs behaupten will, all' die Tausende, und es sind deren Tausende, von mir veröffentlichten Zahlen könnten auf den gleichen Grad von Exactheit Anspruch erheben. Die Vielzahl der Einzelablesungen und Reductionen für jede Siedepunktsbestimmung verbietet das an sich und ebenso, neben dem rein persönlichen Moment der Veranlagung des Beobachters, der nicht immer gleiche Reinheitsgrad der untersuchten Substanzen; vor Allem aber widerspricht einer solchen Möglichkeit die Natur der Siedecurve selbst, ganz abgesehen davon, welcher Bestimmungsmethode man sich bedient. Der Einfluss gleicher Druckschwankungen auf die Siedetemperatur ist bei den verschiedenen Drucken ein so ausserordentlich verschiedener, dass, für alle Theile der Siedecurve den gleichen Grad von Exactheit beanspruchen zu wollen, wie er, die Zahlen beweisen es, für mittlere Drucke erreicht wird und werden kann, ein geradezu unverständiges Verlangen ist. Die Tension des Wasserdampfes beträgt

bei  $-19^{\circ}\text{C.} = 1.029\text{ mm}$ , um die Tension um rund 1 mm zu steigern, muss die Temperatur um  $8^{\circ}\text{C.}$  erhöht werden; bei  $-11^{\circ}\text{C.}$  ist die Tension auf 1.988 mm gewachsen, bei  $99^{\circ}\text{C.}$  beträgt dieselbe 733 mm, bei  $100^{\circ}\text{C.}$  760 mm. Die Steigerung um  $1^{\circ}\text{C.}$  erhöht also in diesem Falle die Tension um 27 mm. Bei solchen Unterschieden kann natürlich von einer überall gleichwerthigen Exactheit nicht die Rede sein. Die Beweiskraft aber, zu Gunsten meiner Methoden, die in der vollkommenen Uebereinstimmung der oben gegebenen Zahlen liegt, wird durch etwaige Mängel einzelner anderer Bestimmungen in keiner Weise herabgemindert.

Die folgende Tabelle III bezieht die Siedepunkte des Toluols, die aus directer Destillation abgeleitet wurden, auf die am Rückflusskühler erhaltenen Werthe für Benzol und auf Regnault's statisch bestimmte Tensionen des Wasserdampfes.

Tabelle III.

Druck mm	Benzol $^{\circ}\text{C.}$	Differenz $^{\circ}\text{C.}$	Toluol $^{\circ}\text{C.}$	Differenz $^{\circ}\text{C.}$	Wasser $^{\circ}\text{C.}$	Druck mm
35	5.4	+23.4	28.8	+3.0	31.8	35
36	5.9	+23.5	29.4	+2.9	32.3	36
37	6.4	+23.6	30.0	+2.8	32.8	37
38	6.9	+23.6	30.5	+2.8	33.3	38
39	7.4	+23.7	31.1	+2.7	33.8	39
40	7.8	+23.8	31.6	+2.6	34.2	40
41	8.3	+23.8	32.1	+2.6	34.7	41
42	8.8	+23.8	32.6	+2.5	35.1	42
43	9.2	+23.9	33.1	+2.4	35.5	43
44	9.6	+23.9	33.5	+2.4	35.9	44
45	10.1	+23.9	34.0	+2.3	36.3	45
46	10.5	+24.0	34.5	+2.3	36.8	46
47	10.9	+24.0	34.9	+2.2	37.1	47
48	11.3	+24.1	35.4	+2.2	37.5	48
49	11.7	+24.1	35.8	+2.1	37.9	49
50	12.1	+24.2	36.3	+2.0	38.3	50
51	12.5	+24.2	36.7	+1.9	38.6	51
52	12.8	+24.3	37.1	+1.9	39.0	52
53	13.2	+24.3	37.5	+1.9	39.4	53
54	13.5	+24.4	37.9	+1.8	39.7	54
55	13.9	+24.4	38.3	+1.7	40.0	55
56	14.2	+24.5	38.7	+1.7	40.4	56
57	14.6	+24.5	39.1	+1.6	40.7	57
58	15.0	+24.5	39.5	+1.5	41.0	58
59	15.3	+24.6	39.9	+1.5	41.4	59
60	15.7	+24.6	40.3	+1.4	41.7	60

Die ausserordentliche Regelmässigkeit in der Bewegung der in der 3. und 5. Spalte verzeichneten Siedepunktsdifferenzen giebt einen neuen, durchschlagenden Beweis zu Gunsten meiner Methoden. Wären

solche Regelmässigkeiten unter den Resultaten dreier verschiedener, auf drei verschiedene Stoffe ausgedehnter Beobachtungsmethoden wirklich denkbar, wenn nicht immer die gleiche Constante, hier also der normale Siedepunkt, sondern wenn mit der einen Methode, der statischen, dieser, mit der anderen Methode, der dynamischen, dagegen abnorme Kochpunkte überhitzter Flüssigkeiten beobachtet würden!

Betrachtet man den Gang der Differenz zwischen Benzol und Toluol, so beträgt diese bei 35 mm Druck 23.4° C., bei 60 mm 24.6° C.; dieselbe hat sich demnach um 1.2° C. verschoben; zwischen Wasser und Toluol beträgt die Verschiebung der gleichen Differenz 1.6° C. Da dieser kleine Unterschied von nur 0.4° C. sich auf 26 Bestimmungen vertheilt, für jede einzelne sich also nur auf 0.016° C. bewerthet, so würde er zweifelsohne von Gesetzmässigkeitsschwärmern als Versuchsfehler zu Gunsten naturgesetzlich gleichmässiger Verschiebung der Differenzen ausgemerzt werden. Dieser kleine Betrag ist jedoch keineswegs ein Fehler, in seiner Geringfügigkeit ist er vielmehr ein schlagender Beweis für die Vorzüglichkeit meiner Beobachtungs- wie Interpolationsmethoden. Trotzdem auch die Methode graphischer Interpolation vor C. G. Schmidt's Augen keine Gnade findet, verkündet er doch, dass sie der mathematischen um Vieles nachstehe<sup>1)</sup>, ja, Hr. Dühring, der ihre Anwendung offenbar gar nicht kennt, hat sogar behauptet, dass dieselbe im Gegensatz zur analytischen Methode nicht einmal fehlerausgleichend sei<sup>2)</sup>.

Nun lehrt uns diese Methode einen so kleinen Betrag von in Summa 0.4° C. bei 26 Bestimmungen kennen. Ich sage dieser kleine Betrag ist kein Fehler, sondern ein Beweis für die Exactheit meiner Methoden, und dem ist thatsächlich so, denn, vergleicht man mit Hülfe der folgenden Tabelle IV die Verschiebung der Siedepunktdifferenzen zwischen Benzol und Toluol nun von 760 bis 35 mm mit derjenigen zwischen Wasser und Toluol in gleichem Druckintervall, so ergibt sich die erstere zu 6.8° C., die andere zu 13.4° C.; der Unterschied der nach der III. Tabelle, für das geringe Druckintervall 60—35 mm, nur 0.4° C. betrug, wächst sich also für den ganzen Verlauf der Curve von 760 auf 35 mm zu 6.8° C. aus, damit die Richtigkeit des Ersteren beweisend. Auch diese Werthe für das Toluol sind von Hrn. E. Tönnies am Rückflusskühler, die für Benzol in Tabelle III und IV von Hrn. Dr. v. Wirkner und mir bestimmt worden.

<sup>1)</sup> C. G. Schmidt, Dissertation, S. 52.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3030.

Tabelle IV.

Druck mm	Benzol °C.	Differenz °C.	Toluol °C.	Differenz °C.	Wasser °C.	Druck mm
100	26.0	+25.8	51.8	- 0.1	51.7	100
150	35.7	+26.3	62.0	- 1.8	60.2	150
200	42.2	+27.4	69.6	- 3.1	66.5	200
250	47.9	+28.0	75.9	- 4.3	71.6	250
300	52.5	+27.4	80.9	- 5.0	75.9	300
350	56.9	+28.6	85.5	- 5.6	79.7	350
400	61.0	+28.7	89.7	- 6.7	83.0	400
450	64.4	+28.8	93.2	- 7.2	86.0	450
500	67.5	+29.0	96.5	- 7.8	88.7	500
550	70.1	+29.3	99.4	- 8.2	91.2	550
600	72.9	+29.6	102.5	- 9.0	93.5	600
650	75.5	+29.5	105.3	- 9.8	95.7	650
700	77.8	+30.0	107.6	-10.1	97.7	700
760	80.2	+30.2	110.4	-10.4	100.0	760

Auch sonst noch zeigen die Tabellen des Interessanten genug. Nach Tabelle III wächst mit wachsendem Druck die Differenz der Siedetemperaturen von Benzol und Toluol, während für Toluol und Wasser diese Differenz mit wachsendem Druck abnimmt. In Tabelle IV dagegen zeigen die beiden Differenzen einen gleichartigen Gang, beide wachsen mit wachsendem Druck; denn die Siedecurven des Wassers und des Toluols durchschneiden sich etwa bei 100 mm Druck. Trotzdem also das Toluol unter 760 mm Druck um volle 10° höher als das Wasser siedet, kocht es unter 30 mm dennoch um 4° niedriger; nach Regnault ist der Siedepunkt des Wassers unter diesem Druck 29.7° C., der des Toluols nach Tabelle I 25.8° C. Innerhalb des Druckintervalls 760 bis 30 mm, erfährt also die Siedetemperaturabnahme des Toluols gegenüber der des Wassers eine Beschleunigung um ganze 14° C.

Etwas Aehnliches, nur in geringerem Maasse, spielt sich zwischen dem Toluol und Benzol ab. Die Beschleunigung für das Toluol gegenüber dem Benzol beträgt jedoch nur rund 7° C., wengleich der Siedepunkt bei 760 mm um 30° höher liegt, als der des Benzols.

Es würde keinerlei Schwierigkeiten bieten, diese Beschleunigung in Form einer Constanten, in irgend eine, die Siedecurve z. B. des Wassers ausdrückende Formel einzuführen und so aus der des Wassers die Siedecurve des Toluols zu berechnen. Damit wäre aber durchaus nichts gewonnen, das wäre erst dann der Fall, wenn diese Beschleunigung auch thermodynamisch begründet und erklärt wäre. Diese Aufgabe bleibt jedoch noch zu lösen, da es zur Zeit an den nöthigen Daten noch fehlt.

Aus dem Vorstehenden geht zur Genüge hervor, dass die 3 Zahlenreihen für Wasser, Toluol und Benzol auf einen hohen Grad

von Genauigkeit Anspruch erheben dürfen. daher wird es von Interesse sein, gerade an diesen Zahlen Dühring's Gesetz der correspondirenden Siedepunkte zu prüfen. Das geschehe in Tabelle V, in welcher die, aus Wasser und aus Benzol berechnete Siedecurve des Toluols mit der gefundenen verglichen werden soll.

Tabelle V.

Druck mm	Toluol aus H <sub>2</sub> O °C.	Differenz °C.	Toluol gefunden °C.	Differenz °C.	Toluol aus C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> °C.	Druck mm
700	107.6	-0.2	107.8	0.0	107.8	700
650	105.3	0.0	105.3	0.0	105.3	650
600	102.6	+0.1	102.5	0.0	102.5	600
550	99.9	+0.5	99.4	-0.1	99.3	550
500	96.9	+0.4	96.5	-0.1	96.4	500
450	93.7	+0.5	93.2	-0.1	93.1	450
400	90.1	+0.4	98.7	-0.3	89.4	400
350	86.2	+0.7	85.5	-0.4	85.1	350
300	81.6	+0.7	80.9	-0.6	80.3	300
250	76.5	+0.6	75.9	-0.8	75.1	250
200	70.4	+0.8	69.0	-0.8	68.8	200
150	62.9	+0.9	62.0	-0.5	61.5	150
100	52.7	+0.9	51.8	-0.4	51.4	100
75	45.9	+0.7	45.2	-0.3	44.9	75
60	40.7	+0.4	40.3	-0.2	40.1	60
55	38.8	+0.5	38.3	-0.3	38.0	55
50	36.7	+0.4	36.3	-0.2	36.1	50
45	34.3	+0.3	34.0	0.0	34.0	45
40	31.8	+0.2	31.0	-0.2	31.4	40
35	28.9	+0.1	28.8	0.0	28.8	35

Berechnet sind die obigen Zahlen, indem die Siedepunkte des Toluols unter 760 und 30 mm Druck als bekannt vorausgesetzt wurden; demnach ist nur interpolirt worden; dennoch bestätigen die Zahlen das Gesetz nicht, vielmehr werden, wird Wasser als Bezugsflüssigkeit gewählt, die Siedepunkte stets zu hoch, wird dagegen auf Benzol bezogen, dieselben stets zu niedrig gefunden.

Dass die Abweichungen nicht übermässig gross ausgefallen sind, liegt darin, dass nur interpolirt wurde, wäre extrapolirt worden, indem z. B. die Siedepunkte bei 760 und 300 mm Druck als bekannt vorausgesetzt worden wären, so hätten die Differenzen erheblich höhere Werthe, bei 35 mm bis zu 4° angenommen und das nicht wegen mangelhafter Beobachtungen, sondern wegen der Fehlerhaftigkeit des Gesetzes der correspondirenden Siedetemperaturen, welche, was auf der Hand liegt, bei Extrapolation um so deutlicher in die Augen springen muss.

Basel, am 12. Juli 1895.

350. Eug. Bamberger und Edm. Renaud: Eine neue  
Bildungsweise des Diazomethans.

(XXIII. Mittheilung <sup>1)</sup> über Diazokörper von E. Bamberger.)

(Eingegangen am 15. Juli.)

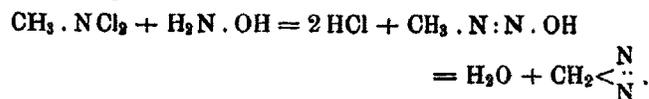
Indem von Pechmann die im vorigen Jahre von mir veröffentlichte Beobachtung <sup>2)</sup> über die Entstehung von Diazobenzol bei der Einwirkung von Alkalien auf Nitrosoacetanilid auf die Fettreihe übertragen, gelangte er zu der glänzenden Entdeckung der Diazoparaffine <sup>3)</sup>.

Durch Verwerthung einer gleichfalls zuerst in der Benzolreihe gemachten Erfahrung ist es möglich, das Diazomethan auf folgende, theoretisch wie experimentell gleich einfache Weise darzustellen:

Nitrosobenzol lässt sich, wie vor Kurzem <sup>4)</sup> gezeigt wurde, mittels Hydroxylamin in sein Oxim — das Isodiazobenzol — überführen:



In gleicher Weise kann nun auch — zwar nicht Nitrosomethan, denn das ist unbekannt — wohl aber das analog constituirte Dichlormethylamin oximirt werden; das primäre Reactionsproduct aber, Diazo- bezw. Isodiazomethanhydrat,  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$ , zerfällt, wie zu erwarten war, spontan in Diazomethan und Wasser:



Obschon die Ausbeute sehr weit hinter der von der Theorie geforderten Zahl zurückbleibt, ist das Diazomethan — wenigstens wenn es sich um kleinere Mengen handelt — eine rasch und mühelos zugängliche Substanz, denn die Bereitung selbst grösserer Quantitäten von Dichlormethylamin bereitet nicht die geringsten Schwierigkeiten. Von der Untersuchung des Diazomethans habe ich selbstredend Abstand genommen. v. Pechmann's Methode liefert erheblich bessere Ausbeuten, dürfte daher für Darstellung grösserer Mengen den Vorzug verdienen.

Da durch die oben erwähnte Synthese aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin das Isodiazobenzol als Oxim des Anilins erkannt ist, muss ihm die bisher dem normalen Diazobenzolhydrat zugewiesene Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$  ertheilt werden; letzteres wird folglich — wofern man nicht die beiden Diazohydrate für raumisomer hält — anders (z. B. nach Blomstrand) formulirt werden müssen. Dann

<sup>1)</sup> XXII. Mittheilung, s. Journ. f. prakt. Chem. 51, 585.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 915.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1888 u. 28, 355.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 1218.

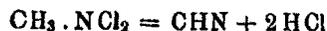
aber ergibt sich als unabwiesbare Consequenz, dass die aliphatischen Diazokörper, in welchen Curtius die Atomgruppe  $>C\begin{matrix} N \\ \vdots \\ N \end{matrix}$  nachwies, nicht Anhydride von normalen, sondern von Isodiazohydraten ( $>CH.N:N.OH$ ) sind, d. h. dass sie den Isodiazokörpern der aromatischen Reihe entsprechen.

Mir scheint das Verhalten <sup>1)</sup> der aliphatischen Diazoverbindungen mit dieser Auffassungsweise in der That übereinzustimmen; es sei nur beispielsweise daran erinnert, dass dieselben mit Phenolen oder aromatischen Basen keine Farbstoffe <sup>2)</sup> liefern und dass Diazoessigäther nicht allein mit Wasserdämpfen fast unzersetzt übergeht, sondern auch unter gewöhnlichem Luftdruck »bei schnellem Erhitzen größtentheils unverändert« bei 140—141° destillirt; Diazoessigsäureamyläther siedet sogar erst »gegen 160°«.

#### Diazomethan.

Das schon von Köhler <sup>3)</sup> beschriebene Dichlormethylamin haben wir unter Benutzung der vortrefflichen Vorschrift dargestellt, welche Tscherniac <sup>4)</sup> für die Bereitung des Dichloräthylamins empfiehlt. Wir destillirten je 30 g Methylaminchlorhydrat zunächst mit 300 g Chlorkalk und das Condensat abermals mit 75 g. Es empfiehlt sich, beim Durchschütteln der Ingredientien gut mit Eiswasser zu kühlen und das Gefäss so schnell als möglich mit einem langen Kühler zu versehen, um der geradezu furchtbaren Wirkung der entweichenden Dämpfe auszuweichen. Wir erhielten 80—85 pCt. des angewendeten Chlorhydrats an reinem, bei 58—60° übergehendem Dichlormethylamin. Die Ausbeute ist selbstredend von der Qualität des Chlorkalkes abhängig.

Zur Warnung bemerken wir, dass — wenn Dichlormethylamin mit Wasser erhitzt wird — eine heftige Detonation stattfindet, sobald man der Gefässmündung eine Flamme nähert. Dasselbe findet beim Erhitzen des Oels ohne Wasser statt. Im letzteren Fall entsteht reichlich Blausäure; Dichlormethylamin scheint sich demnach im Sinne der Gleichung



zersetzen zu können.

3.55 g scharf getrocknetes Hydroxylaminchlorhydrat wurden in wenig Methylalkohol gelöst und unter Eiskühlung mit einer concentrirt methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat versetzt, welche

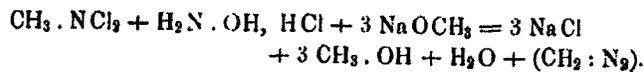
<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 38, 405.

<sup>2)</sup> Ich überzeugte mich nicht nur an dem Beispiel der Diazosulfanilsäure, sondern an einer grösseren Zahl anderer cyclischer, normaler Diazokörper, dass bei diesen die Ringform das Kupplungsvermögen nicht aufhebt.

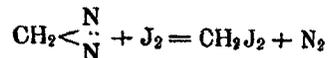
<sup>3)</sup> Diese Berichte 12, 770. <sup>4)</sup> Diese Berichte 9, 143.

aus 3.7 g Metall hergestellt war; zu dieser Flüssigkeit liess man bei 0° aus einem Scheidetrichter eine stark verdünnte, absolut ätherische Lösung von 5 g Dichlormethylamin anfangs hinzutropfen, später hinzufliessen. Die Diazomethanbildung beginnt sofort, wie man an der Gelbfärbung des Kolbeninhalts deutlich verfolgen kann. Das Reaktionsgefäss steht in Verbindung mit einem langen, abwärts geneigten Kühler, welcher durch Vermittlung eines Vorstosses in einen leeren, durch Eis-Kochsalz gekühlten Erlenmeyer mündet; an letzteren schliesst sich noch ein zweiter und dritter<sup>1)</sup> an — beide in Eiswasser stehend. Sämtliche Theile des Apparates sind luftdicht mittels Korken (nicht Gummistopfen, welche durch Diazomethan angreifbar scheinen) mit einander verbunden. Sobald sich die Lösung auf Zimmertemperatur erwärmt hat, entweicht das gasförmige Diazomethan, in der Vorlage sich zu einem tief gelben Oel verdichtend. Später destillirt es reichlich mit den Aetherdämpfen über. Wenn das Condensat<sup>2)</sup> völlig farblos ist, ist die Operation beendet; sie dauert 20—30 Minuten. Die gelbe, ätherische Lösung zeigte einen eigenthümlichen, an Kieler Sprossen erinnernden Geruch.

Die oben angegebenen Gewichtsverhältnisse entsprechen folgender Gleichung:



Aus 5 g Dichlormethylamin wurden durchschnittlich 0.38 g Diazomethan d. h. 18 pCt. der Theorie erhalten, wie mittels der von v. Pechmann benutzten Titrimethode:



festgestellt wurde. Da der Endpunkt nicht scharf erkennbar war, mussten wir Tüpfeltropfen mittels Stärkelösung prüfen<sup>3)</sup>. Vielleicht war eine Beimengung vorhanden, welche die Erkennung des Uebergangspunktes störte.

<sup>1)</sup> Letzteren haben wir zum Zweck der genaueren Ausbeutestimmung angefügt; er ist kaum nöthig.

<sup>2)</sup> Um Verlusten vorzubeugen, muss man sich überzeugen, dass nicht nur die einzelnen Tropfen, sondern eine dickere Schicht des Condensats farblos ist.

<sup>3)</sup> Verfäht man anders als oben angegeben, nämlich so, dass man das Dichlormethylamin zuerst mit dem Hydroxylaminchlorhydrat vermischt und dann erst die alkoholische Natriummethylatlösung zugeibt, so entsteht Diazomethan garnicht oder jedenfalls nur spurenweise. Ebenso wenig konnte Diazomethan merkbar erhalten werden, als man nach der im Text gegebenen Vorschrift verfuhr, aber das Natriummethylat durch die äquivalente Menge Chinolin ersetzte.

Die ätherische Lösung zeigte alle vom Entdecker angegebenen Eigenschaften des Diazomethans: Mit Wasser und noch stürmischer mit Salzsäure oder Eisessig zersetzt sie sich unter Entfärbung und Stickstoffentwicklung. Aetherische Jodlösung wird augenblicklich unter Gasentwicklung entfärbt; das zugleich entstehende Methylenjodid hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Aethers als schweres, süsslich riechendes Oel, welches dem Geruch nach von einem Sammlungspräparat nicht zu unterscheiden war.

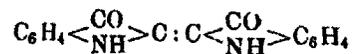
Phenylsenföhl wirkt ebenfalls momentan auf die ätherische Diazomethanolösung ein; das Reactionsproduct hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers in glänzenden, weissen Krystallen, welche ohne weitere Reinigung den von v. Pechmann angegebenen Schmelzpunkt  $172.5^{\circ}$  zeigen und mit alkoholischem Sublimat eine weisse, aus erkaltendem Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirende Fällung geben. Auch die von v. Pechmann beschriebenen Wirkungen des Diazomethans auf den Organismus stellten sich ein: kurze Beschäftigung mit dieser Substanz reichte hin, um die Empfindung der Eingenommenheit im Kopf und vor Allem ein unangenehm dumpfes Gefühl in den Ohren zu erzeugen.

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

351. J. Fränkel und K. Spiro: Ueber die Darstellung von Indigo aus Aethylendianthranilsäure.

(Eingegangen am 3. Juli.)

A. v. Baeyer kam bei seinen klassischen Untersuchungen über den Indigo zu der Ansicht, dass derselbe ein Derivat des Diphenyldiacetyls sei und brachte den Beweis dafür durch die Synthese aus *o*-Dinitrodiphenyldiacetylen<sup>1)</sup>. Die Indigo-Formel



zeigt nun, dass man auch zum Indigo gelangen sollte, wenn die beiden Stickstoffgruppen durch zwei Kohlenstoffatome verbunden werden, und in der Orthostellung je ein Kohlenstoffatom vorhanden ist, welches die Ringschliessung bewerkstelligen kann. Ein solcher Körper schien nun in der Aethylendianthranilsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ , vorzuliegen und diese Ansicht veranlasste uns zu der nachfolgenden Arbeit.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 51.

Erhitzt man 4 Mol. Anthranilsäure und 1 Mol. Aethylenbromid im Oelbade auf den Schmelzpunkt der Anthranilsäure, so tritt unter Aufschäumen Reaction ein und die Masse wird wieder fest. Wir wollen gleich erwähnen, dass hierbei die Aethylendianthranilsäure nur in geringer Menge gebildet wird und wir dieselbe erst nachweisen konnten, als wir ihre Eigenschaften auf anderem Wege kennen gelernt hatten. Die Anthranilsäure spaltet bei der Reaction offenbar Kohlensäure ab und es entsteht ein zu weiteren Untersuchungen wenig einladendes Product. Um die Carboxylgruppe widerstandsfähiger zu machen, gingen wir bei weiteren Versuchen von dem Anthranilsäureester aus. Derselbe wird dargestellt durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Anthranilsäure und Erwärmen, bis sich das abgeschiedene salzsaure Salz gelöst hat. Nach dem Erkalten krystallisirt der salzsaure Ester zum grössten Theil aus. Nach dem Zersetzen mit Soda stellte der Anthranilsäureester ein bei 266–268° siedendes Oel dar.

4 Mol. Ester werden mit 1 Mol. Aethylenbromid im Oelbad einige Zeit auf 140–160° erhitzt und das Reactionsproduct mit Wasser und verdünnter Salzsäure behandelt. Ein Theil geht in Lösung und zurückbleibt ein fester Körper, der Aethylendianthranilsäureester, der aus Spirit in prächtigen Nadeln krystallisirt und bei 117° schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{24}N_2O_4$ .

Procente: C 67.4, H 6.7, N 7.9.

Gef. » » 67.2, » 6.7, » 7.7.

Dem Aethylendianthranilsäureester kommt nach seiner Entstehung die Formel  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \\ COOC_2H_5 \quad COOC_2H_5 \end{array} \right\rangle C_6H_4$  zu. Er zeigt keine basischen Eigenschaften mehr, da er in verdünnter Salzsäure unlöslich ist. Bei der Aethylendianthranilsäure und ihrem Ester wiederholen sich die auffallenden Eigenschaften, die die Anthranilsäure und ihr Ester, wenn auch in geringerem Grade, zeigen. Während die Anthranilsäure in verdünnter Salzsäure leicht löslich ist, wird das salzsaure Salz des Esters durch Wasser zersetzt<sup>1)</sup>. In gleicher Weise löst sich die Aethylendianthranilsäure leicht in verdünnter Salzsäure, ihr Ester ist darin ganz unlöslich. Von vornherein sollte man ein entgegengesetztes Verhalten erwarten, nämlich dass der Amidoester eine stärkere Base ist als die Amidosäure. Zur Erklärung kann man annehmen, dass die Ester eine ammoniumartige Constitution besitzen, nämlich  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH_2 \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{array} \right\rangle$ , so dass die Amido- und Carbonylgruppe eine gleichmässige Anziehung auf die Oxäthylgruppe ausüben. Durch

<sup>1)</sup> Kolbe, Journ. f. prakt. Chem. [2] 30, 474.

das sogleich zu erwähnende Verhalten des salzsauren Salzes des Anthranilsäureesters erhält diese Ansicht eine gewisse Stütze.

Als wir aus der sauren Mutterlauge bei der Darstellung des Aethylendianthranilsäureesters nach dem Alkalisiren und Ausäthern den überschüssigen Anthranilsäureester wieder gewinnen wollten, ging ein Theil des Oeles schon weit unter dem Siedepunkt des Esters über. Wir verseiften daher das Destillat und trieben mit Wasserdämpfen ein leicht bewegliches Oel über, welches bei 206–208° sott und als Aethylanilin erkannt wurde durch die Nitrosoverbindung und die Aethylverbindung, welche aus Ligroin in Tafeln vom Schmp. 53° krystallisirte. Dass der bei der Reaction auftretende Bromwasserstoff die Ursache dieser Zersetzung des Anthranilsäureesters ist, wurde dadurch bewiesen, dass über auf 140–160° erhitzten Anthranilsäureester Salzsäure geleitet und ebenfalls Aethylanilin erhalten wurde. Es liegt die Annahme nahe, dass intermediär Kohlensäure und Bromäthyl abgespalten wird, welches sich dann mit dem entstandenen Anilin zu Aethylanilin vereinigt. Diese Zersetzung des Anthranilsäureesters kann man zum Theil vermeiden, wenn man dem Gemisch von Anthranilsäureester und Aethylenbromid von vornherein Zinkcarbonat oder Calciumcarbonat zusetzt.

Der Aethylendianthranilsäureester lässt sich beim Erwärmen mit alkoholischem Kali leicht verseifen. Nach dem Verdunsten des Alkohols löst man in Wasser und fällt die Aethylendianthranilsäure mit Essigsäure. In Wasser ist sie kaum löslich, schwer in den meisten organischen Solventien. Aus Nitrobenzol krystallisirt sie undeutlich mit dem Schmp. 213–214°. In Mineralsäuren und Alkalien ist sie leicht löslich. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet sie Kohlensäure ab.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{16}N_2O_4$

Procente: C 64.0, H 5.3, N 9.3.

Gef. > > 63.7, > 5.5, > 9.3.

Die Absicht, die Aethylendianthranilsäure ohne Anwendung von höherer Temperatur in Indigo überzuführen, ging zwar nicht in Erfüllung, da wir bis jetzt mit den üblichen Condensationsmitteln kein Resultat erzielten. Dagegen führte die Heumann'sche Kalischmelze zu dem gewünschten Ziel, allerdings mit der wenig befriedigenden Ausbeute, die ein noch nicht überwundener Mangel dieser Methode zu sein scheint. Man erhitzt 1 Theil Aethylendianthranilsäure mit 2–3 Theilen Aetzalkali unter möglichstem Luftabschluss, am besten unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes, auf 260–300°, bis sich die Schmelze intensiv gelbroth färbt. Es bildet sich hierbei ein Leukokörper, der sich in luftfreiem Wasser mit gelber Farbe löst und schon durch den Sauerstoff der Luft zu Indigo oxydirt wird.

Dass die Aethylendianthranilsäure auch in diesem Falle in Indoxyl übergeführt wird, scheint uns zwar sehr wahrscheinlich, doch konnten wir keinen exacten Beweis dafür beibringen.

Die physiologische Untersuchung der im Vorstehenden genannten Körper haben wir mit der Anthranilsäure begonnen, deren Untersuchung auch aus theoretischen Gründen wünschenswerth war<sup>1)</sup>. Da dieselbe durchaus ungiftig ist — eine eclatante Bestätigung des Nencki'schen Gesetzes von der entgiftenden Wirkung einer eintretenden Carboxylgruppe<sup>2)</sup> — haben wir sie in grösseren Mengen einem Hunde verfüttert; über die im Harn auftretenden Stoffwechselproducte — eine Bildung von Salicylsäure konnte nicht beobachtet werden — soll demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

Berlin und Strassburg i./E., Juni 1895.

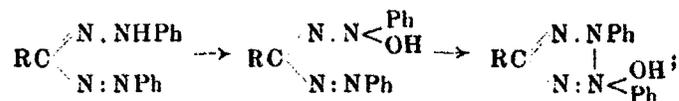
### 352. H. v. Pechmann und Edgar Wedekind:

#### Ueber die Constitution der Tetrazoliumbasen.

[Aus dem chem. Laborat. der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. Juli).

Durch Oxydation der Formazylverbindungen entstehen nach den Beobachtungen von Pechmann und Runge<sup>3)</sup> quaternäre Ammoniumbasen, welche als mathmaassliche Abkömmlinge des Bladin'schen Tetrazols als Tetrazoliumbasen bezeichnet wurden. Ueber ihre Bildung wurde die Annahme gemacht, dass der Imidwasserstoff des Formazylkörpers zu Hydroxyl oxydirt und das so entstandene Zwischenproduct in das Tetrazolderivat umgelagert wird:



in diesen Formeln ist R = H, COOH, COO C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. s. w., Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Obwohl stichhaltige Einwände gegen diese Annahme unter Berücksichtigung der Eigenschaften der neuen Basen nicht gemacht werden können, haben wir es doch noch für wünschenswerth gehalten, die Constitution der Tetrazoliumbasen auf directem Wege, nämlich entweder durch Abbau zum Tetrazol oder umgekehrt durch Aufbau aus der letzteren Verbindung festzustellen. Nachdem auf Grund einiger

<sup>1)</sup> cf. Schmiedeberg, Archiv f. exp. Pathol. und Pharmacol., Bd. 8, S. 9.

<sup>2)</sup> Nencki und Boutmy, Archiv f. exper. Pathologie und Pharmacol., Bd. 20, S. 300.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 323, 2920.

orientirender Versuche die Anlagerung von Halogenalkyl an die Bladin'schen Tetrazole nicht sehr glatt zu verlaufen schien, haben wir uns der ersten Methode zugewandt, auf welcher das gesteckte Ziel schliesslich auch erreicht wurde.

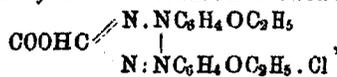
Nach manchen vergeblichen Versuchen gelang es, unter den zahlreichen, möglicherweise zum Ziel führenden Wegen den bequemsten ausfindig zu machen. Es handelte sich darum, aus einer der leicht zugänglichen phenylirten Tetrazoliumbasen die aromatischen Reste wegzuoxydiren. Da die intacte Phenylreste tragenden Vertreter dieser Körperklasse der Oxydation unzugänglich waren, trachteten wir zuerst, die Phenyle einer der bereits bekannten Tetrazoliumbasen durch Einführung von Sulfo- oder Nitro- und Amidogruppen ihrer Widerstandskraft gegen Oxydationsmittel zu berauben. Es gelang aber in keinem Falle, die beabsichtigten Substitutionen bis zum gewünschten Endproducte durchzuführen. Wir versuchten dann die directe Synthese substituierter Formazylderivate, um sie nach Ueberführung in die entsprechenden Tetrazoliumbasen dem Abbau zu unterwerfen. Einige der bei dieser Gelegenheit dargestellten Verbindungen werden am Schlusse dieser Mittheilung beschrieben werden. Zuletzt fanden wir in dem

Di-*p*-phenetylformazylameisenester,



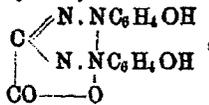
das für unsere Zwecke geeignetste Ausgangsmaterial. Durch Oxydation wurde daraus die

Di-*p*-phenetyltetrazoliumchloridcarbonsäure,



und durch Erhitzen mit Halogenwasserstoff das

Di-*p*-oxydiphenyltetrazoliumbetaïn,



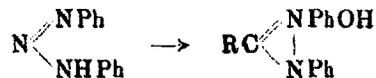
erhalten. Durch Oxydation mit Permanganat in salpetersaurer Lösung konnten die aromatischen Reste abgetrennt werden, wobei wahr-

scheinlich zuerst die nicht fassbare Säure  $\text{COOH} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N.NCOOH} \\ \diagdown \text{N:NCOOH.OH} \end{array}$  entstand, welche durch Abspaltung von drei Mol. Kohlendioxyd und

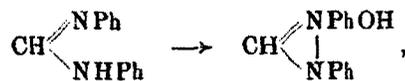
einem Mol. Wasser in das gesuchte Tetrazol,  $\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{N.NH} \\ \diagdown \text{N:N} \end{array}$ , überging,

wovon eine die Theorie nahezu erreichende Menge gewonnen wurde.

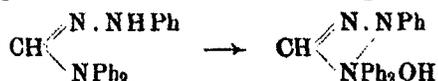
Nachdem somit der Beweis für die Constitution der Tetrazoliumbasen erbracht ist, drängt sich die Frage auf, ob ein dem Ringschluss der Formazyilverbindungen analoger Process auch bei anderen Körpern möglich ist, wenn diese nur Atomgruppen, wie z. B. :NPh und .NHPH, enthalten, welche bei den Formazylderivaten den genannten Vorgang vermitteln. Man hat dabei zunächst an Verbindungen zu denken, welche die angeführten Gruppen als Endglieder einer aus 3 oder mehr Gliedern bestehenden Kette enthalten. Die dreigliedrigen Diazoamidoverbindungen können durch Oxydation möglicherweise in Dreiringe:



übergehen, ebenso die Amidine, z. B.:

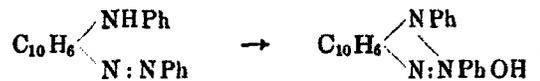


die viergliedrigen Anilamidine können Vierringe liefern, z. B.



Orientirende Versuche haben indessen bisher nur negative Resultate ergeben, was unter Berücksichtigung der schwachen Tendenz zur Entstehung 3- und 4gliedriger Ringe nicht sehr überraschen darf; jedoch sind diese Versuche noch nicht als endgültige zu betrachten.

Die Bildung fünfgliedriger Ringe ist dagegen nicht auf die Formazyilverbindungen beschränkt, sondern erfolgt mit derselben Leichtigkeit auch in anderen, ähnliche Bindungsverhältnisse bietenden Körperklassen, wie z. B. aus der von Zincke <sup>1)</sup> kürzlich festgestellten Bildung einer Triazoliumbase aus dem sog. Benzolazo- $\beta$ -naphtylphenylamin durch Oxydation hervorgeht.



Ebenso leicht erfolgt endlich, wenn auch auf Grund eines etwas anderen Reactionsmechanismus, die Bildung sechsgliedriger Kohlenstoff-Stickstoffringe bei der Oxydation der Osazone zu Osotetrazonen <sup>2)</sup>, z. B.

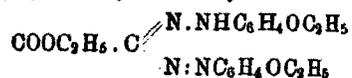


<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 318.

<sup>2)</sup> H. v. Pechmann, diese Berichte, 21, 2751.

Es folgt nun die Beschreibung der in den vorgehenden Zeilen bereits erwähnten Substanzen, dann die mehrerer Derivate derselben und einiger weiterer im Verlauf der Untersuchung dargestellten Verbindungen.

Di-*p*-phenetylformazylameisenester,



Diese als Ausgangsmaterial unserer Untersuchung dienende Verbindung wurde durch Einwirkung von *p*-Diazophenetol auf Acetessigester in alkalischer Lösung dargestellt, also im Princip nach derselben Methode, welche Bamberger zur Gewinnung des Formazylameisenesters ausgearbeitet hat. Während aber der Bildungsreaction gemäss je zwei Moleküle Diazoverbindung auf ein Molekül Acetessigester einwirken, erhält man — wie wir durch eine Reihe nicht mühevoller Versuche festgestellt haben — ein brauchbares Material nur dann, wenn man grosse Ueberschüsse an Ester (ca.  $3\frac{1}{2}$  statt 1 Mol.) und Alkali anwendet. Bei nicht genauer Einhaltung der folgenden Bedingungen erhielten wir immer unbrauchbare Schmierer oder ein durch mehr oder weniger »Phenetolazoacetessigester« verunreinigtes Product.

In 2000 g 24procentiger Natronlauge, in einem Stutzen befindlich und durch Kältemischung gekühlt, giesst man unter Umrühren 75 g Acetessigester, welcher sich alsbald in Form seiner Natriumverbindung wieder abscheidet. Dazu lässt man die aus 50 g *p*-Phenetidin, 375 g Wasser, 100 g rauchender Salzsäure und 90 g Natriumnitrit 1:2 bereitete Diazolösung fliessen, wobei die Temperatur nicht weit über 0° steigen soll. Das Reactionsproduct scheidet sich sofort als feste rothe Masse ab, welche bald schmierig, aber schliesslich auf Zusatz von ca. 800 g Wasser nach 2—3 Stunden wieder hart wird. Ausgewaschen, getrocknet und aus viel kochendem Alkohol umkrystallisirt, beträgt die Ausbeute gegen 40 g an reiner Formazylverbindung.

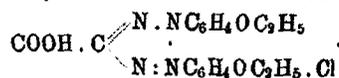
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$ .

Procante: C 62.5, H 6.3, N 14.6.

Gef. » » 62.2, » 6.4, » 14.5.

Glänzende, dunkelrothe Blättchen oder Nadeln mit blauem Reflex aus Alkohol. Schmelzpunkt 127—128°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Aether und Aceton. Concentrirte Schwefelsäure löst mit blaugrüner Farbe.

Di-*p*-phenetyltetrazoliumchloridcarbonsäure,



50 g der vorstehend beschriebenen Formazylverbindung, 150 g Alkohol und 30 g Amylnitrit werden allmählich mit 20 g 40procent-

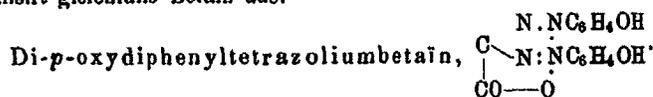
tiger alkoholischer Salzsäure versetzt und sich selbst überlassen. Am nächsten Morgen erwärmt man eventuell bis zur Entfärbung, filtrirt in eine Schale und kocht nach Zusatz von Wasser, bis der Amylalkohol grösstentheils verflüchtigt ist. Da die Isolirung des zunächst entstehenden Tetrazoliumesters Schwierigkeiten bereitet, erhitzt man am besten sofort mit dem vierfachen Volum rauchender Salzsäure, wodurch der Ester zu der schwerlöslichen, im Verlauf von 2 bis 3 Stunden vollständig ausfallenden Säure verseift wird. Zur Reinigung wird sie aus heisser Salzsäure oder aus salzsäurehaltigem Alkohol und Aether umkrystallisirt. Ausbeute 30—35 g.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{19}N_4O_4Cl$ .

Procente: C 55.3, H 4.9, N 14.3, Cl 9.1.

Gef. » » 55.1, » 5.3, » 14.2, » 9.1.

Farblose, glänzende Prismen, werden beim Erhitzen gelb, sintern und schmelzen bei 194—195°. Charakteristisch ist die Leichtigkeit, mit welcher das Salz schon durch kaltes Wasser in das entsprechende Betaïn und Salzsäure gespalten wird. Beim Uebergiessen mit Wasser entsteht eine gelbe Lösung, aus welcher fast unmittelbar das Betaïn ausfällt, während gleichzeitig wieder Entfärbung und saure Reaction eintritt. Aus der Lösung des Salzes in kochender Sodalösung krystallisirt gleichfalls Betaïn aus.



Aus der eben beschriebenen äthylirten Chloridcarbonsäure durch Erhitzen mit Brom- oder Chlorwasserstoff. Je 5 g umkrystallisirtes Chlorid wurden mit 50 g rauchender Salzsäure  $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden auf 140—145° — nicht höher — erhitzt, worauf der Rohrinhalt eine gelbe, nur mit wenigen Oeltröpfchen untermengte Flüssigkeit bilden soll. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Chloräthyl. Verdünnt man das Reactionproduct mit 100 g Wasser, giesst durch ein Stofffilter, fügt noch 100—120 g Wasser zu und stumpft die freie Säure mit Ammoniak ab, so scheidet sich nach eintägigem Stehen das Betaïn in gelblichen Krystallen ab. Ausbeute 2.5—3 g. Die Spaltung gelingt auch durch Kochen mit constant siedender Bromwasserstoffsäure, jedoch ist die Ausbeute weniger gut. Zur Reinigung am zweckmässigsten aus der stark verdünnten ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure abgechieden. Farblose, sechsseitige Blättchen, welche im Exsiccator  $3\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser verlieren.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}N_4O_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  17.4.

Gef. » » 17.3.

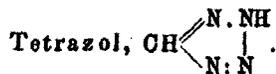
Die Elementaranalyse wurde mit der entwässerten Substanz ausgeführt.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}N_4O_4$ .

Procente: C 56.4, H 3.3, N 18.3.

Gef. » » 56.0, » 4.0, » 18.7.

Das Betaïn schmilzt bei 178—179° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser, von alkalischen Agentien mit rothgelber Farbe aufgenommen und durch Säuren aus dieser Lösung in fimmernenden Blättchen wieder gefällt.



Durch Oxydation des in den Phenylgruppen hydroxylierten Betaïns. Die Lösung von 5 g Betaïn in verdünnter Natronlauge wird auf 1500 ccm gebracht, mit Salpetersäure angesäuert und mit 20 g concentrirter reiner Salpetersäure versetzt. Hierzu lässt man langsam die kalt gesättigte Lösung von ca. 22 g Permanganat fließen, wobei die Temperatur 25° nicht übersteigen soll. Anfänglich findet rasch Entfärbung statt, schliesslich lässt man mit überschüssigem Permanganat stehen, so dass die Flüssigkeit auch nach 1—2 Stunden noch roth gefärbt bleibt. Dann wird mit Alkohol entfärbt, aufgekocht, filtrirt und auf 200 ccm concentrirt. Auf Zusatz von Silbernitrat fallen 2—2.5 g, d. h. gegen 100 pCt. der theoretischen Ausbeute, Tetrazolsilber aus. Krystallisirt aus verdünnter Salpetersäure in prismatischen Nadeln, welche beim Erhitzen explodiren.

Analyse: Ber. für  $\text{CHAgN}_4$ .

Procente: Ag 61.0.

Gef. » » 61.3.

Tetrazol wurde aus dem Silbersalz durch Digestion mit verdünnter Salzsäure und Eindampfen des Filtrates als farblose Krystallmasse erhalten. Nimmt man dieselbe in wenig warmem Alkohol auf, versetzt mit Toluol und kocht hierauf den Alkohol weg, so gewinnt man die Verbindung in glitzernden Prismen, welche den Schmelzpunkt 155° und alle anderen Eigenschaften des Tetrazols zeigen.

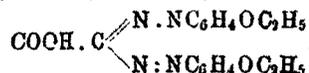
Analyse: Ber. für  $\text{CH}_2\text{N}_4$ .

Procente: C 17.1, H 2.8, N 80.0.

Gef. » » 17.6, » 3.5, » 79.9.

In nahen Beziehungen zu den bisher beschriebenen Verbindungen stehen die folgenden äthoxylierten und hydroxylierten Formazyl- und Tetrazoliumderivate.

Di-*p*-phenetylformazylameisensäure,



Aus dem oben beschriebenen Ester durch 4 Minuten dauerndes Kochen mit Alkohol und Natronlauge. Zur Reinigung aus der Lö-

sung in Kaliumcarbonat wieder abgeschieden und aus Holzgeist umkrystallisirt.

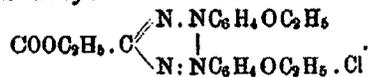
Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{20}N_4O_4$ .

Procente: N 15.7.

Gef. » » 15.5.

Jodähnliche, fast schwarze Säulchen mit blauem Reflex aus absolutem oder rothe Nadelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 147—148°. Die Alkalisalze sind wie die aller Formazylameisensäuren schwer löslich, die Schwermetallsalze verschieden gefärbte Niederschläge.

Di-*p*-phenetyltetrazoliumchloridcarbonester,



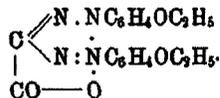
Wird nur schwierig rein erhalten. Wir isolirten den Körper, indem wir den Diphenetylformazylameisenester mit 3 Theilen Alkohol und der nöthigen Menge alkoholischer Salzsäure übergossen und bei 0° gasförmige salpetrige Säure einleiteten. Nachdem Entfärbung eingetreten war, wurde das halb fest ausgefallene Chlorid in viel Chloroform aufgenommen, durch Ligroin abgeschieden und aus Alkoholäther umkrystallisirt. Farblose Prismen, Schmelzpunkt 187°. Wird durch Erwärmen mit Salzsäure zu dem oben beschriebenen Betaïn verseift.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{25}N_4O_4Cl$ .

Procente: N 13.4.

Gef. » » 14.0.

Di-*p*-phenetyltetrazoliumbetaïn,



Aus der entsprechenden, oben beschriebenen Tetrazoliumchlorid-carbonsäure durch Auflösen in viel Wasser oder Alkalicarbonat, worauf das Betaïn allmählich auskrystallisirt. Wohlansgebildete, sechsseitige, einen Stich ins Orangegelbe zeigende Platten aus kochendem Wasser; enthalten 2 Mol. Wasser, welche über Schwefelsäure austreten. Schmp. 113°.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{18}N_4O_4 + 2H_2O$

Procente:  $H_2O$  9.2.

Gef. » » 9.1.

Ber. für  $C_{18}H_{18}N_4O_4$

Procente: N 15.8.

Gef. » » 15.6.

Di-*p*-oxyformazylameisensäure,  $COOH \cdot C \begin{array}{l} \diagup N \cdot NH_2 \\ | \\ \diagdown N : NC_6H_4OH \end{array}$

Durch Reduction des Dioxydiphenyltetrazoliumbetains in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam, wobei die anfänglich rothgelbe

Lösung immer dunkler wird. Wenn die Intensität der Färbung nicht mehr zunimmt, fällt durch Schwefelsäure eine tiefgrüne, schillernde Masse aus, welche aus Eisessig in dunkelgrünen Tafeln krystallisiert. Schmp. 186°. In conc. Schwefelsäure mit indigblauer Farbe löslich.

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

Procente: N 18.7.

Gef. » » 18.3.

Ferner wurden im Verlaufe der Untersuchung folgende Verbindungen dargestellt.

Butanonsäure-2-*p*-phenetylhydrazon,

$CH_3CO.C.COOH$

$N.NHC_6H_4OC_2H_5$ .

Diese im Benzol äthoxylirte »Benzolazoacetessigsäure« wurde in Form ihres Natriumsalzes als Nebenproduct bei der Einwirkung von *p*-Diazophenetol auf Acetessigester erhalten. Von der gleichzeitig entstandenen Formazylverbindung kann es durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol getrennt werden. Die letzten, rothfärbenden Reste derselben können durch Amylnitrit und Salzsäure zerstört werden. Gelbe Prismen aus Alkohol oder anderen organischen Solventien. Schmp. 172—173°. Löslich in verdünnten Alkalien und Alkalicarbonaten.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{14}N_2O_4$ .

Procente: N 11.2.

Gef. » » 11.2.

Di-*m*-nitro- und Di-*p*-nitro-formazylwasserstoff wurden aus Malonsäure und *m*- resp. *p*-Nitrodiazobenzol in essigsaurer Lösung<sup>1)</sup> dargestellt. Braunrothe Nadeln.

Di-*m*-nitroformazylameisenester aus Acetessigester und *m*-Nitrodiazobenzolchlorid in alkalischer Lösung. Rothe Nadelchen aus Eisessig-Alkohol, Schmp. 217°.

Di-*m*-nitrodiphenyltetrazoliumchloridcarbonester wurde daraus durch Oxydation mit Amylnitrit und Salzsäure dargestellt. Farblose Fasern, aus Alkohol-Aether. Schmp. 175—176°.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}N_5O_6Cl$ .

Procente: N 20.0.

Gef. » » 20.2.

Di-*p*-anisylformazylwasserstoff aus Malonsäure und *p*-Diazobenzolacetat. Rothe Prismen aus Holzgeist. Schmp. 88°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}N_4O_2$ .

Procente: N 19.7.

Gef. » » 19.6.

<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 25, 3175.

358. A. Miolati: Ueber die Constitution der Fuchsin<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Ueber diesen Gegenstand sind in der letzten Zeit eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht worden, welche zum Theil die Aethernatur, zum Theil die Salznatur dieser Farbstoffe vertraten. Ich will hier diese verschiedenen Arbeiten nicht einzeln discutiren, ich werde nur die Resultate einiger Versuche mittheilen, welche ich zuerst in der Absicht angestellt hatte, auf einige Bemerkungen von Hrn. Rosenstiehl<sup>2)</sup> zu antworten, dann aber fortgeführt habe, um zur Lösung der Fuchsinfrage einen Beitrag zu liefern.

In einer anderen kleinen Mittheilung<sup>3)</sup> habe ich, gestützt auf die Fähigkeit der wässrigen Lösungen von Parafuchsin, den elektrischen Strom zu leiten, den Schluss gezogen, dass die Rosenstiehl'sche Formel des Parafuchsins auszuschliessen sei, weil sie diesem Verhalten widerspricht, während die Formeln von E. und O. Fischer und von Nietzki damit in Einklang sind.

An den damaligen Schlussfolgerungen habe ich nichts weiter zu ändern, als einen Rechnungsfehler zu berichtigen. In der Berechnung der Leitfähigkeiten habe ich für die Verdünnung Zahlen eingesetzt, welche doppelt so gross waren als in Wirklichkeit, sodass die  $\mu$ -Werthe um die Hälfte kleiner ausgefallen sind. Ich habe die Messungen mit reinem<sup>4)</sup>, wasserfreiem Fuchsin wiederholt und bin zu folgenden Werthen gelangt.

Salzsaures *p*-Rosanilin,  $C_{19}H_{18}N_3Cl$  (bei 25°).

$\nu$	128	256	512	1024
$\mu$	84.24	87.29	91.28	93.27

Durch die Berichtigung des Werthes des elektrischen Leitungsvermögens des Parafuchsins kann man leicht einen Einwand Rosenstiehl's beseitigen. Rosenstiehl meint, dass das *p*-Fuchsin leiten kann, weil es Amidogruppen enthält und sich folglich verhalte wie die organischen Basen im Allgemeinen, welche nach Ostwald<sup>5)</sup> Elektrolyte sind.

Betrachtet man zuerst die für das *p*-Fuchsin erhaltenen Werthe, so sieht man leicht, dass die Zunahme derselben mit wachsender

<sup>1)</sup> Auszug einer in der „Gazzetta chimica Italiana“ zu veröffentlichenden Arbeit.

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. de Paris [3], 9, 833.    <sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 1788.

<sup>4)</sup> Bei dieser Gelegenheit ist es mir ein angenehmes Vergnügen, Hrn. Prof. Laubenheimer in Höchst für die freundliche Sendung reinen Parafuchsins meinen wärmsten Dank auszusprechen.

<sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 364; siehe auch G. Bredig, Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 289.

Verdünnung gering ist, was zu der Folgerung führt, dass das *p*-Fuchsin bei den untersuchten Verdünnungen fast sein Maximum der Dissociation und der Leitfähigkeit erreicht hat. Will man jetzt annehmen, dass das *p*-Fuchsin wie eine Base leitet, so wäre sein Molekül in wässriger Lösung im Sinne des Schemas  $(C_{19}H_{19}N_3Cl)$ ,  $OH'$  gespalten. Die maximale Leitfähigkeit, welche man für ein in solcher Weise dissociirtes Molekül berechnet, wäre dann 190, da die Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyls 167 ist und man für die des Kations  $(C_{19}H_{19}N_3Cl)$  etwa 23 setzen kann<sup>1)</sup>. Der beobachtete Werth und der nach der Theorie der molecularen elektrischen Leitfähigkeit berechnete würden alsdann nicht untereinander stimmen. Ganz anders gestaltet sich die Sache, wenn man das *p*-Fuchsin als Salz betrachtet und für dasselbe eine Dissociation im Sinne des Schemas  $(C_{19}H_{18}N_3)$ ,  $Cl'$  annimmt. Dann ist die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten des Chlors (= 70.2) und des Kations (= 23) sehr annähernd gleich 93.2, ein Werth, welcher mit dem beobachteten vorzüglich übereinstimmt.

Das *p*-Fuchsin verhält sich in Bezug auf das Leitungsvermögen gerade wie die Chlorhydrate anderer Farbstoffbasen, für welche man eine der Rosenstiehl'schen Auffassung analoge Constitution schwer annehmen kann.

Ich gebe hier die Werthe für das Phenosafranin und für das Methylenblau, Farbstoffe, welche ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Jaubert verdanke.

Phenosafranin,  $C_{18}H_{15}N_4 \cdot Cl$  (bei 25°).

$\nu$	128	256	512	1024
$\mu$	79.41	81.69	82.61	83.13

Methylenblau,  $C_{16}H_{18}N_3S \cdot Cl$  (bei 25°).

$\nu$	128	256	512	1024
$\mu$	83.97	93.56	95.76	96.60

Die Thatsachen deuten ohne Zweifel darauf hin, dass das *p*-Fuchsin das salzsaure Salz einer starken Farbbase ist. Auffallend sind deshalb die Beobachtungen von A. Haller und P. Th. Müller<sup>2)</sup>, nach deren ebullioskopischen Bestimmungen *p*-Fuchsin und Krystallviolett in wässrigen Lösungen nicht elektrolytisch gespalten wären. Ich habe die Siedepunktserhöhungen von wässrigen Lösungen von *p*-Fuchsin bestimmt und dabei Werthe erhalten, die etwa halb so gross waren als die berechneten, d. i. die einer fast vollständigen Dissociation in Ionen entsprechen.

Mol.-Gew.: Gefunden: 144.8, 186, 159.8, 149.

Berechnet: 323.7.

<sup>1)</sup> G. Bredig, Beiträge zur Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit, Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 190.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 120, 410.

Natürlich konnten diese Bestimmungen nicht sehr genau ausfallen wegen der geringen zu beobachtenden Siedepunkterhöhungen; ihre Bedeutung aber kann nicht zweifelhaft sein, sie führen zu den nämlichen Schlussfolgerungen wie die elektrische Leitfähigkeit. Siedepunkterhöhungen mit Lösungen von Krystallviolet habe ich nicht ausgeführt; statt dessen bestimmte ich die Leitfähigkeit dieses Farbstoffes.

Salzsaures Hexamethylpararosanilin,  $C_{23}H_{30}N_3 \cdot Cl$  (bei 25°).

$\nu$	128	256	512	1024
$\mu$	78.00	81.60	83.88	84.71

Das Chloratom im Parafuchsin abdissoziiert ist, geht ausserdem noch hervor aus dem Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten der Trichlorhydrate des Leukanilins und des Hydrocyanpararosanilins mit der Leitfähigkeit einer Mischung von Parafuchsin mit 3 Molekülen Salzsäure. Nach Rosenstiehl sollten diese Körper (wenigstens in den Formeln) vergleichbar sein.

H. C:  $(C_6H_4NH_2)_3 \cdot 3HCl$ , Trichlorhydrat des Leukanilins,  
 CN. C:  $(C_6H_4NH_2)_3 \cdot 3HCl$ ,            >            > Hydrocyanpararosanilins,  
 Cl. C:  $(C_6H_4NH_2)_3 \cdot 3HCl$ ,            >            > Parafuchsin.

Besonders die Lösungen der zwei letzteren Körper sollten ein analoges Verhalten zeigen, da in beiden Fällen das Methanwasserstoffatom des Leukanilins durch eine negative Gruppe ersetzt ist. Die erhaltenen Resultate entsprechen aber diesen Voraussetzungen nicht.

Parafuchsin und Salzsäure.

$\nu$	1 Mol.	2 Mol.	3 Mol.
128	$\mu = 291.7$	454.8	700.3
256	327.0	513.6	753.7
512	374.9	579.4	891.4
1024	399.1	651.6	921.1

Leukanilintrichlorhydrat.

$\nu$	128	256	512	1024
$\mu$	343.9	382.4	419.9	465.3

Hydrocyanpararosanilintrichlorhydrat.

$\nu$	128	256	512	1024
$\mu$	361.2	419.9	478.2	539.5

Aus den mitgetheilten Zahlen geht zuerst deutlich hervor, dass sowohl die sauren Salze des Pararosanilins, als auch die Trichlorhydrate des Leukanilins und des Hydrocyanpararosanilins in wässriger Lösung grösstentheils hydrolytisch gespalten sind. Die Mischung eines Moleküls Parafuchsin mit drei Molekülen Salzsäure entfernt sich in ihrem Verhalten so bedeutend von den Trichlorhydraten des

Leukaniline und Hydrocyanpararosanilins, dass man nicht von Analogie sprechen kann. Die beiden letztgenannten Trichlorhydrate, welche die beigelegte Constitution sicher besitzen, zeigen in ihren concentrirten Lösungen nahezu dieselbe Leitfähigkeit; nur ist das Hydrocyanpararosanilinsalz stärker hydrolysirt, was mit seiner Constitution übereinstimmt.

Aus dem bisher Gesagten, welches natürlich auch für die anderen dem *p*-Fuchsin analog constituirten Körper gilt, ist es leicht, das Verhalten der Fuchsine bei den Doppelumsetzungen vorauszusehen. Wenn sie Salze sind, so müssen die darin enthaltenen sauren Gruppen gegenüber ihren typischen Reagentien sich genau so verhalten, wie bei jedem anderen Salz, welches dieselben sauren Gruppen enthält. Herr Dr. Tortelli, welcher auf meine Veranlassung diese Verhältnisse näher studirt hat, ist zu dem Schluss gekommen, dass aus den wässrigen Lösungen des Chlorids, Jodids oder Sulfats des Pararosanilins, wie auch aus den Lösungen des Krystallviolets und des Brillantgrüns mit Silbernitrat resp. Baryumchlorid sowohl in der Kälte als auch in der Wärme, in saurer oder neutraler, verdünnter oder concentrirter Lösung alles Chlor, Jod,  $\text{SO}_4$  vollständig niedergeschlagen wird. Die Belegzahlen finden sich in der folgenden Abhandlung von Dr. Tortelli; ich beschränke mich darauf, hervorzuheben, dass dieses Verhalten an sich nicht auffallend ist, aber dass es mit der Auffassung Rosenstiehl's in Widerspruch steht.

Aber auch ein anderes Argument spricht gegen die Aethernatur der Amidotriphenylmethanfarbstoffe, nämlich die Absorptionsspectra der Fuchsinderivate. Es ist bekannt, dass das Vermögen, gewisse Strahlen auszulöschen, eine eminent constitutive Eigenschaft des Moleküls ist. Man braucht nur einen Blick auf die Absorptionsspectra der verschiedenen analog constituirten Farbstoffe zu werfen, um sich davon zu überzeugen.

Wenn die Derivate einer Farbbase (der Amidotriphenylmethangruppe) mit verschiedenen Säuren die saure Gruppe an dem Methankohlenwasserstoff fixirt hätten, so sollten die Absorptionsspectra verschieden sein, gerade wie die Spectra der Chlorofluoresceine verschieden sind von denjenigen der entsprechenden Bromo- oder Jodo-derivate. Man beobachtet dagegen gerade das Gegentheil. Aus den Untersuchungen<sup>1)</sup> Ostwald's »Ueber die Farbe der Ionen« folgt, dass die Salze des Fuchsins mit den verschiedensten Säuren ein und dasselbe Absorptionsspectrum besitzen, wie die spectrometrischen Bestimmungen und die photographischen Aufnahmen mit Unzweideutigkeit zeigen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 9, 598.

Die Frage nach der Natur der Fuch sine hätte man definitiv lösen können, wenn es gelungen wäre, ein gefärbtes Cyanhydrat des Pararosanilins darzustellen, isomer mit dem Hydrocyanrosanilin,  $\text{NC} \cdot \text{C} : (\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ , und in seinen Eigenschaften dem Parafuchsin entsprechend.

Zu diesem Zwecke liess ich von Hrn. Dr. Tortelli einige Versuche anstellen, über welche er in folgender Mittheilung berichtet. Nach vielen vergeblichen Versuchen hat es sich herausgestellt, dass man bei der Einwirkung der Cyanide der Schwermetalle auf das Parafuchsin nicht zu Hydrocyanpararosanilin gelangt, sondern zu Doppelsalzen, welche die Cyangruppe enthalten. Herr Dr. Tortelli hat speciell das Verhalten des Quecksilbercyanids studirt und bei dessen Einwirkung auf *p*-Fuchsin ein Salz von der Zusammensetzung  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot (\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3)\text{Cl}$  erhalten, welches in den Eigenschaften vollkommen einem Salze entspricht, das unter denselben Versuchsbedingungen durch die Einwirkung des Quecksilberchlorids auf *p*-Fuchsin entsteht:  $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3)\text{Cl}$ .

Diese Doppelsalze haben uns den Weg angedeutet, welcher zu gefärbten Doppelsalzen des Pararosanilincyanhydrats mit Quecksilbercyanid führt. Durch Einwirkung gasförmiger Blausäure auf Triamidotriphenylcarbinol bei Anwesenheit von Quecksilbercyanid konnte Herr Dr. Tortelli unter bestimmten Bedingungen zwei Doppelsalze von der Zusammensetzung

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot (\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3)\text{CN}$  und  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2(\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3)\text{CN}$  erhalten. Bei Anwendung von Quecksilberchlorid an Stelle des Cyanids gelang es ihm, ein Salz  $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3)\text{CN}$  darzustellen.

Alle diese Doppelsalze haben im Ganzen die nämlichen Eigenschaften wie die schon oben erwähnten, welche den *p*-Fuchsin salzen im Allgemeinen entsprechen.

Die beiden Doppelcyanide konnten nicht durch Einwirkung des Quecksilbercyanids auf das Hydrocyanpararosanilin erhalten werden. Durch die Zersetzung derselben mit Schwefelwasserstoff entfärbt sich die alkoholische Lösung nicht; jedoch erhält man bei der Eintrocknung im Vacuum ein Product, welches zwar durch Silbernitrat fällbare Blausäure enthält, aber nicht rein ist und sich nicht reinigen lässt.

Durch diese Versuche hat Hr. Dr. Tortelli den absoluten Beweis nicht erbringen können, dass ein gefärbtes *p*-Rosanilincyanhydrat in freiem Zustand existirt; seine Existenz ist jedoch sehr wahrscheinlich gemacht.

Es ist möglich, dass die Darstellung eines gefärbten Cyanhydrats bei anderen, dem *p*-Rosanilin analogen Farbbasen gelingen wird. Ich beabsichtige, Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Wir wollen jetzt nur noch die Thatsache etwas näher betrachten, auf welche Hr. Rosenstiehl seine Aetherformel wesentlich stützt.

Er fand, dass das *p*-Rosanilin und ähnliche Farbbasen ein Molekül Halogenwasserstoff mehr binden können, als der Zahl der vorhandenen Amidgruppen entspricht. Ich habe in meinem ersten Aufsatz schon bemerkt, dass die Imidoäther nach Pinner im Stände sind, zwei Moleküle Salzsäure zu binden. Fischer und Jennings <sup>1)</sup> wiesen auf die allgemeine Eigenschaft der ungesättigten Verbindungen hin, Salzsäure zu binden. Ich kann jetzt eine eigene Beobachtung hinzufügen, welche der Beobachtung Rosenstiehl's jede theoretische Bedeutung entzieht.

Ich habe nämlich, mit derselben Wahrscheinlichkeit wie Hr. Rosenstiehl für die Farbbasen, so auch für das Leukanilin,  $\text{HC}:(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$ , bewiesen, dass es ein Chlorhydrat von der Formel  $(\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3) 4 \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  zu geben vermag.

Wenn man durch eine alkoholische Suspension von Leukanilin Salzsäuregas längere Zeit durchleitet, so erhält man ein Chlorhydrat, welches mit Aether gewaschen und über Kalk im Vacuum getrocknet, stets mehr Salzsäure enthält, als der Formel  $(\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3) 3 \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  entspricht. In der That fand ich darin einmal nach 3 tägigem Stehen im Exsiccator 31.06 pCt. Chlor und nach 12 Tagen noch 30.18 pCt. Bei einer anderen Darstellung fand ich nach 2 Tagen 29.84 pCt., nach 18 Tagen 29.92 pCt. Chlor. Für die Formel  $(\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3) 3 \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  berechnet man einen Chlorgehalt von 25.52 pCt., für  $(\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3) 4 \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  dagegen 31.29 pCt. Dass die Substanz Wasser enthält, konnte ich dadurch beweisen, dass ich eine gewogene Menge Substanz bei 110° erhitze und den Gewichtsverlust sowie die entweichende Salzsäure bestimmte. Ich fand, dass die Substanz 3.54 pCt. Wasser enthielt, während man für die oben angegebene Formel 3.82 pCt. berechnet. Ich fand ausserdem, dass die Substanz nach 2 1/3 stündigem Erhitzen bei 110° in einem Luftstrom noch einen Ueberschuss von Chlor enthielt und zwar 26.44 pCt. der angewandten oder 28.30 pCt. der zurückbleibenden trockenen Substanz. Für  $(\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3) 3 \text{HCl}$  berechnet man einen Chlorgehalt von 26.68 pCt.

Diese von mir gefundenen Thatsachen beweisen also deutlich, dass man auf eine Beobachtung, wie die des Hrn. Rosenstiehl nicht die Constitution einer Körperklasse stützen kann. Die Constitutionsformel der Fuchsine, welche sie auch sei, muss dem Verhalten derselben entsprechen. Dass dies Verhalten dem der Salze vollkommen analog ist, ist kaum zu bezweifeln. Deshalb muss jede Constitutionsformel vor allem ausdrücken, dass die Fuchsine Salze sind.

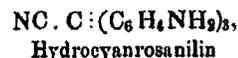
Rom. Istituto chimico. Juni 1895.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2221.

354. M. Tortelli. Zur Constitution der Fuch sine<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Die Constitution der Fuchsinfarbstoffe, welche nach den grundlegenden Arbeiten von E. und O. Fischer erwiesen zu sein schien, ist im Laufe der letzten Jahre von neuem Gegenstand der Discussion gewesen, besonders nachdem Rosenstiehl in der That sache, dass aus *p*-Rosanilin und Hexamethylrosanilin Salze mit 4 Mol. und aus der Malachitgrünbase solche mit 3 Mol. Halogenwasserstoff erhalten werden können, eine Stütze seiner Auffassung von der Constitution dieser Verbindungen erblicken wollte. Obschon A. Miolati<sup>2)</sup> bewiesen hatte, dass das *p*-Fuchsin in wässriger Lösung elektrolytisch gespalten ist, d. h. dass es sich wie ein Salz verhält, und obschon E. Fischer und Jennings<sup>3)</sup> auf die vollständige Verschiedenheit hingewiesen haben, welche sie zwischen dem *p*-Fuchsin und dem Hydrocyanpararosanilin beobachten, während dieselben nach den Ansichten Rosenstiehls analog constituirt sein sollten



so hat Rosenstiehl in einer Reihe von Abhandlungen seine Ansicht gerade so hingestellt, als ob sie absolut bewiesen wäre. Eine nochmalige Discussion der Frage, obschon sie eigentlich kaum nöthig, war deshalb dennoch erwünscht. Hr. Dr. Miolati hat in der vorangehenden Abhandlung seine Schlussfolgerungen mitgetheilt. Die Fuch sine sind in wässriger Lösung elektrolytisch gespalten wie die Salze, da sie die Elektrizität leiten, kleinere Siedepunkterhöhungen zeigen und dieselben Absorptionsspectra besitzen.

Um den Ionenzustand eines Körpers zu erkennen, kann man ausser den physikalischen auch die chemischen Methoden vielfach anwenden, indem man beobachtet, welches die Complexe sind, die sich mit den Ionen anderer Salze austauschen. Wenn die Fuch sine wirklich Salze sind, so müssen die darin enthaltenen sauren Gruppen die Fähigkeit besitzen, unlösliche Verbindungen zu bilden, wenn sie mit solchen positiven Ionen zusammenkommen, welche mit ihnen undissociirte Verbindungen geben.

In dem ersten Theil meiner Untersuchungen bringe ich den Nachweis, dass die in den Fuchsinen enthaltenen Säureradicalc sich gegenüber ihren typischen Reagentien genau so verhalten wie in jedem anderen Salz.

<sup>1)</sup> Auszug einer in der »Gazzetta chimica Italiana« zu veröffentlichenden Arbeit.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1788.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2221.

In dem zweiten Theil referire ich über die Versuche zur Darstellung eines gefärbten Cyanhydrats des *p*-Rosanilins, welches isomer mit dem Hydrocyanpararosanilin,  $\text{NC}\cdot\text{C}:(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$ , sein sollte.

1. Ueber das Verhalten der Säureradicale der Fuch sine.

Ich habe das Verhalten des an verschiedene Farbbasen gebundenen Chlors, Jods,  $\text{SO}_4$  gegenüber Silbernitrat und Chlorbaryum studirt. Die Versuchsbedingungen wurden immer gewechselt, um zu sehen, ob das Ion immer vollständig niederschlagen würde. Die angewandten Lösungen von Silbernitrat, Chlorbaryum, Salpetersäure etc. waren 10 procentige.

Wasserhaltiges Pararosanilinchlorhydrat,  $(\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3)\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Procents Cl. 8.96.

1) 0.3146 g Substanz in 450 ccm kaltem Wasser gelöst und 20 ccm Silbernitratlösung hinzugefügt — ohne Säure nach 24 Stunden filtrirt etc. Gef. 8.77 pCt.

2) 0.4640 g Substanz in 250 ccm warmem Wasser gelöst, 20 ccm Silbernitrat und 20 ccm Salpetersäure hinzugefügt. Gef. 8.84 pCt.

3) 0.1581 g Substanz in 250 ccm warmem Wasser gelöst, 10 ccm Silbernitrat und 10 ccm Salpetersäure hinzugefügt. Gef. 8.90 pCt.

Wasserfreies Parafuchsin  $(\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3)\text{Cl}$ .

Ber. Procents Cl 10.96.

1) 0.3696 g Substanz in 300 ccm warmem Wasser gelöst, 15 ccm Silbernitrat und 25 ccm Salpetersäure hinzugefügt. Gef. 10.89 pCt.

2) 0.356 g Substanz in 300 ccm warmem Wasser gelöst, 15 ccm Silbernitrat hinzugefügt ohne Säure. Gef. 10.75 pCt.

3) 0.2951 g Substanz in 200 ccm warmem Wasser gelöst, 10 ccm Silbernitrat und 10 ccm Salpetersäure hinzugefügt. Gef. 10.85 pCt.

4) 0.5609 g Substanz in 350 g Wasser gelöst, in der Kälte 20 ccm Silbernitrat hinzugefügt, ohne Säure. Gef. 10.74 pCt.

5) 0.7474 g Substanz in stark saurer Lösung in der Wärme mit überschüssigem Silbernitrat gefällt. Gef. 10.79 pCt.

6) 0.2717 g Substanz wurden in der Wärme mit Soda zersetzt, filtrirt und im Filtrat das Chlor wie gewöhnlich bestimmt. Gef. 10.89 pCt.

7) Die Substanz wurde mit Kalk geglüht und das Chlor dann bestimmt. Gef. 10.89 pCt.

Pararosanilinjodid,  $(\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3)\text{J}$ , wurde aus der Farbbase mit Jodwasserstoff erhalten. Es ist wasserfrei in kaltem Wasser wenig löslich. Seine Eigenschaften sind die der anderen *p*-Rosanilinsalze.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben:

$$\begin{array}{r} \nu = 512 \qquad 1024. \\ \mu = 83.03 \qquad 90.07. \end{array}$$

Jodgehalt: Ber. Procents 30.57.

Gef. » 30.55, 30.62.

Die erste Bestimmung wurde in der Kälte in neutraler Lösung ausgeführt, die andere in der Wärme und in stark saurer Lösung. Pararosanilinsulfat,  $(C_{15}H_{13}N_3)_2SO_4 + 8H_2O$ , wurde aus der Base mit Schwefelsäure erhalten. In kaltem Wasser sehr wenig löslich. Die Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben:

$\nu =$	256	512	1024
$\mu =$	83.39	85.12	86.26.
H <sub>2</sub> O Ber. Procente	17.64.	Gef. 17.67,	17.69.
SO <sub>4</sub> » »	14.29.	» 14.17,	14.37, 14.41.

Die erste Schwefelsäurebestimmung wurde in der Kälte bei Abwesenheit von Säure ausgeführt, die zweite in der Wärme bei Anwesenheit von Salzsäure, die dritte endlich in der Wärme ohne Säure.

#### Krystallviolett, $(C_{25}H_{30}N_3)Cl$ .

Chlorgehalt Ber. Proc. 8.68.

- 1) 0.2645 g Substanz in 300 ccm Wasser gelöst, in der Kälte bei Abwesenheit von Säure mit 20 ccm Silbernitrat gefällt. Gef. 8.42 pCt.
- 2) 0.2645 g Substanz in 100 ccm Wasser gelöst, in der Kälte 20 ccm Salpetersäure und 15 ccm Silbernitrat hinzugefügt. Gef. 8.47 pCt.
- 3) 0.2645 g Substanz in 100 ccm Wasser gelöst, in der Wärme 25 ccm Salpetersäure und 25 ccm Silbernitrat hinzugefügt. Gef. 8.55 pCt.
- 4) 0.3599 g Substanz in 200 ccm Wasser gelöst, in der Wärme 20 ccm Salpetersäure und 15 ccm Silbernitrat hinzugefügt. Gef. 8.48 pCt.

Brillantgrün,  $(C_{27}H_{33}N_3)SO_4H$ . Es wurde ein gereinigtes Handelsproduct untersucht.

SO<sub>4</sub> Ber. Procente 19.92.

Gef. » 20.15, 20.10.

Beide Bestimmungen wurden in der Wärme ausgeführt, die eine bei Abwesenheit, die andere dagegen bei Anwesenheit von Salzsäure.

Aus allen diesen Bestimmungen geht mit Sicherheit hervor, dass die negativen Reste der Fuch sine durch ihre eigenen Reagentien stets vollständig gefällt werden. Die Fuch sine verhalten sich also auch in dieser Hinsicht wie echte Salze.

#### 2. Ueber einige Doppelsalze des Pararosanilins.

Bei der Einwirkung des Cyankaliums auf die *p*-Rosanilinsalze hat H. Müller<sup>1)</sup> das Hydrocyanpararosanilin, NC . C :  $(C_6H_4NH_2)_3$ , erhalten, in welchem die Cyangruppe am Methankohlenstoff gebunden ist, weil man durch Diazotirung das Triphenylacetoneitril<sup>2)</sup> bekommt. Das Hydrocyanpararosanilin unterscheidet sich durch seine Farblosigkeit und Unlöslichkeit ganz scharf von den Fuchsinen, und es ist

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1866, 2.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2221.

deshalb unnatürlich, anzunehmen, dass die löslichen und gefärbten Fuchsine analog constituirt seien. Um die Verschiedenheit der Constitution des Hydrocyanpararosanilins und der Fuchsine zu beweisen, habe ich ein *p*-Rosanilincyanhydrat darzustellen versucht, welches in seinen Eigenschaften den *p*-Rosanilinsalzen entsprechen würde. Die Reindarstellung dieses Cyanhydrats ist mir leider nicht geglückt. Man kann aber von ihm wenigstens Doppelsalze darstellen.

Durch Einwirkung des Cyanbaryums auf *p*-Rosanilinsulfat oder des Cyanammoniums und der Blausäure auf die freie Base erhält man immer die Verbindung Müller's.

Anders verhält sich dagegen Quecksilbercyanid.

#### Einwirkung des Quecksilbercyanids auf *p*-Fuchsin.

Erhitzt man 1 Mol. beider Körper in wässrig-alkoholischer Lösung zum Sieden, so nimmt die Lösung eine dunklere Farbe an, und nach dem Filtriren und Erkalten erhält man kleine dünne Nadelchen, welche einen grünen metallischen Glanz besitzen und wenig löslich in kaltem, mehr in warmem Wasser sind.

Analyse: Ber. für  $(C_{19}H_{18}N_3)Cl.Hg(CN)_2$ .

Procente: Hg 34.77.

Gef. " » 34.70, 34.79, 34.80.

Einwirkung des Quecksilberchlorids auf das *p*-Fuchsin wurde studirt, um zu sehen, ob man eine der obigen entsprechende Verbindung erhalten würde. So ist es in der That. Der erhaltene Körper krystallisirt aus Alkohol in dünnen Tafeln, aus Wasser erhält man ein krystallinisches Pulver.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{18}N_3.Cl.HgCl_2$ .

Procente: Hg 33.70, Cl 17.37.

Gef. " » 33.65, 33.52, " 17.52, 17.93.

#### Einwirkung der Blausäure auf *p*-Rosanilin bei Anwesenheit von Quecksilbercyanid.

Leitet man in eine Mischung von Quecksilbercyanid und *p*-Rosanilin in Alkohol nicht über  $0^\circ$  Blausäuregas ein, so färbt sich der Alkohol immer mehr dunkelroth. Nach einigen Stunden ist fast alles in Lösung gegangen. Aus dem Filtrat scheiden sich Krystalle ab, welche das Aussehen der oben erwähnten Doppelsalze haben. Das Quecksilbercyanid scheint unter diesen Umständen zwei Producte zu liefern; jedoch habe ich das eine nur einmal, das andere dagegen immer erhalten.

Das erstere entspricht der Formel  $(C_{19}H_{18}N_3)CN.Hg(CN)_2$  und bildet grüne Tafeln mit broncefarbigem Reflex.

Analyse: Ber. Procente: Hg 35.35.

Gef. " » 35.20.

Die andere Verbindung, die man stets und in grosser Menge erhalten kann, hat die Formel  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2(\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2)\text{CN}$ . Sie stellt ein krystallinisches, grünes, röthliches Pulver dar, welches in Wasser wenig löslich ist, während es sich in Alkohol mit intensiver Fuchsinfarbe löst.

Analyse: Ber. Proc.: N 15.93; Hg 22.78.

Gef. » » 15.96; » 22.49, 22.91, 22.57, 22.75, 22.89.

Diese beiden Doppelcyanide werden durch siedendes Wasser unter Bildung von Hydrocyanpararosanilin zersetzt. Man kann sie jedoch aus Quecksilbercyanid und der Verbindung Müller's nicht erhalten. Wenn die Doppelcyanide mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden, so fällt Quecksilbersulfid, aber die Lösung bleibt fuchsinroth gefärbt. Beim Einengen des Filtrats bei gelinder Wärme oder im Vacuum erhält man krystallinische Krusten, welche grün sind, metallischen Glanz haben und Blausäure enthalten. Sie sind in Wasser wenig, leicht in Alkohol mit Fuchsinfarbe löslich. Wenn man sie reinigen will, so zersetzen sie sich und liefern Hydrocyanpararosanilin. Die Existenz eines gefärbten Cyanhydrats des *p*-Rosanilins ist trotzdem sehr wahrscheinlich.

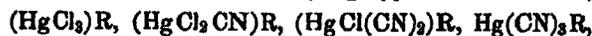
**Einwirkung der Blausäure**  
auf *p*-Rosanilin bei Anwesenheit von Quecksilberchlorid.

Um die Reihe dieser Doppelsalze zu vervollständigen, habe ich auch dasjenige aus Quecksilberchlorid und *p*-Rosanilincyanhydrat dargestellt, indem ich analog der Darstellung der Doppelcyanide statt des Quecksilbercyanids Quecksilberchlorid in Anwendung brachte. Das erhaltene Salz entspricht der Formel  $\text{HgCl}_2(\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2)\text{CN}$  und ist beständiger als die Doppelcyanide; es bildet lange grüne glänzende Krystalle, welche wenig in kaltem Wasser, leichter in warmem Wasser und in Alkohol löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: Hg 34.22.

Gef. » » 34.56, 34.20.

Die in dieser Mittheilung beschriebenen Doppelsalze bilden eine vollständige Reihe, in welcher, ausgehend von dem Doppelchlorid, das Chlor Atom für Atom durch die Cyangruppe substituirt wird,



wo R das Radical des *p*-Rosanilins darstellt. Allein steht das Salz  $\text{Hg}(\text{CN})_4\text{R}_2$ .

Alle diese Salze besitzen ähnliche Eigenschaften sowohl in festem Zustande als in Lösung, Eigenschaften, welche denen der einfachen *p*-Rosanilinsalze entsprechen.

Berücksichtigt man die in dieser Mittheilung angeführten That- sachen und sucht man, welche unter den für das *p*-Fuchsin vorge-

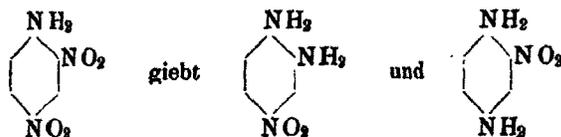
schlagenen Formeln mit ihnen im Einklang steht, so ergibt sich ohne Weiteres, dass die Aetherformel ausgeschlossen werden muss, während die anderen Formeln von Fischer und Nietzki dem Verhalten des *p*-Fuchsin wohl entsprechen, weil sie ausdrücken, dass das Fuchsin ein Salz ist.

Rom, Istituto chimico Juli 1895.

355. F. Kehrman: Ueber die Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf 1-Amino-2,4-dinitrobenzol und seine Analogen.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Gelegentlich einer Darstellung des von Gottlieb<sup>1)</sup> entdeckten und später von E. Heim<sup>2)</sup> durch Reduction des 1,2,4-Dinitranilins mit alkoholischem Schwefelammonium dargestellten und weiter untersuchten 4-Nitro-1,2-phenylendiamins machte ich die Beobachtung, dass die alkoholischen Mutterlauge des Orthodiamins bei freiwilliger Verdünnung dunkelbraune, metallisch grünlänzende Nadeln ausschieden. Meine durch das Aussehen der Krystalle geweckte Vermuthung, dass hier Ladenburg's<sup>3)</sup> Nitroparaphenylendiamin vorlag, hat sich durch die nähere Untersuchung bestätigt. Dieses Nitroparaphenylendiamin ist ein regelmässig in nicht unerheblicher Menge auftretendes Nebenproduct bei der Bereitung des Nitroorthophenylendiamins nach dem Verfahren von Heim. Schwefelammonium führt demnach das 1-Amino-2,4-dinitrobenzol gleichzeitig in die beiden theoretisch vorauszusehenden Diamine über.



Um beide Reductionsproducte zu trennen, kann man den Umstand benutzen, dass das Derivat des Paraphenylendiamins stärker basisch und in Wasser viel löslicher ist, als dasjenige des Orthophenylendiamins. Man verdampft die alkoholischen Mutterlauge, aus welchen die Hauptmenge des Nitroorthodiamins auskrystallisirt ist, auf dem Wasserbade zur Trockne, zieht wiederholt mit siedender, stark verdünnter Salzsäure aus und fällt die filtrirte heisse Lösung der Chlorhydrate vorsichtig mit Ammoniak, wodurch es gelingt, fast alles Nitro-

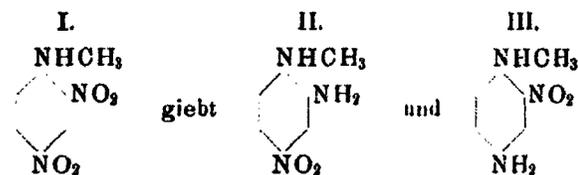
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 85, 27.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2305.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 147.

orthodiamin abzuscheiden. Sobald kein Niederschlag mehr entsteht, wird filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt dann auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak nach dem Abkühlen das Para-Derivat in grünlänzenden Nadelchen, welche zur vollkommenen Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Ein so erhaltenes Präparat zeigte sich mit dem von Ladenburg aus dem Nitrodiacetparaphenyldiamin durch Kochen mit concentrirter Salzsäure erhaltenen 2-Nitro-1.4-phenyldiamin in allen Stücken identisch. Der Schmelzpunkt wurde bei 134—135° gefunden.

Diese Bildungsweise der Nitroparadiamine neben den Nitroorthodiaminen durch Reduction der Dinitraniline vom Typus des 1-Amino-2.4-dinitrobenzols mit alkoholischem Schwefelammonium scheint eine sehr allgemeine zu sein. Gemeinsam mit Hrn. Messinger habe ich vor einiger Zeit <sup>1)</sup> das 1.2.4-Dinitromethylanilin (Formel I) mit alkoholischem Schwefelammonium reducirt und dabei die damals nicht weiter verfolgte Beobachtung gemacht, dass neben dem als Hauptproduct auftretenden Derivat des Orthodiamins (Formel II) in nicht unerheblicher Menge ein die Mutterlaugen roth färbender Körper entsteht, welcher beim freiwilligen Verdunsten in dicken grünlänzenden Prismen krystallisirte. Die Wiederaufnahme dieser Beobachtung hat nun ergeben, dass auch in diesem Falle das entsprechende Derivat des Paradiamins (Formel III) vorlag.



Dasselbe kann in der beschriebenen Art und Weise leicht von dem Orthodiamin getrennt werden und krystallisirt aus siedendem Wasser in fast schwarzen messingglänzenden Prismen, welche beim Zerreiben ein rothes Pulver geben und in Wasser mit fuchsinrother Farbe löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 109—110°. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknete fein gepulverte Substanz verwendet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ .

Procente: C 50.30, H 5.38, N 25.15.

Gef. » » 50.81, » 5.51, » 25.39.

In verdünnten Säuren löst sich die Base unter Bildung rothgelber, gut krystallisirender, leicht löslicher Salze.

Wie Hr. Radermacher kürzlich gefunden hat, liefert auch das aus Dinitrochlorbenzol und Anilin entstehende 1.2.4-Dinitrodiphenyl-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. (II) 46, 573.

amin bei der Behandlung mit alkoholischem Schwefelammonium neben Nitrophenyl-*o*-phenylendiamin eine zweite Base, nach ihren Eigenschaften zu urtheilen, das entsprechende Nitrophenylparaphenylendiamin.

Die Schlussfolgerung, welche Heim aus den Resultaten seiner Versuche über die Reduction aromatischer Dinitraminokörper zieht, dass nämlich die Amidirung durch Schwefelammonium in Ortho-Stellung zur Aminogruppe stattfindet, kann jedenfalls nicht länger aufrecht erhalten werden, da auch gleichzeitig und unabhängig davon die in Para-Stellung befindliche Nitro-Gruppe reducirt wird. Die Wirkung des alkoholischen Schwefelammoniums auf aromatische Dinitroaminoderivate bedarf einer erneuten eingehenden Untersuchung.

Geuf, Juli 1895. Universitätslaboratorium.

### 356. F. Kehrman: Ueber die Beziehungen der Induline zu den Safraninen.

(Eingegangen am 15. Juli.)

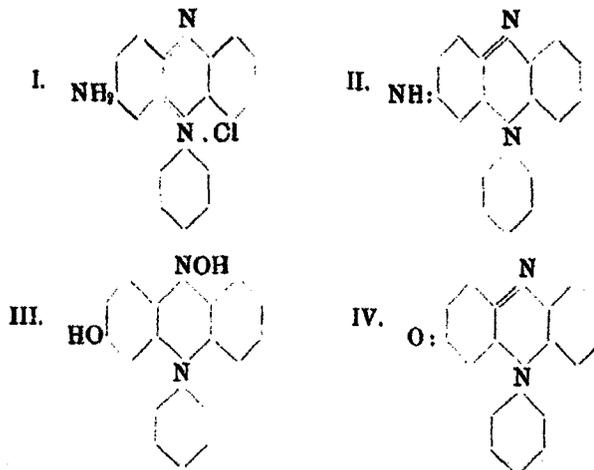
#### Allgemeiner Theil.

Da die kürzlich <sup>1)</sup> von O. Fischer und E. Hepp ausführlich mitgetheilten Beobachtungen über die Umwandlung des Aposafrafrins in das einfachste Indulin der Benzol-Reihe sich mit meinen auf eine grössere Versuchsreihe gestützten Ansichten über die genetischen Beziehungen der Induline zu den Safraninen nicht in Einklang bringen liessen, bin ich veranlasst worden, die Versuche der genannten Chemiker zum Theil zu wiederholen. Hierbei hat sich herausgestellt, dass Jene ihre Versuchsergebnisse nicht richtig interpretirt haben, und dass die von ihnen vertretene Auffassung der Beziehungen beider Körperklassen nicht länger haltbar ist.

Indem ich mir vorbehalten muss, an anderer Stelle näher auf die theoretische Seite der Frage einzugehen, beschränke ich mich hier darauf, nur die den Kern der Sache berührenden Versuche von Fischer und Hepp kurz anzuführen. Die Genannten haben das von Nietzki und Otto <sup>2)</sup> beschriebene Chlorhydrat des Aposafrafrins (Formel I)

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 187.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1590.

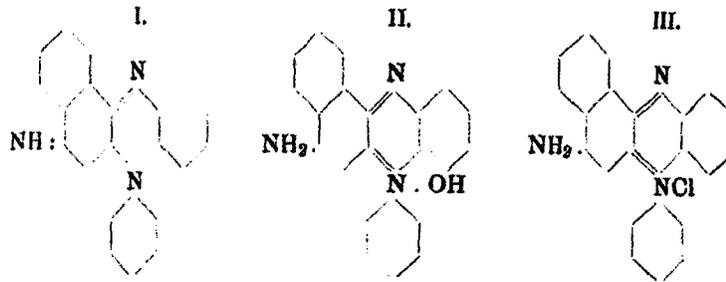


durch zweistündiges Erwärmen mit der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge Anilin auf dem Wasserbade in ein neues Chlorhydrat übergeführt, welches nach ihrer Meinung mit dem Aposafrafrinchlorid isomer ist, und welches sie als das Chlorhydrat des einfachsten Benzolindulins (Formel II) auffassen. Die aus dem neuen Chlorhydrat dargestellte Base ist von der Aposafrafrin-Base ganz verschieden, bildet eine eigene, von den Aposafrafrin-Salzen verschiedene Salzreihe und wird durch Eisessig und Salzsäure bei 160—170° in einen Körper übergeführt, dem die Formel III erteilt wird, und welcher als ein Hydrat des Benzolindons aufgefasst wird. Das Benzolindon selbst (Formel IV) erhalten sie aus der gleichen Base durch Erhitzen mit Baryt-Wasser und Alkohol auf 140—145°. Aus diesen Beobachtungen ziehen Fischer und Hepp den Schluss, dass Induline und Safranine Repräsentanten verschiedener Körperklassen sind, die durch umlagernd wirkende Agentien in einander verwandelt werden können.

Dem gegenüber war ich auf Grund eigener Versuche<sup>1)</sup> seit längerer Zeit zu der Ueberzeugung gelangt, dass die sauerstofffreien Indulin-Basen und die Indone nichts Anderes sind, als parachinoide Anhydride von Amino- resp. von Oxy-Azonium-Basen, während sich deren Salze und Hydrate von der orthochinoïden Azonium-Form ableiten.

Diese Auffassung kommt in den nachfolgenden Formeln des Rosindulins (Formel I), seines Hydrats (Formel II) und seines Chlorhydrats (Formel III) zum Ausdruck.

<sup>1)</sup> Siehe besonders diese Berichte 23, 2446; 24, 584 und 2167, 27, 3348.



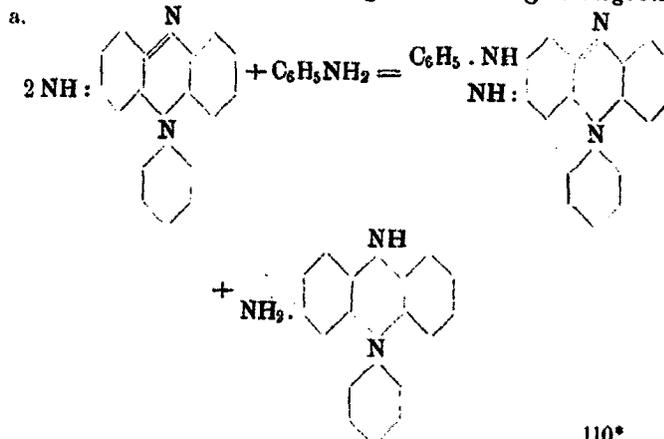
Da die Safranine allgemein als amidirte Azonium-Basen aufgefasst werden, erscheinen die sauerstofffreien Indulin-Basen als para-chinoide Anhydride solcher Safranine, welche mindestens eine Amino-Gruppe in Parastellung zum nicht alkylirten Azin-Stickstoff enthalten, während solche Safranine, so gut wie die zugehörigen Indulin-Basen nur eine einzige Reihe einsäuriger Salze bilden, denen gerade wie allen übrigen Safranin-Salzen die orthochinoide Azonium-Form zukommt. Eine Bestätigung oder aber Widerlegung der Resultate von Fischer und Hepp über die Umlagerung des einfachsten Safranins, des Aposafranins, in das einfachste Benzolindulin musste eine Entscheidung zu Gunsten einer von beiden sich entgegenstehenden Auffassungen herbeiführen. Die folgenden Versuche haben nun die Unhaltbarkeit der von Fischer und Hepp vertretenen Auffassung dargethan, während sie mit der meinigen im besten Einklang sind und derselben als neue starke Stütze dienen.

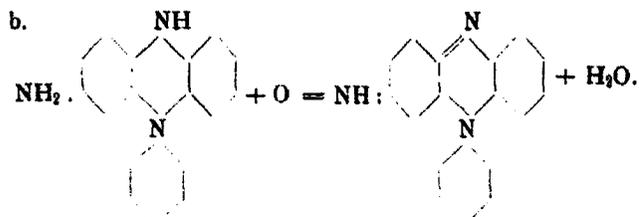
#### Experimenteller Theil.

(Gemeinsam mit den HHrn. M. Tikhvinsky und H. Fühner bearbeitet.)

Gemeinsam mit Hrn. Tikhvinsky habe ich das Folgende festgestellt.

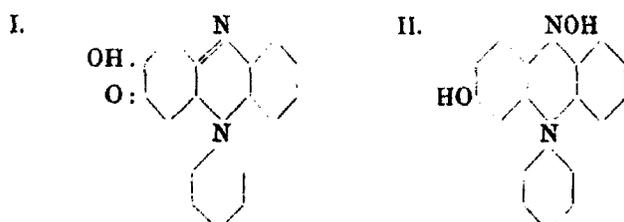
I. Die Einwirkung des Anilins auf das Aposafraninchlorid besteht in einer Anilirung und ist der Wirkung des Anilins auf Chinone vergleichbar. Dieselbe lässt sich durch die folgende Gleichung wiedergeben:





Es bildet sich also Anilino-Aposafranin neben Hydro-Aposafranin, welches letztere, durch den Sauerstoff der Luft schnell in Aposafranin zurückverwandelt, seinerseits weiter anilirt wird. In der That verläuft der Process unter deutlicher Wasserbildung.

II. Durch Einwirkung von Eisessig und Salzsäure im Rohre bei 160—170° wird das Anilino-Aposafranin unter Abspaltung von Anilin in ein Oxybenzolindon übergeführt, welches identisch mit dem von Hrn. H. Fühner dargestellten Condensationsproduct des Dioxychinons mit Phenyl-*o*-phenylendiamin ist und danach die folgende Constitution (Formel I) hat. Fischer und Hepp halten diesen Körper für ein Hydrat des Benzolindons und ertheilen demselben die nachstehende Formel II.

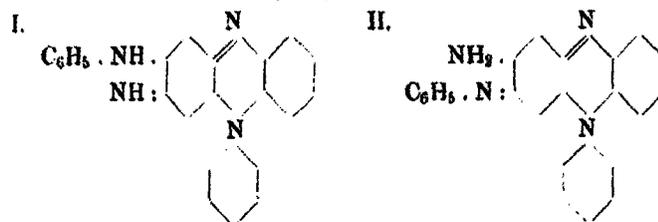


Die Bildung dieses Oxybenzolindons aus dem Anilino-Aposafranin (Benzolindulin von Fischer und Hepp) durch Spaltung mit Salzsäure beweist, dass bei der Einwirkung des Anilins auf Aposafranin der Anilinrest in die eine Ortho-Stelle neben der Imidgruppe eingreift, gerade wie bei der Wirkung des Anilins auf Chinoone die Anilinreste in Ortho-Stellung zum Chinonsauerstoff treten.

III. Benzolindon entsteht aus Anilino-Aposafranin mittels alkoholischer Barytlösung bei 140—145° in Folge eines Reductionsprocesses.

IV. Das Anilino-Aposafranin ist nicht identisch, sondern isomer mit dem Oxydationsproduct des Ortho-Aminodiphenylamins. Letzteres giebt, wie Hr. Bürgin gefunden hat, durch Spaltung mit Eisessig und Salzsäure bei 160—170° das gleiche Oxybenzolindon, wie das Anilino-Aposafranin. Da die Formel des Anilino-Aposafranins in Folge seiner Bildungsweise und seiner Beziehung zum Oxybenzol-

indon eindeutig bestimmt ist (Formel I), so bleibt für das Oxydationsproduct des Ortho-Aminodiphenylamins nur die Formel II übrig.



V. Benzolindon bildet sich glatt aus Aposafranin, wenn man dasselbe einige Minuten mit ganz verdünnter Natronlauge zum Sieden erhitzt, eine Reaction, welche zeigt, dass Aposafranin zum Benzolindon in derselben Beziehung steht, wie Rosindulin zum Rosindon.

VI. Behandelt man Aposafraninchlorid mit Paratoluidin, so entsteht überhaupt nicht das von Fischer und Hepp für das einfachste Indulin gehaltene Product, sondern das dem Anilino-Aposafranin entsprechende Para-Toluidinoaposafranin, welches durch Salzsäure in Paratoluidin, Oxybenzolindon und Ammoniak gespalten wird.

#### I. Einwirkung von Anilin auf Aposafraninchlorid.

Der Versuch wurde genau nach der von Fischer und Hepp gegebenen Vorschrift <sup>1)</sup> ausgeführt. Das angewandte Anilin war unmittelbar vorher fractionirt und das Aposafraninchlorid bei 100° getrocknet worden. Nach einer Viertelstunde nimmt die Flüssigkeit grünen Schimmer an und es tritt reichlich Wasserbildung ein. Die Verarbeitung der Schmelze geschah ebenfalls entsprechend ihren Angaben. Um das neue Chlorhydrat ganz rein zu erhalten, ist es zu empfehlen, seine alkoholische Lösung mit Natronlauge zu versetzen, mit Wasser zu verdünnen, wiederholt auszuäthern, den Aether mit Wasser zu waschen, zu filtriren und die klare gelbbraune ätherische Lösung der Base mit gasförmiger oder concentrirter wässriger Salzsäure eben auszufällen. Das abgesaugte und zweimal aus Alkohol krystallisirte Chlorhydrat zeigte sämtliche dem Benzolindulinchlorhydrat zugeschriebenen Eigenschaften, ebenso die daraus freigemachte Base, deren Schmelzpunkt bei 203—204° gefunden wurde. Die Chlorbestimmung ergab jedoch nur 8.67 pCt. Chlor, während Fischer und Hepp 11.71 pCt. fanden. Anilinoaposafraninchlorid verlangt 8.90 pCt. Chlor, Benzolindulinchlorid dagegen 11.54 pCt. Der von genannten Chemikern gefundene zu hohe Chlorgehalt erklärt sich aus dem Umstande, dass dieselben ihr Chlorhydrat aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt und so eine Mischung des ein- und des zweisäurigen Chlorhydrats erhalten und analysirt haben.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 189.

Das nur bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure beständige Dichlorhydrat wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen in das gegen Wasser und Alkohol beständige Monochlorhydrat verwandelt.

Die von Fischer und Hepp ausgeführte Elementaranalyse stimmt nicht nur zu ihrer unrichtigen Formel, sondern noch besser zum parachinoiden Anhydrid der Anilinooposafrafin-Base.

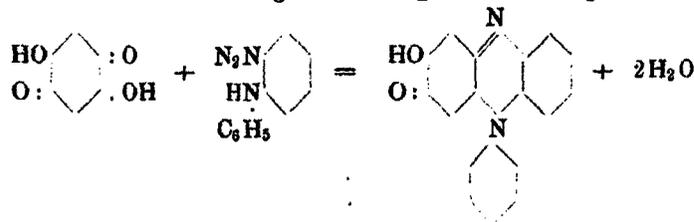
Analyse: Ber. f. Benzolindulin,  $C_{18}H_{13}N_3$ : Proc. C 79.7, H 4.8, N 15.5.  
 » » Anilinooposafrafin,  $C_{24}H_{18}N_4$ : » » 79.55, » 4.97 » 15.46.  
 Gef. Fischer und Hepp » » 79.4, » 5.3, » 15.5.

Die Resultate der mitgetheilten Moleculargewichts-Bestimmungen liegen in der Mitte der für die Formeln  $C_{18}H_{13}N_3$  und  $C_{24}H_{18}N_4$  berechneten Werthe 271 und 362 und sind daher weder für die eine noch für die andere beweisend.

II. Auch die Spaltung mit Salzsäure und Eisessig wurde nach der l. c. <sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift ausgeführt; um jedoch das abgepaltene Anilin zu bestimmen, wurde das gebildete Oxybenzolindon mit Essigsäure aus seiner alkalischen Lösung gefällt und das von Neuem alkalisch gemachte Filtrat mit Wasserdampf destillirt. Das mit Salzsäure angesäuerte Destillat gab mit Bromwasser sofort einen reichlichen krystallinischen Niederschlag von Tribromanilin. 0.7 g Anilinooposafrafinchlorid lieferten so 0.6 g Tribromanilin (nicht ganz scharf gewogen), während sich 0.58 g berechnen. Letzteres krystallisirte aus Alkohol in den charakteristischen langen Nadeln vom Schmelzpunkt  $120^\circ$ .

Das mit Essigsäure gefällte Oxybenzolindon krystallisirt aus Alkohol in dunkelrothbraunen Nadelchen und schmolz gleichzeitig mit dem unten beschriebenen synthetischen Product bei  $278-280^\circ$ . Mit letzterm zeigte es sich in sämtlichen Eigenschaften identisch.

Dasselbe Oxybenzolindon hat nun Hr. H. Fühner wie folgt erhalten. Gleiche Moleküle Dioxychinon und Phenyl-*o*-phenylen-diaminchlorhydrat <sup>2)</sup> wurden jedes für sich allein in siedendem Wasser gelöst und die Lösungen vermischt. Der nach 12 Stunden abgeschiedene Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Diese Condensation verläuft sehr glatt nach folgender Gleichung



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 192.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 589.

Zur Analyse wurde der Körper bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{17}N_3O_2$ .

Procente: C 75.00, H 4.16, N 9.78.

Gef. » » 75.10, » 4.23, » 9.67.

Die Substanz zeigt sämtliche Eigenschaften des vermeintlichen Benzolindonhydrats; den betreffenden Angaben von Fischer und Hepp ist nichts hinzuzufügen.

III. Die von denselben beobachtete Entstehung von Benzolindon durch Erhitzen des Anilinoaposafranins mit Alkohol und Barytwasser lässt sich nunmehr ungezwungen erklären, indem man annimmt, dass zunächst, gerade wie durch Salzsäure, Oxybenzolindon entsteht, welches weiter durch den alkoholischen Baryt zu Benzolindon reducirt wird.

IV. Gemeinsam mit Hrn. Messinger<sup>1)</sup> habe ich früher den Schmelzpunkt des Oxydationsproductes des Phenyl-*o*-phenylendiamins zu 189–190° angegeben. Nach Fischer und Heiler<sup>2)</sup> soll dasselbe bei 240° noch nicht schmelzen. Hr. Fühner hat nun auf meine Veranlassung die Base von Neuem dargestellt und sorgfältig gereinigt. Dieselbe schmilzt in genauer Uebereinstimmung mit unseren früheren Angaben ganz scharf bei 189–190° und gab bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet die folgenden Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{18}N_4$ .

Procente: C 79.56, H 4.97, N 15.47.

Gef. » » 80.07, » 5.08, » 15.22.

Diese Base und ihre Salze zeigen eine geradezu frappirende Aehnlichkeit mit dem isomeren Anilinoaposafranin und dessen Salzen, so dass ich einige Zeit hindurch an deren Identität glaubte. Dennoch sind beide sicher nicht identisch, sondern nur isomer, bei allerdings sehr weitgehender Analogie der Structur. Die Schmelzpunkte liegen 14 Grade auseinander, ferner ist Anilinoaposafranin stärker basisch; seine ätherische Lösung zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an, während dies die isomere Base nur langsam thut. Auch die Chlorhydrate krystallisiren verschieden aus Alkohol; dasjenige des Anilinoaposafranins ist schwerer löslich. In allen übrigen Eigenschaften sind beide Körper zum Verwechseln ähnlich.

Die schon früher von Fischer und Heiler<sup>3)</sup> ausgeführte Spaltung des Oxydationsproductes des Phenyl-*o*-phenylendiamins hat Hr. Bürgin mit Eisessig und Salzsäure nach Fischer und Hepp's<sup>4)</sup> Vorschrift wiederholt und mit Bestimmtheit die Identität des so erhaltenen Oxybenzolindons mit dem oben beschriebenen synthetischen Product feststellen können. Da nun, wie bereits früher<sup>5)</sup> ausgeführt wurde, für das Oxydationsproduct nur zwei Formeln in Betracht kommen

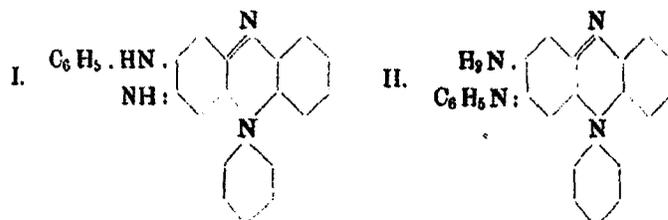
<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 568.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 381.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 382.

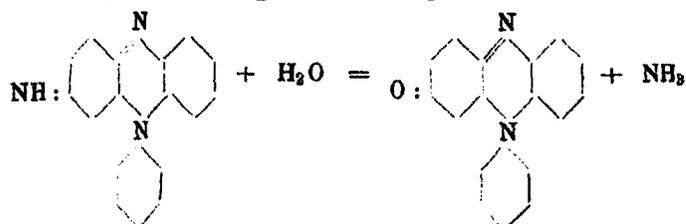
<sup>4)</sup> l. c.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 28, 350.



Formel I aber, wie bewiesen, dem Anilinoaposafranin zukommt, so bleibt für das Oxydationsproduct des Orthoaminodiphenylamins Formel II allein übrig. Die in den beiden Formeln zum Ausdruck kommende ausserordentlich weitgehende Structur-Analogie erklärt sehr gut die grosse Aehnlichkeit der Eigenschaften beider isomeren Substanzen (nebenbei erwähnt ist es mir kürzlich gelungen Formel II direct zu beweisen).

V. 1 g Aposafraninchlorid wird mit  $\frac{1}{2}$  L Wasser gelöst, mit schwach überschüssiger Natronlauge versetzt, eine Viertelstunde zum Sieden erhitzt und kochend filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt während des Erkaltes reines Benzolindon in reichlicher Menge, fast vollständig nach Zusatz von etwas concentrirter Natronlauge, in dunkelrothbraunen Körnern mit grünem Metallglanz aus. Nach dieser Methode ist Benzolindon leicht in beliebigen Mengen zu erhalten. Der Vorgang entspricht folgender Gleichung



Das so erhaltene Benzolindon entspricht in allen Stücken der von Fischer und Hepp gegebenen Beschreibung.

VI.  $4\frac{1}{2}$  g Aposafraninchlorid wurden mit 12 g reinem Paratoluidin  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und die Schmelze genau so verarbeitet, wie es weiter vorn für die mit Anilin ausgeführte unter I beschrieben ist.

Auch die Reinigung des Chlorhydrats und der Base geschah in derselben Weise. Das Chlorhydrat des Paratoluidinoaposafranins ist leichter löslich, wie dasjenige des Anilinderivates und krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen messingglänzenden Prismen, welche zur Analyse bei  $100^\circ$  getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{Cl}$ .

Procente: Cl 8.60.

Gef. „ „ 8.51.

Die daraus freigemachte Base ist namentlich in Aether viel schwerer löslich, wie das entsprechende Anilinderivat und krystallisirt daraus, wie aus Alkohol und Benzol, in rothbraunen, blau schimmernden Prismen vom Schmp. 219–220°.

Analysen: Ber. für  $C_{25}H_{20}N_4$ .

Procente: C 79.78, H 5.32, N 14.90.

Gef. » » 80.00, » 5.42, » 14.58.

Die Lösungen der Base sind gelbroth. Englische Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser nicht verändert wird.

Bei der Spaltung mit Eisessig und Salzsäure bei 160–170° lieferten 0.65 g reines Chlorhydrat 0.4 g Dibromparatoluidin, welches anfangs ölig ausfiel und nach dem Erstarren aus Ligroin krystallisirt bei 73° schmolz (Berechnet 0.418), und ferner das gleiche Oxybenzolindon, welches auch aus dem Anilinoaposafranin erhalten worden ist.

Die Einwirkung des Paratoluidins verläuft demnach ganz wie die des Anilins. Das Aposafranin wird nicht umgelagert, sondern lediglich substituirt. Zum Schluss muss bemerkt werden, dass sich eine Reihe älterer Beobachtungen der HHrn. Fischer und Hepp mit den durch die vorliegende Arbeit festgestellten Thatsachen nicht gut in Einklang bringen lassen, wie z. B. die Beobachtungen über Phenylinduline.

Genf, im Juli 1895. Universitäts-Laboratorium.

357. Hans Rupe und Georg Heberlein: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloracetanilid.

(Eingegangen am 3. Juli.)

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloroessigester entsteht, wie aus der letzten über diesen Gegenstand von Reissert<sup>1)</sup> veröffentlichten Mittheilung hervorgeht, neben etwas Phenylhydrazinglyoxylsäureester ausschliesslich der symmetrische Phenylhydrazidoessigester, während die entsprechende unsymmetrische Verbindung, wie von Harries<sup>2)</sup> gefunden wurde, aus dem Nitrosophenylglycinester durch Reduction erhalten werden kann.

Da wir uns in der letzten Zeit damit beschäftigt haben, die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloracetanilid zu untersuchen, so möchten wir in Hinblick auf die eben genannten Arbeiten eine kurze Mittheilung über die von uns bisher gewonnenen Ergebnisse machen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1230.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1223.

die experimentellen und analytischen Einzelheiten aber für eine ausführlichere Abhandlung vorbehalten.

Erwärmt man Chloracetanilid in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin, so erhält man einen in weissen Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmp. 122° in einer Ausbeute von 95 pCt.; gemäss der Analyse stellte er das gewünschte Phenylhydrazidoacetanilid dar. Es hatte sich hier jedoch das unsymmetrische Derivat gebildet:  $C_6H_5N(NH_2)CH_2CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , da der Körper mit Aldehyden und Ketonen sofort reagirt; es entstehen auf diese Weise Verbindungen mit Formaldehyd vom Schmp. 220°, Benzaldehyd Schmp. 223°, Acetessigester Schmp. 158°. Mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht bildet sich eine Monoacetylverbindung vom Schmp. 169.5°. Denselben Körper erhielt auch Widman<sup>1)</sup> (169–170°) nach seiner bekannten Methode; die Identität beider ergab sich auch noch aus der Thatsache, dass sie mit verdünnter Schwefelsäure verseift, das gleiche  $\alpha$ -Phenylhydrazidoacetanilid vom Schmp. 149° lieferten. Es ging daraus hervor, dass unserem ursprünglichen Körper vom Schmp. 122° noch ein anderer beigemischt war, der sich bei den mit dem Hydrazid vorgenommenen Reactionen indifferent verhielt. In der That kann die Verbindung durch Waschen mit Aether unschwer rein gewonnen werden vom richtigen Schmp. 149°, während aus den ätherischen Mutterlaugen ein Körper isolirt wurde, der nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 135° zeigte und ebenfalls aus den Mutterlaugen des Benzaldehydderivates erhalten wurde, wahrscheinlich Phenylhydrazinglyoxylsäureanilid, da er Fehling'sche Lösung erst nach längerem Kochen etwas reducirt.

Das Hauptproduct der Reaction ist demnach die unsymmetrische Hydrazinverbindung; das Anilinderivat der Chloressigsäure verhält sich also auffallender Weise ganz anders, wie der Ester derselben, und es dürfte wohl von Interesse sein, den Einfluss anderer mit dieser Säure verbundenen Gruppen auf die Hydrazinbildung zu untersuchen.

Das unsymmetrische Phenylhydrazidoacetanilid giebt bei der Behandlung mit Nitrit und Säure ein Nitrosoderivat vom Schmp. 144°, das, wie zu erwarten war, sich als identisch erwies mit dem Nitrosamin, welches aus dem Anilidoacetanilid (Phenylglycinanilid Schmp. 112°) erhalten wurde. Beide Körper können nach E. Fischer's Methode zum unsymmetrischen Hydrazin reducirt werden. Beim Kochen des  $\alpha$ -Phenylhydrazidoacetanilids mit verdünnten Säuren oder Alkalien bildet sich eine in Alkalien leicht lösliche Verbindung vom Schmp. 205°, das Auftreten geringer Mengen derselben konnte auch stets beim Verseifen der Acetylverbindung mit Schwefelsäure beobachtet werden. Kocht man dagegen kurze Zeit mit Natriumalkoholat-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 945, Ref. 816; 27, 2961, Ref. 130.

Lösung, so erhält man einen in Alkalien sowohl wie in Säuren unlöslichen Körper vom Schmp. 273°, vielleicht ist derselbe mit dem von Abenius<sup>1)</sup> beschriebenen Diphenyldiketopiperazin (Schmp. 268°) identisch.

Wir möchten die Herren Fachgenossen bitten, uns das eben skizzierte Gebiet, sowie die Einwirkung von Rhodanverbindungen auf Chloracetanilid, welche hier schon untersucht wird, auf kurze Zeit zu überlassen.

Mülhausen i. E., Chemie-Schule.

358. Augustin Wróblewski: Notiz über das Verhalten der Sulfoeyansäure zu den Magenfermenten.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Die vor Kurzem in diesen Berichten veröffentlichte Mittheilung von M. Nencki: »Ueber das Vorkommen von Sulfoeyansäure im Magensaft« hat mich bei der Ausführung von Verdauungsversuchen mit den anderen Säuren getroffen; es schien mir nicht ohne Interesse zu sein, auch die Wirkung dieser Säure auf die Magenfermente zu beobachten, um so mehr, als M. Nencki selbst diese Frage gestellt hat.

Zu diesem Zwecke wurde eine  $\frac{1}{10}$  norm. Lösung der reinen Sulfoeyansäure vorbereitet. Die Sulfoeyansäure wurde durch Destillation einer Mischung von Rhodankalium und starker Schwefelsäure im Vacuum gewonnen.

Vor Allem sollte man ermitteln, ob irgend eine spezifische Wirkung der Sulfoeyansäure auf das Pepsin zu Stande kommt. Dem entsprechend wurden nicht die natürlichen Verhältnisse im Versuche berücksichtigt, sondern solche, welche am stärksten die gesuchte Wirkung zu Tage bringen konnten.

Ich habe 10 ccm  $\frac{1}{20}$  norm. Salzsäure, 5 ccm einprocentiger Caseinlösung in Natronlauge und 0.05 g Pepsin gemischt und andererseits 10 ccm  $\frac{1}{20}$  norm. Sulfoeyansäure, 5 ccm von derselben Caseinlösung und 0.05 g Pepsin bereitet. Die beiden sauren Mischungen wurden gleichzeitig bei 40° C. in den gleichweiten Probirgläschen digerirt. Nach dem Verlaufe von einer Stunde hatte sich in den beiden Mischungen gleichzeitig das Parannuclein abgespalten und die Verdauung schritt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1665.

parallel vorwärts<sup>1)</sup>, so dass man keine merklichen Unterschiede wahrnehmen konnte. Daraus kann man schliessen, dass kaum irgend welche spezifische Wirkung der Sulfoeyansäure auf das Pepsin stattfinden kann.

Die parallel angestellten Proben mit dem nach Grützner vorbereiteten Carminfibrin haben eine stark hemmende Wirkung der Sulfoeyansäure bei der Verdauung des Fibrins gezeigt. Eine Mischung von 5 ccm einer  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure mit 1 ccm Pepsinlösung<sup>2)</sup> und  $\frac{1}{2}$  ccm vom Carminfibrin hat nach 10 Minuten nur wenige Fibrinflocken und nach 20 Minuten schon keine solchen enthalten; es war alles verdaut. Eine ähnliche, parallel vorbereitete Mischung, welche anstatt Salzsäure Sulfoeyansäure enthielt, war nach 10 Minuten farblos, das Fibrin war erst nach 20 Minuten etwas angegriffen worden und färbte sich schwach rosa.

Es wurden auch Mischungen mit kleineren Rhodansäuremengen vorbereitet, so z. B.:

	$\frac{1}{10}$ n. HCl	$\frac{1}{10}$ n. HCNS	Pepsinlösung	gequoll. Carmin-Fibrin	nach 5 Min.	nach 10 Min.	nach 12 Min.	nach 20 Min.	nach 30 Min.
a)	6 ccm	—	1 ccm	0.5 ccm	rosaroth Fibrin gequoll.	fast verdaut	verdaut	verdaut	verdaut
b)	5 ccm	1 ccm	1 ccm	0.5 ccm	farblos Fibrin geschr.	Lösung rosaroth	Lösung dunkel-rosa	fast verdaut	verdaut
					nach 40 Min.	nach 50 Min.	nach 1 Stunde		
a)	5.1 ccm	—	0.1 ccm	0.5 ccm	fast verdaut	verdaut	verdaut		
b)	5 ccm	0.1 ccm	0.1 ccm	0.5 ccm	wenig verdaut	fast verdaut	verdaut		

Beim Vergleichen der letzten zwei Proben ersehen wir, dass ein Zusatz der Sulfoeyansäure auch in der Menge von  $\frac{1}{50}$  der vorhandenen Salzsäure noch einen bedeutend verzögernden Einfluss auf die Verdauung des Fibrins ausübt.

Ähnlich wie die freie Sulfoeyansäure verhalten sich Rhodankalium und Rhodan ammonium, wie man z. B. aus Folgendem ersieht.

<sup>1)</sup> Wie man in solchen Fällen die Verdauungsvorgänge beobachten kann, ist aus meiner Mittheilung »Zur Kenntniss des Pepsins« ersichtlich. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 21, Heft I.

<sup>2)</sup> Es wurde eine 1 procentige Pepsinlösung in  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure verwendet und alle Versuche sind bei der Temperatur von 40° C. ausgeführt worden.

	$\frac{1}{10}$ n. HCl	KCNS	Pepsin- lösung	Fibrin	nach 5 Min.	nach 10 Min.	nach 20 Min.	nach 25 Min.	nach 30 Min.
a)	5 ccm	—	1 ccm	0.5 ccm	gequollen	fast verdaut	verdaut	verdaut	verdaut
b)	5 ccm	0.01 g	1 ccm	0.5 ccm	ge- schrumpft	Flüssigk. schwach rosa	stark rosa	fast verdaut	verdaut

Diese Verzögerung der Verdauung durch die Sulfoeyansäure kommt aber nicht von der spezifischen Wirkung derselben auf das Pepsin her, sondern davon, dass das Fibrin in Gegenwart derselben stark schrumpft, was aus den folgenden Versuchen folgt. Das Carminfibrin wurde ohne Pepsinzusatz im Laufe einer Viertelstunde in  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure und parallel in  $\frac{1}{10}$  norm. Sulfoeyansäure gehalten; in der ersten war es sehr stark gequollen, die Conturen der Flocken sahen ganz verschwommen aus, in der zweiten war das Fibrin stark geschrumpft und in kleinen, scharf begrenzten Flöckchen vorhanden. Ähnlich verhielt es sich in der Lösung von 0.01 g Rhodanammonium in 5 ccm  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure. Diese schrumpfende Wirkung der Sulfoeyansäure bedingt, dass man besondere Kunstgriffe gebrauchen muss, um eine Caseinlösung in derselben zu erhalten. Das Pepsin löst sich in dieser Säure leicht. Das Casein wird aus den Alkalilösungen nur durch sehr grosse Mengen der Rhodansalze ausgeschieden.

Das Vorhandensein der Sulfoeyansäure ausser in dem Magensaft in dem Mundspeichel, wie auch in der Milch hat mich veranlasst, einige Versuche mit Lab anzustellen. Eine Hansen'sche Labtablette in einem Liter Wasser gelöst und filtrirt stellte die verwendete Lablösung dar. Aus der folgenden Zusammenstellung ersehen wir eine durch Rhodankalium hervorgerufene starke Hemmung der Labwirkung.

Milch	Lablösung	KCNS	nach 20 Minuten	nach 6 Stunden
5 ccm	0.2 ccm	—	coagulirt	coagulirt
5 ccm	0.2 ccm	0.03 g	flüssig	flüssig

Die beiden mit frischer Milch angestellten Proben wurden bei der Temperatur von 40° C. gehalten.

Die nähere Untersuchung hat bewiesen, dass auch hier eine spezifische Wirkung der Sulfoeyansäure nicht auf das Ferment, sondern auf das Eiweiss stattfindet. Eine zur Labprobe vorbereitete, stark opalisirende Caseinlösung wurde nach dem Zusatz von kleinen Mengen von Sulfoeyansalzen sofort klar. Dass hier eine doppelte Umsetzung zu Stande kommt und das Casein aus dem gequollenen Zu-

stande in die wahre Lösung geht, auf welche das Labferment keine Wirkung haben kann, ist sehr wahrscheinlich.

Aus den obigen Ergebnissen will ich keine Schlüsse über die Bedeutung der Sulfoeyansäure im Magensaft ziehen, führe nur einige Beobachtungen als Beitrag zur Erklärung der von M. Nencki gestellten Frage an.

350. A. Salomon und E. Pohl: Ueber die Einwirkung von Hydrazinen auf Acetylentetracarbonsäureester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 29. April von Hrn. A. Salomon.)

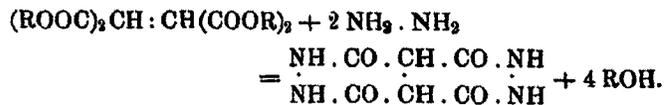
Die Mittheilungen in den letzten Hefen des Journ. f. prakt. Chem. über die Arbeiten aus dem Laboratorium des Hrn. Prof. Curtius veranlassen uns, eine vorläufige Mittheilung zu machen über eine begonnene Arbeit.

Als Ausgangsmaterial diente uns der von Conrad und Guthzeit<sup>1)</sup> zuerst beschriebene, nach der Vorschrift von C. A. Bischoff und C. Raab<sup>2)</sup> bereitete Aethylester der Acetylentetracarbonsäure:  $\text{CH}(\text{COOR})_2$

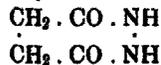
Durch Einwirkung von Hydrazin auf diesen Ester in wässrig-alkoholischer Lösung erhielten wir ein Dihydrazid, dem den Analysen nach folgende Formel zukommt:

$$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array}$$

entsprechend der Gleichung



Es war uns nicht möglich, ein Mittel ausfindig zu machen, um dieses Dihydrazid umzukrystallisiren. Auch das von Schöfer und Schwan<sup>3)</sup> hergestellte Monohydrazid der Bernsteinsäure:



konnte nicht umkrystallisirt werden.

Unser Dihydrazid war jedoch mit stark sauren Eigenschaften behaftet, es zersetzte sogar kohlensaure Alkalien und so konnten wir es wenigstens durch mehrmaliges Lösen in Natriumcarbonatlösung und Wiederausfällen mit Salzsäure reinigen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2632,

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2781.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 51, 193.

Durch Erwärmen schon mit verdünnter Salzsäure wird das Dihydrasid zerstört; es reducirt Silber- und Kupfersalzlösungen und liefert mit Eisenchloridlösung ein Oxydationsproduct von dunkelgrüner Farbe. In verdünntem Ammoniak löst es sich, durch concentrirteres dagegen wird es unter Gasentwicklung in einen rothbraun gefärbten, bisher noch nicht genauer untersuchten Körper verwandelt, der in heissem Wasser unlöslich ist und daher leicht von dem löslichen Ammoniumsalz des Dihydrasids getrennt werden kann.

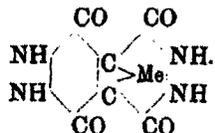
Es wurde ein Baryum- und ein Calciumsalz des Dihydrasids dargestellt, denselben kommen den Analysen nach die Formeln:



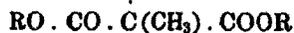
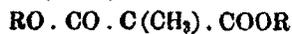
zu.

Beide fielen ursprünglich farblos aus, jedoch färbte sich das Calciumsalz in wenigen Minuten noch vor dem Filtriren blau.

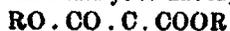
Wir glaubten bisher, dass diese Salze folgendermaassen constituirte seien:



Da nun aber der Acetylentetracarbonsäureester, obgleich er die Isodiketopropingruppe:  $-\text{CO}-\text{CH}-\text{CO}-$ , ebenfalls zwei Mal enthält, kaum saure Eigenschaften hat (das Natriumsalz ist nur mit Hilfe von Natriumäthylat darstellbar), so beabsichtigten wir die Ursache der starken Acidität des Dihydrasids experimentell zu ergründen, und es sollte zu diesem Zweck zunächst versucht werden, analoge Dihydraside darzustellen, in denen die Methinwasserstoffatome durch Alkalien ersetzt sind oder fehlen. So sollte also die Einwirkung von Hydrazin auf den Dimethylacetylen-carbonsäureester:

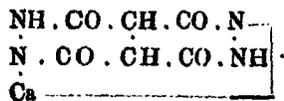


(den wir durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Natriumsalz des Acetylentetracarbonsäureesters als ein dickflüssiges, pfefferminzartig riechendes Oel dargestellt und analysirt haben) und [auf den Dicar-



bintetracarbonsäureester:  $\text{RO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{COOR}$  untersucht werden.

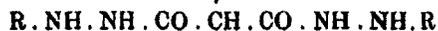
Indessen durch die Curtius'schen Arbeiten ist dieser Constitutionsnachweis wohl überflüssig und muss folgende Formel für die Salze angenommen werden:



Wir werden daher, besonders auch auf Grund der kürzlich erschienenen Notiz des Hrn. Prof. Curtius in Heft 5 dieser Berichte die Untersuchungen in dieser Richtung ohne dessen besondere Genehmigung nicht fortsetzen.

Schon vor den oben angeführten Versuchen liessen wir allerdings unter anderen Versuchsbedingungen Phenyl- und *p*-Tolylhydrazin auf denselben Acetylentetracarbonsäureester einwirken.

Es wurden Tetrahydrazide von der Form:



erhalten, welche sich ebenfalls nicht umkrystallisiren liessen, aber dennoch nach 6—8 stündigem Extrahiren mit Aether und Aceton hinreichend stimmende Analysenzahlen ergaben.

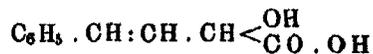
Es soll nun auch noch der Versuch gemacht werden, substituirte Dihydrazide analog dem obigen herzustellen.

Die näheren Angaben über unsere Arbeit behalten wir uns einstweilen noch vor, da noch Untersuchungen im Gange sind.

### 360. Rudolph Fittig: Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren. Ueber die sogenannte Phenylloxycrotonsäure.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Die aus dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds von Matsmoto<sup>1)</sup> zuerst dargestellte Phenylloxycrotonsäure ist vielfach Gegenstand weiterer Untersuchungen gewesen<sup>2)</sup> und alle Chemiker haben bisher für sie, trotz ihres bisweilen auffallenden Verhaltens, die aus ihrer Bildung sich ergebende Constitutionsformel:



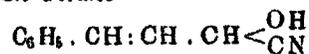
festgehalten. Schon vor Jahren, als ich mehrmals die Benzoylpropionsäure unter Händen bekam, fiel mir auf, dass diese Säure im Schmelzpunkt und allen sonstigen physikalischen Eigenschaften mit der Beschreibung der isomeren Phenylloxycrotonsäure vollkommen übereinstimmte. Ohne eine Identität gerade für wahrscheinlich zu halten, habe ich in der letzten Zeit Herrn Max Ginsberg veranlasst, die Säure aus Zimmtaldehyd nochmals darzustellen und mit der isomeren Benzoylpropionsäure zu vergleichen. Es wurde zunächst das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 1145.

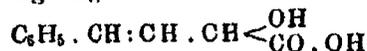
<sup>2)</sup> Peino, diese Berichte 17, 2113. Tiemann und Biedermann, diese Berichte 24, 4065 u. 4074. Fischer und Stewart, diese Berichte 25, 2555. Pulvermacher, diese Berichte 26, 462.

Nitril rein dargestellt. Dasselbe besass die von den genannten Autoren angegebenen Eigenschaften, ebenso die daraus durch Kochen mit verdünnter Salzsäure bereitete Säure. Beim Vergleich der letzteren mit der Benzoylpropionsäure ergab sich die Identität beider Säuren mit vollkommener Sicherheit. Wir haben die vergleichende Untersuchung nicht bloß auf die Säuren, sondern auch auf deren Salze ausgedehnt und uns auch vergewissert, dass die Säure aus Zimmtaldehyd beim Behandeln mit Natriumamalgam ebenso glatt, wie die Benzoylpropionsäure in Phenylbutyrolacton übergeht.

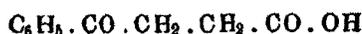
Nach den Untersuchungen von E. Fischer und Stewart (l. c.) kann es wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass dem Nitril aus Zimmtaldehyd noch die Formel



zukommt. Es muss demnach beim Kochen mit der Salzsäure die überraschende Umlagerung von



in



stattgefunden haben. Einstweilen halte ich es für verfrüht, Speculationen über den Verlauf dieses merkwürdigen Vorganges anzustellen. Mit der Annahme von Wasserabspaltung und Wasseranlagerung lassen sich die verschiedenartigsten Umlagerungen auf dem Papier erklären, aber damit kommen wir wenig weiter. Ich werde versuchen, klareres Licht darüber zu erhalten. Einstweilen möchte ich nur bemerken, dass jetzt erst die Beobachtungen von Fischer und Stewart, die diese Chemiker wohl selbst überrascht haben, verständlich sind. Die Benzoylpropionsäure muss sich so verhalten, wie sie fanden, für eine Säure von der Constitution der Phenoxycrotonsäure aber wäre das sehr auffällig.

Anders verhält es sich mit der Arbeit von Tiemann und Biedermann (l. c.). Diese enthält für mich eine ganze Anzahl von Räthseln und sie ist zweifellos nicht frei von Ungenauigkeiten, welche durch die irrthümliche Auffassung der Säure als Phenoxycrotonsäure veranlasst sind. Dass das Lacton, welches die Säure mit Natriumamalgam giebt, Phenylbutyrolacton und nicht, wie Tiemann und Biedermann behaupten, Phenylbutyrolacton ist, habe ich schon oben erwähnt. Damit stimmen auch die von ihnen angegebenen Eigenschaften, aber freilich nicht die Resultate der Analyse überein. Was die übrigen in ihrer Abhandlung beschriebenen Körper sind, muss die Wiederholung der Versuche zeigen.

Strassburg, den 15. Juli 1895.

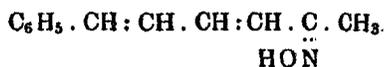
381. M. Scholtz:

## Ueberführung aliphatischer Oxime in Pyridinderivate:

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Unter den zahlreichen Synthesen substituierter Pyridine befindet sich keine, welche die Bildung des Pyridinringes aus einer aliphatischen Kette in so einfacher Weise veranschaulicht, wie dies durch die Ueberführung des Pentamethyldiamins in Piperidin für den Piperidinring der Fall ist<sup>1)</sup>. Um durch eine ähnliche Reaction zu Derivaten des Pyridins zu gelangen, ist es erforderlich, von einer sechsgliedrigen Kette mit abwechselnd einfacher und doppelter Bindung auszugehen. Eine solche Kette liegt im Oxim des Cinnamylacetons:



vor, welches, wenn sich durch eine Wasserabspaltung eine Bindung zwischen dem Stickstoffatom und dem der Phenylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom herbeiführen lässt, in ein Pyridinderivat übergehen muss.

Die Darstellung des Cinnamylacetons wurde 1885 von Diehl und Einhorn<sup>2)</sup> durch Condensation von Zimmtaldehyd und Aceton ausgeführt. Zur Ueberführung dieses Ketons in das Oxim werden 4 Th. salzsaures Hydroxylamin und 8 Th. krystallisiertes kohlenstoffsaures Natron in 20 Th. Wasser gelöst und mit der Lösung von 8 Th. Cinnamylacetone in 30 Th. Alkohol versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt eine körnige Ausscheidung und nach einer Stunde hat sich die Mischung in einen gelben Krystallbrei verwandelt. Das Oxim ist in heissem Alkohol leicht löslich und bildet, aus diesem umkrystallisiert, kleine, schwach gelb gefärbte Nadeln, welche bei 153° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 77.00, H 6.95.  
Gef. » » 76.73, » 6.88.

Der Versuch, das Oxim durch Einwirkung wasserentziehender Reagentien zur Wasserabspaltung zu veranlassen, blieb ohne Erfolg. Erwärmen des Oxims mit Essigsäureanhydrid führte lediglich zur Acetylverbindung, welche aus Alkohol in seidenglänzenden Blättchen krystallisiert und bei 83° schmilzt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ .  
Procente: C 73.36, H 6.55.  
Gef. » » 73.60, » 6.82.

Hingegen nimmt die Reaction den gewünschten Verlauf, wenn das Oxim der trockenen Destillation unterworfen wird. Beim Er-

<sup>1)</sup> vergl. Ladenburg, diese Berichte 18, 3100.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 2320.

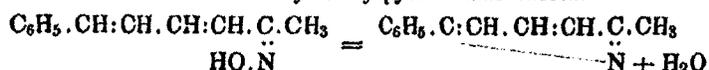
hitzen des Oxims in der Retorte sublimirt der grösste Theil desselben unzersetzt und erst gegen Ende der Reaction, wenn die Temperatur schon sehr hoch gestiegen ist, gehen einige Tropfen von pyridinartigem Geruch über. Die Reaction wird daher zweckmässig im Verbrennungsrohr in der Weise vorgenommen, dass die entweichenden Dämpfe durch den stark erhitzten Theil desselben geleitet werden. Es sammelt sich hierbei in der Vorlage neben Wasser eine schwarze, pyridinartig riechende Flüssigkeit, aus welcher durch die üblichen Reinigungsmethoden eine zwischen 280 und 281° (corr.) siedende Base gewonnen werden kann. Dieselbe geht bei der Destillation farblos über, nimmt aber schon nach kurzer Zeit eine gelbliche Färbung an. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Wie die Analyse zeigt, ist die Base durch Wasserabspaltung aus dem Oxim entstanden.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}N$ .

Procente: C 85.21, H 6.51, N 8.28.

Gef. » » 84.97, » 6.54, » 8.39.

Sie ist demnach als Phenylmethylpyridin aufzufassen.



Man erhält ungefähr 25 pCt. des angewandten Oxims an reiner Base. Dieselbe bildet ein in rothen Nadeln krystallisirendes, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Platinsalz, welches, aus heissem Wasser umkrystallisirt, 1 Mol. Krystallwasser enthält.

Analyse: Ber. für  $(C_{12}H_{11}N \cdot HCl)_2 + PtCl_4 + H_2O$ .

Procente: Pt 25.40, C 37.56, H 3.40.

Gef. » » 25.40, » 37.34, » 3.74.

Die exsiccatorrockne Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 200°. Das Goldsalz bildet grosse, goldgelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 150—151°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}N \cdot HCl AuCl_3$

Procente: Au 38.61, C 28.34, H 2.36.

Gef. » » 38.62, » 28.20, » 2.53.

Das Quecksilbersalz bildet seidenglänzende, verfilzte Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem sehr leicht löslich sind. Das Pikrinsäuresalz, aus der alkoholischen Lösung der Base durch alkoholische Pikrinsäurelösung gefällt, stellt gelbe Nadeln dar, die bei 135° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}N \cdot C_6H_3N_3O_7$ .

Procente: N 14.07.

Gef. » » 13.94.

Was die Stellung der Seitengruppen betrifft, so ist aus der Constitutionsformel des Oxims des Cinnamylacetons ersichtlich, dass die Bildung des  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -methylpyridins zu erwarten ist. Da in-

dessen die Oxime leicht zu Umlagerungen geneigt sind, wie ja Bamberger und Goldschmidt bei ihren Versuchen, vom Zimmtaloxim und von dem Oxim des Benzylidenacetons zum Chinolin zu gelangen, solche stets beobachtet haben<sup>1)</sup>, so war es erforderlich, den Stellungsnachweis durch Ueberführung der Base in bekannte Pyridinabkömmlinge zu führen. Bei der Oxydation mit der zur Verbrennung der Methyl- und der Phenylgruppe erforderlichen Menge Kaliumpermanganat wurde die Base völlig zerstört. Durch Oxydation mit Chromsäure wurde eine geringe Menge einer Säure erhalten, welche sich durch die Analyse als eine Pyridindicarbonsäure erwies und im Schmelzpunkt mit der Dipicolinsäure übereinstimmte.

Mit aller Schärfe wurde ferner die Stellung der Seitengruppen auf dem folgenden Wege erwiesen. Wurde die Base nur mit der zur Verbrennung der Methylgruppe hinreichenden Menge Kaliumpermanganat oxydirt, so gelang es nach der für Pyridinmonocarbonsäuren üblichen Methode durch das Kupfersalz eine in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer, in Alkohol sehr leicht lösliche Säure zu erhalten, welche aus Wasser in grossen, seidenglänzenden, rosettenförmig zusammenstehenden Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 109°, doch schmilzt sie schon unter siedendem Wasser. Die Säure stellt eine Phenylpyridinmonocarbonsäure dar:

Analyse: Ber. für  $C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot COOH$ .

Procente: C 72.36, H 4.52, N 7.03.

Gef. » » 72.11, » 4.83, » 7.34.

Sie löst sich mit grösster Leichtigkeit in Salzsäure. Beim Verdunsten der salzsauren Lösung hinterbleibt das salzsaure Salz der Säure als strahlige Krystallmasse. Das Silbersalz der Säure wird aus der wässrigen Lösung derselben durch salpetersaures Silber als amorpher Niederschlag gefällt. Es ist in sehr viel heissem Wasser löslich und fällt beim Erkalten in sehr kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln aus.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot COOAg$ .

Procente: Ag 35.22.

Gef. » » 35.01.

Die  $\alpha$ -Stellung der Carboxylgruppe wurde zunächst durch die Rothfärbung wahrscheinlich gemacht, welche die wässrige Lösung der Säure durch Eisenvitriol erfährt, eine Reaction, welche nach den Untersuchungen Skraup's<sup>2)</sup> nur den  $\alpha$ -Carbonsäuren des Pyridins zukommt. Ein anderer Nachweis der Stellung der Carboxylgruppen gründet sich auf die mehr oder minder grosse Leichtigkeit, mit welcher sich dieselben abspalten lassen. Während die in der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung befindlichen Carboxylgruppen erst bei der Destillation mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1954 und 28, 818.

<sup>2)</sup> Monatsh. 1886, 211.

Natronkalk abgespalten werden, tritt die Abspaltung bei den  $\alpha$ -Pyridincarbonensäuren schon beim Kochen mit Eisessig oder beim blossen Erwärmen ein. Beim Erhitzen der oben beschriebenen Säure über ihren Schmelzpunkt findet zwischen 190 und 200° lebhaftere Kohlenstoffentwicklung statt, während ein Phenylpyridin hinterbleibt. Demnach kann der Carboxylgruppe nur die  $\alpha$ -Stellung zukommen. Das Phenylpyridin musste sich nunmehr mit einem der drei überhaupt möglichen Phenylpyridine, welche sämtlich bekannt sind, identifizieren lassen, wodurch auch der Stellungsnachweis für die Phenylgruppe erbracht wurde. Da das  $\gamma$ -Phenylpyridin bei 77° schmelzende Blättchen bildet, das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phenylpyridin aber ebenso wie die aus obiger Säure erhaltene Base Flüssigkeiten darstellen, so konnten nur diese beiden in Betracht kommen. Die charakteristischsten Unterscheidungsmerkmale des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phenylpyridins liegen in den Schmelzpunkten ihrer Pikrinsäuresalze und im Krystallwassergehalt der Platinsalze<sup>1)</sup>. Das Pikrinsäuresalz der  $\alpha$ -Verbindung schmilzt nach Skraup und Cobenzl bei 169—172°, das der  $\beta$ -Verbindung bei 161—163°. Das Pikrinsäuresalz des von mir erhaltenen Phenylpyridins schmilzt glatt bei 172°. Ebenso konnte das Platinsalz mit dem des  $\alpha$ -Phenylpyridins identifiziert werden, welches nach Skraup und Cobenzl mit 2 Molekülen Krystallwasser krystallisiert, während das der  $\beta$ -Verbindung deren 3 besitzt.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_5 \cdot C_5H_4N \cdot HCl)_2 + PtCl_4 + 2 H_2O$ .

Procente: Pt 25.74.

Gef. » » 25.81.

Damit ist die oben beschriebene Base mit Sicherheit als  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -methylpyridin und die aus ihr gewonnene Säure als  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -pyridincarbonensäure nachgewiesen.

#### $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -methylpiperidin.

Die Reduction des  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -methylpyridins mit Natrium und Alkohol verläuft sehr glatt. Die entstehende Base ist eine bei 257—259° (corr.) siedende, farblos übergehende Flüssigkeit.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5 \cdot C_5H_9N \cdot CH_3$ .

Procente: C 82.28, H 9.71, N 8.00.

Gef. » » 82.42, » 9.85, » 8.06.

Das salzsaure Salz der Base ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und hinterbleibt beim Eindunsten der Lösung syrupartig, dann harzartig erstarrend. Versetzt man aber die alkoholische Lösung des Salzes bis zur beginnenden Trübung mit Aether, so scheidet es sich nach kurzer Zeit in weissen Nadeln ab. Das Goldsalz fällt ölig, erstarrt aber alsbald zu goldglänzenden, in kaltem Wasser sehr wenig löslichen Blättchen vom Schmelzpunkte 97°.

<sup>1)</sup> Skraup und Cobenzl, Monatsh. 1833, 456 und 473.



sehr leicht löslich und fällt beim Erkalten in nahezu farblosen, verflzten Nadeln vom Schmelzpunkt 131° aus.

Analysa: Ber. für  $C_{17}H_{14}NOH$ .

Procente: N 5.62.

Gef. » » 5.97.

Das Oxim ist nicht flüchtig, doch empfiehlt es sich auch hier nicht, die Destillation in einer Retorte vorzunehmen, da die Reaction, wenn die Temperatur hoch genug gestiegen ist, durch die ganze Masse auf einmal vor sich geht, wobei ein Uebersteigen der geschmolzenen Masse unvermeidlich ist. Wird im Verbrennungsrohr hingegen nur ein kleiner Theil der Substanz auf einmal erhitzt, so erzielt man einen regelmässigen Gang der Destillation. Es sammelt sich in der Vorlage eine durch brenzliche Producte stark verunreinigte, beim Erkalten erstarrende Base, welche aus der durch Ausschütteln mit Aether gereinigten salzsauren Lösung durch Natronlauge als krümlische Masse abgeschieden wird. Aus Alkohol krystallisirt sie in mehrere Centimeter langen, in ganz reinem Zustande schneeweissen Nadeln. Die Ausbeute an Base beträgt ungefähr 30 pCt. des angewandten Oxims. Wie die Analyse zeigt, ist ein Diphenylpyridin entstanden.

Analysa: Ber. für  $(C_6H_5)_2C_5H_5N$ .

Procente: C 88.31, H 5.62, N 6.06.

Gef. » » 88.52, » 5.87, » 6.33.

Nach dem Verlauf der Reaction kann hierbei nur die Entstehung des  $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridins erwartet werden. Von den 6 möglichen Diphenylpyridinen ist bisher nur ein einziges bekannt und zwar ist dies das  $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin, welches von Paal und Strassner<sup>1)</sup> und von Doebner und Kuntze<sup>2)</sup> auf zwei ganz verschiedenen Wegen gewonnen wurde. Zuerst erhielten Paal und Strassner durch Erhitzen der aus Diphenacylelessigsäure mit Ammoniak gewonnenen Diphenylpyridincarbonsäure mit gebranntem Kalk eine Base, welche sie für  $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin erklärten und für welche sie den Schmelzpunkt 81—82° ermittelten. Später wurde von Doebner und Kuntze aus der durch Oxydation der  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -naphtocinchoninsäure erhaltenen Diphenylpyridintricarbonsäure eine Base vom Schmelzpunkt 81° dargestellt und als  $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin beschrieben. Das nach dem oben beschriebenen Verfahren gewonnene Diphenylpyridin schmilzt glatt bei 81°, weicht aber in anderer Beziehung erheblich von der von Paal und Strassner beschriebenen Base ab. Diese letztere gab ein sehr leicht lösliches Platinsalz, welches selbst aus der concentrirten Lösung der salzsauren Base auf Zusatz concentrirter Platinchloridlösung nicht ausfiel, sondern erst durch Aether-Alkohol zur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2764.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 249, 121 und 252, 349.

Fällung gebracht wurde. Das von mir dargestellte Diphenylpyridin hingegen giebt ein aus verdünnten wässrigen Lösungen sofort krystallinisch ausfallendes, in kaltem Wasser sehr wenig lösliches Platinsalz. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man dasselbe in langen, orangefarbenen Nadeln, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten und in lufttrockenem Zustande bei  $195^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $[(C_6H_5)_2C_5H_3N.HCl]_2 + PtCl_4 + 2H_2O$ .

Procente: Pt 21.42, C 44.98, H 3.52.

Gef. » » 21.32, » 44.83, » 3.83.

Das Goldsalz, ebenfalls in kaltem Wasser schwer löslich, bildet grosse gelbe Nadeln und schmilzt bei  $204^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $(C_6H_5)_2C_5H_3N.HCl + AuCl_3$ .

Procente: Au 34.46.

Gef. » » 34.32.

Das pikrinsaure Salz, aus dunkelgelben, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln bestehend, schmilzt bei  $169^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $(C_6H_5)_2C_5H_3N.C_6H_3NO_7$ .

Procente: N 12.17.

Gef. » » 12.03.

Das Jodmethylat wird durch mehrstündiges Erhitzen der Base mit Jodmethyl und Methylalkohol auf  $100^{\circ}$  gewonnen. Es bildet aus Wasser umkrystallisirt grosse, nahezu farblose, prismatische Krystalle. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei  $194^{\circ}$ . Paal und Strassner fanden den Schmelzpunkt des Jodmethylats ihrer Base bei  $203^{\circ}$ , doch zeigt der Unterschied der Löslichkeit der Platinsalze zur Genüge, dass die beiden Basen unmöglich identisch sein können. Die Beschreibung der von Doebner und Kuntze dargestellten Base bietet ausser dem Schmelzpunkt keine zu einem strengen Vergleich geeigneten Angaben. Den von den genannten Autoren beim Erhitzen ihrer Base wahrgenommenen zimmtartigen Geruch konnte ich ebenfalls bemerken.

Der Versuch, den einfachsten Weg, der über die Stellung der Seitengruppen Aufklärung verschafft, einzuschlagen, nämlich die Oxydation der Base zu einer bekannten Säure, führte nicht zum Ziele. Durch übermangansaures Kali wurde die Base völlig zerstört und bei der Oxydation mit Chromsäure konnte als einziges Oxydationsproduct Benzoesäure isolirt werden. Da indessen nicht anzunehmen ist, dass die Reaction bei der Entstehung dieser Base anders verläuft, wie beim  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -Methylpyridin und da sowohl Paal und Strassner wie Doebner und Kuntze die Stellung der beiden Phenylgruppen lediglich aus dem Verlauf der Synthese folgerten, so muss die Frage, welche der drei bisher als  $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin beschriebenen Verbindungen diese Base wirklich darstellt, offen gelassen werden. Vielleicht ist die von Doebner und Kuntze dargestellte

Base identisch mit der meinigen, während der Verbindung von Paaf und Strassner ohne Zweifel eine andere Constitution zukommt. Die Entscheidung dieser Frage würde durch die Prüfung der Wasserlöslichkeit des Platinsalzes der Base von Doebner und Kuntze leicht zu erbringen sein.

Den Siedepunkt der Base bestimmte ich mit einem bis 550° calibrirten Geissler'schen Thermometer und fand denselben zwischen 396 und 398° (corr.) Die Base hinterlässt hierbei nur einen geringen kohligen Rückstand.

#### *αα'*-Diphenylpiperidin.

Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol entsteht eine bei 367–368° (corr.) unzersetzt siedende Base, welche nicht erstarzt, in der Kälte aber dickflüssig wird. Dieselbe stellt das *αα'*-Diphenylpiperidin dar.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_5)_2C_6H_9N$ .

Procente: C 86.07, H 8.01, N 5.90.

Gef. » » 85.94, » 8.06, » 5.87.

Die Base löst sich nur in sehr geringer Menge in Salzsäure, giebt aber, mit concentrirter Salzsäure geschüttelt, ein krystallisirtes salzsaures Salz, welches in Alkohol leicht löslich ist.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_5)_2C_6H_9N.HCl$ .

Procente: Cl 12.95.

Gef. » » 13.13.

Das Salz schmilzt erst bei 298°. Gold- und Platinchlorid geben in der alkoholischen Lösung des Salzes keine Niederschläge; beim Eindunsten der Lösung tritt Zersetzung ein. Hingegen giebt die Base mit Pikrinsäure ein bei 198° schmelzendes Salz.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_5)_2.C_6H_9N.C_6H_3NO_7$ .

Procente: N 12.01.

Gef. » » 12.23.

Wie aus den Formeln der Oxime des Cinnamylacetons und des Cinnamylacetophenons ersichtlich ist, könnte die Reaction auch in der Weise verlaufen, dass nicht das der Phenylgruppe benachbarte, sondern das zweite Kohlenstoffatom die Ringschliessung vermittelt, was die Bildung eines fünfgliedrigen Ringes zur Folge haben würde. Ein Theil des Oxims scheint sich in der That in diesem Sinne umzusetzen, denn der sehr geringe Vorlauf, welcher bei der Destillation des *α*-Phenyl-*α'*-Methylpyridins erhalten wird, zeigt deutlich die Pyrrolreaction.

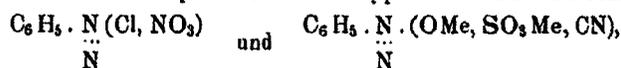
362. A. Hantzsch: Diazoniumverbindungen und normale Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Nach Entdeckung der Isodiazokörper sind alle übrigen früher bekannten Gruppen von Diazokörpern gegenüber den neu entdeckten Isomeren als »normale« Verbindungen bezeichnet worden. Man hat hierunter also sowohl die Diazohaloide und die Salze des Diazobenzols mit Mineralsäuren, als auch die primären, labilen Metallsalze, Sulfonsäuren und Cyanide des Diazobenzols verstanden. Diese Verbindungen besitzen allerdings sämtlich bei oberflächlicher Betrachtung viele gemeinsame Eigenschaften; sie zersetzen sich alle mehr oder minder leicht unter Abspaltung des Diazostickstoffs; sie liefern anscheinend direct Farbstoffe mit alkalischen Phenolen; sie liefern ebenso bei geeigneter Constitution innere Anhydride. Dementsprechend hat man ihnen bekanntlich bis vor Kurzem analoge Structur zugeschrieben, sie sollten sämtlich entweder nach dem Ammoniumtypus (I.) oder nach dem Azotypus (II.) gebaut sein:



Gegenüber dem lange Zeit bevorzugten Typus II ist neuerdings der Typus I wieder in den Vordergrund der Discussion getreten, aber geradezu mit der ausdrücklichen Erklärung, dass alle bisher als normal bezeichneten Diazokörper nach diesem Typus constituirt sein sollten<sup>1)</sup>:



wonach also zugleich die normalen Metallsalze, Sulfosäuren und Cyanide des Diazobenzols Structurisomere der Isodiazokörper wären, für welche allein der Azotypus (II)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot (\text{OMe}, \text{SO}_3\text{Me}, \text{CN})$  reservirt bleiben würde.

Ich habe indessen im Gegensatz zu dieser Auffassung schon in einer meiner letzten Abhandlungen die Notwendigkeit betont, für die Säuresalze des Diazobenzols mindestens in wässriger Lösung eine andere Constitution anzunehmen, als für die eben erwähnten, in isomeren Formen bestehenden normalen Diazokörper. Diese Anschauungen haben auf Grund der weiter unten folgenden Versuche inzwischen bestimmte Gestalt angenommen. Danach glaube ich, den Beweis für folgende Sätze liefern zu können, welche ich der Uebersichtlichkeit halber zusammenhängend vorausstelle:

I. Die bisher als normale Diazokörper angesehenen Verbindungen sind in zwei durchaus verschiedene Gruppen zu trennen, welche sich

<sup>1)</sup> Bamberger, diese Berichte 28, 446.

durch die verschiedene Constitution des Diazoradicals ( $C_6H_5N_2$ ) im Sinne der obigen Ausführungen unterscheiden.

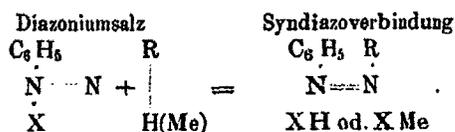
a) Die Salze des Diazobenzols mit Sauerstoffsäuren sind gemäss dem obigen Typus I ammoniumähnlich constituirt.

Sie enthalten das Radical  $C_6H_5 \overset{\cdot}{N} \equiv N$ , von welchem nachgewiesen wer-

den wird, dass es durchaus nicht nach Hrn. Bamberger ein »ganz besonderes, gewissermassen unechtes« Ammonium, sondern im Gegentheil ein echtes, normales »zusammengesetztes Alkalimetall« darstellt. Dasselbe wird deshalb als »Diazonium«, seine Verbindungen werden von nun ab als »Diazoniumsalze« bezeichnet werden. (Diazobenzolnitrat als Benzoldiazoniumnitrat u. s. w.). Wässrige Lösungen von Diazohaloiden verhalten sich ganz analog; sie enthalten also Diazoniumchloride, bezw. -bromide.

b) Die Metallsalze, Sulfonsäuren und Cyanide der sogen. normalen Reihe, also wohlvermerkt gerade diejenigen Substanzen, welchen isomere Diazokörper entsprechen, sind gemäss dem obigen Typus II azoähnlich oder auch oximähnlich constituirt. Sie enthalten also das echte Diazoradical; nur für sie ist der Name normale Diazoverbindungen beizubehalten, weil eben nur ihrer Formel auch Iso-Diazoverbindungen entsprechen. Selbstverständlich ist es, dass diese beiden Isomeren nach wie vor nur stereoisomer sein können, dass die sogen. normalen Körper Syndiazoverbindungen, die der Isoreihe Antidiazoverbindungen sind.

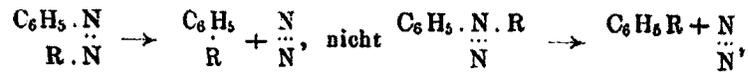
II. Diazoniumsalze verwandeln sich ausserordentlich leicht, und in alkalischen Flüssigkeiten, also durch Hydroxylionen, anscheinend meist spontan in normale Diazoverbindungen, d. i., sterisch gesprochen, in Syndiazoverbindungen, gemäss dem Schema:



Nach diesem Schema entsteht also z. B. aus Diazoniumnitrat durch Alkali bezw. Silberoxyd Syndiazobenzolkalium bezw. Silber, durch Kaliumsulfid syndiazosulfonsaures Salz, durch Cyankalium Syndiazocyanid. Die rückläufige Umwandlung erfolgt natürlich durch Säuren. Man sieht, zwischen Diazoniumsalzen und Syndiazoverbindungen bestehen einigermaassen ähnliche Beziehungen, wie zwischen Antidiazohydraten und Nitrosaminen<sup>1)</sup>.

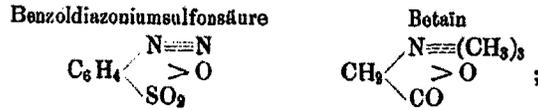
<sup>1)</sup> Ich erkläre übrigens mit Vergnügen, dass Hr. College H. Goldschmidt im brieflichen Verkehr schon seit längerem dieselbe Ansicht vertritt und sie durch vergleichende Untersuchung der Alkalisalze stereoisomerer Oxime und Diazokörper gestützt hat.

III. Die typische Diazospaltung  $C_6H_5.N_2.R = C_6H_5R + N_2$  erfolgt sicher direct nur bei den Syndiazoverbindungen, höchst wahrscheinlich nicht direct bei den Diazoniumsalzen; sie erfolgt also nach dem Schema:



denn, wie sich vielfach nachweisen lässt, geht der scheinbar directen Spaltung der Diazoniumsalze eine Umwandlung in eine meist sehr labile Verbindung vom Syndiazotypus voran.

IV. Für die ringförmigen, durch Anhydrisirung gebildeten Diazoverbindungen gilt ganz Aehnliches, wie für die offenen Diazokörper. Je nach der Natur der Radicale existiren erstens innere Anhydride vom Diazoniumtypus, dem Betain vergleichbar, als »innere Diazoniumsalze«, wohin z. B. die sogen. Diazosulfanilsäure gehört:



zweitens existiren aber auch Anhydride vom Syndiazotypus, also »ringförmige Syndiazooxyde«, den Azimidverbindungen vergleichbar. Sicher hierher gehören z. B. die freien Orthodiazophenole und -naphtole:



Keinesfalls ist die gegnerische Ansicht <sup>1)</sup> auch hier haltbar, wonach die inneren Anhydride der ersteren Gruppe normale Diazokörper, die der letzteren Gruppe Isodiazokörper sein sollen.

V. Die unter IV. festgestellten Erscheinungen treten bei den Diazohaloiden in besonders eigenthümlicher Form auf. Einfache Diazochloride, -Bromide und -Jodide sind zur Zeit ebenso wenig in zwei Isomeren bekannt, als man zu einer Diazoniumverbindung die (structurisomere) Syndiazoverbindung kennt. Wohl aber bestehen zwei scharf unterschiedene Gruppen von Diazohaloid-Doppelsalzen, die z. Th. übrigens schon längst bekannt, aber ihrer Natur nach noch nicht richtig erkannt worden sind. Man kennt farblose, stabile, ammoniumähnliche Diazoniumhaloid-Doppelsalze und farbige, labile, azoähnliche Syndiazohaloid-Doppelsalze. Letztere verhalten sich den Syndiazocyaniden analog. Als Beispiel für beide Typen dienen:



<sup>1)</sup> Bamberger, diese Berichte 28, 337.

Danach kann also das Molekül  $C_6H_5N_2Cl$  wenigstens indirect in beiden genetisch nah verwandten Typen fixirt werden.

Danach erscheint auch die Constitution der einfachen Diazohaloide in festem Zustande in einem neuen Lichte. Hierüber wird demnächst berichtet werden.

#### Directe Beweise obiger Sätze.

Zu Ia: Säuresalze des Diazobenzols sind Diazoniumsalze; das Diazonium ist ein echtes zusammengesetztes

Alkalimetall von der Constitution  $\left( \begin{array}{c} C_6H_5 \\ N \end{array} \right) N$ .

Dass die sogen. Diazobenzolsalze der stärksten einbasischen Säuren in wässriger Lösung, also z. B. sogen. Diazobenzolchlorid und Diazobenzolnitrat, völlig neutral reagiren, ist bereits bekannt. Die völlige Parallele, zunächst in wässriger Lösung, von Diazoniumnitrat und Chlorid mit Kalium- bzw. Ammoniumnitrat und Chlorid ergibt sich durch Untersuchung ihrer elektrischen Leitfähigkeit: Diazoniumsalze besitzen fast denselben (vielleicht ganz denselben) Dissociationsgrad, wie die entsprechenden Kalium- oder Ammoniumsalze.

Von den Ergebnissen dieser von Hrn. W. Semple in Angriff genommenen Untersuchung sei hier nur auszugsweise das wichtigste wiedergegeben:

Abgesehen von der Schwierigkeit, völlig reine Diazoniumsalze herzustellen und im trockenen Zustande zur Herstellung wässriger Lösungen von bestimmtem Gehalte aufzubewahren und abzuwägen, war namentlich die bisweilen kaum zu vermeidende Selbstzersetzung in wässriger Lösung störend.

Deshalb konnte auch die Leitfähigkeit bei 25° nach Ostwald nur bisweilen mit günstigem Erfolge bestimmt werden; die Versuche mussten, gerade mit gewöhnlichen Diazoniumsalzen, im schmelzenden Eise vorgenommen werden, wobei die Temperatur der wässrigen Lösung im Widerstandgefäss zu 1° angenommen wurde.

Vom Kaliumchlorid, mit welchem die Diazoniumchloride zu vergleichen waren, liegt bereits eine Bestimmung der Leitfähigkeit bei 1° von Werner und Miolati<sup>1)</sup> vor, wobei nur die Verdünnung etwas anders als es nach Ostwald üblich ist, gewählt worden war. Die Bestimmung bei den Verdünnungen von  $v_{32}$ — $v_{1000}$  ergab Werte von genügender Uebereinstimmung:

Kaliumchlorid $K.(H_2O)_n.Cl$ bei 1° nach Werner und Miolati.				
$v$	125	250	500	1000
$\mu$	77.62	79.65	80.37	81.82

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 519.

Kaliumchlorid  $K.(H_2O)_n.Cl$  bei  $1^\circ$  nach Sempie:

$v$	32	64	128	256	512	1024
$\mu$	74.4	76.1	78.3	79.8	81.9	82.3

Der Zuwachs des Leitvermögens von der Verdünnung 32 L bis zur Verdünnung 1024 L beträgt danach bei  $1^\circ=7.9$  Einheiten, ist also geringer, als die Zunahme bei  $25^\circ$ , welche bei Chlorkalium und Chlorammonium rund 12 Einheiten beträgt.

Von einfachen (nicht substituiren) Diazoniumsalzen wurden Chlorid, Bromid und Nitrat untersucht. Namentlich das erstere Salz, obgleich blendend weiss und völlig neutral, ist in Lösungen selbst bei  $0^\circ$  nicht sehr haltbar. Häufig nahm nämlich die Leitfähigkeit dieser Lösungen nach einiger Zeit etwas zu. Deshalb wurden bisweilen, um rascher arbeiten zu können, bei der Bestimmung einige Verdünnungen übersprungen und die Werthe an einem zweiten, neu bereiteten Präparate controlirt. In den Lösungen der Haloide wurde das ionisirte Chlor oder Brom titrimetrisch bestimmt.

1. Benzoldiazoniumchlorid,  $C_6H_5.N_2.(H_2O)_n.Cl$  bei  $1^\circ$ :

$v$	32	64	128	256	512	1024
$\mu$	57.5	60.2	61.8	—	—	62.9

Zweites Präparat:

$\mu$	56.9	—	—	—	—	61.8
-------	------	---	---	---	---	------

2. Benzoldiazoniumbromid,  $C_6H_5.(H_2O)_n.Cl$  bei  $1^\circ$ :

$\mu$	52.2	57.1	58.6	59.1	—	59.8
-------	------	------	------	------	---	------

3. Benzoldiazoniumnitrat,  $C_6H_5.(H_2O)_n.NO_3$  bei  $1^\circ$ :

$\mu$	52.2	54.4	56.6	57.4	58.4	58.9
-------	------	------	------	------	------	------

Diese Zahlen zeigen — trotz ihrer durch die erwähnten unvermeidlichen Fehlerquellen erklärlichen Abweichungen — doch mit völliger Sicherheit:

Diazoniumsalze sind in wässriger Lösung fast ebenso weitgehend dissociirt, wie Alkalisalze. Ihr Dissociationsgrad ist schon bei mässiger Verdünnung vom Grenzwert nur um einige Einheiten entfernt. Die Zunahme der Leitfähigkeit von  $v_{32}$ — $v_{1024}$  beträgt beim Chlorid 5.4 bzw. 4.9, beim Bromid 4.7 und beim Nitrat 6.7 Einheiten, kommt also dem analogen Werthe für Kaliumchlorid bei  $0^\circ$  7.9 nahe. Auch zwischen Diazoniumchlorid und Diazoniumnitrat besteht derselbe Unterschied wie zwischen Kaliumchlorid und Kaliumnitrat; die Chloride leiten etwas besser, als die Nitate.

Substituirt Diazoniumsalze sind bekanntlich gerade in wässriger Lösung beständiger. Hr. Sempie hat von denselben vorläufig das *p*-Bromdiazoniumbromid (das später beschrieben werden wird) und das Trichlordiazoniumchlorid untersucht und hier nicht nur bei  $1^\circ$ , sondern auch bei  $25^\circ$  einigermaassen brauchbare Werthe erhalten, aus

denen die Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums annähernd abgeleitet werden konnte:

4. *p*-Brombenzoldiazoniumbromid,  $(Br \cdot C_6H_4 \cdot N_2) \cdot Br$  bei 10°.

v	32	64	128	256	512	1024
$\mu$	51.5	54.9	—	57.5	—	57.8
2. Probe bei 10°.						
$\mu$	52.1	—	—	—	—	57.7

Auch hier befriedigende Uebereinstimmung; sehr weitgehende Dissociation; Zunahme von  $v_{32} - v_{1024}$  6.3, bzw. 7.1 Einheiten, fast wie beim Kaliumbromid.

5. *p*-Bromdiazoniumbromid,  $BrC_6H_4N_2 \cdot Br$  bei 25°.

v	32	64	128	256	512	1024
$\mu$	94.5	98.7	102.7	105.4	108.4	(109.6)
2. Probe bei 25°.						
$\mu$	95.2	—	—	—	—	(109.5)
3. Probe bei 25°.						
$\mu$	93.9	98.6	101.9	104.3	106.0	(106.4)

6. *p*-Bromdiazoniumnitrat,  $BrC_6H_4N_2 \cdot NO_3$  bei 25°.

$\mu$	87.3	90.7	—	—	97.9	98.2
2. Probe.						
$\mu$	87.1	90.4	94.0	95.2	97.1	—

Auch hier verläuft die Dissociation wie die von Ammoniumbromid oder Kaliumnitrat. Die entschieden zu hohen Werthe bei der grössten Verdünnung des Bromids sind wohl ohne Zweifel auf eine geringe Zersetzung unter Bildung von Bromwasserstoff zurückzuführen. Die Differenzen  $\mu_{1024} - \mu_{32}$  bei den drei Bestimmungen des Bromids betragen 15.1—14.3—12.5. Beim Diazoniumnitrat, dessen Leitfähigkeit auch hier etwas geringer ist, beträgt die Differenz 10.9; bei Kaliumnitrat 12.9.

7. Trichlorbenzoldiazoniumchlorid bei 25°.

Dieses Salz lässt sich zwar aus gewöhnlichem Trichloranilin leicht rein erhalten, zersetzt sich aber in trockenem Zustande so rasch in Tetrachlorbenzol und Stickstoff<sup>1)</sup>, dass von dem noch feuchten Salze sofort eine etwas concentrirtere empirische Lösung hergestellt und nach Titration des Ionenchlors auf den richtigen Gehalt gebracht wurde. Die Lösung ist bekanntlich eine der beständigsten. Doch liess sich bei der Bestimmung der Leitfähigkeit manchmal das Minimum im Telephon nur schlecht feststellen, wohl weil sich an den Elektroden Spuren von festen Zersetzungsproducten niedergeschlagen hatten.

v	32	64	128	256	512
$\mu$	94.6	99.0	101.0	102.3	102.8.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 682.

Die Werthe wachsen hier sehr regelmässig;  $\Delta_{32-512}$  ist für Trichlordiazonium = 8.2, für Chlorammonium = 9.4. Der Unterschied ist also sehr gering.

Der Vergleich zwischen Diazoniumchlorid und dessen Monobrom- und Tribromsubstitutionsproduct zeigt auch hier, wie in anderen Fällen, Abnahme der Leitfähigkeit bei zunehmender Zahl der Halogenatome im Molekül.

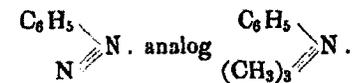
Aus den Werthen der Leitfähigkeit bei 25° lässt sich nun aber auch für solche Elektrolyte, deren Grenzwerte nicht direct bestimmbar sind, der Grenzwert  $\mu_{\infty}$  nach Bredig<sup>1)</sup> extrapoliren. Danach ergibt sich — unter Ausschaltung der unrichtigen Werthe  $\mu_{1094}$  — für

	Bromdiazoniumbromid	Trichlordiazoniumchlorid
$\mu_{\infty}$ ber. aus $\mu_{39}$ :	108.5	108.6
$\mu_{64}$ :	109.7	110.0
$\mu_{139}$ :	110.7	109.0
$\mu_{956}$ :	311.4	108.8
$\mu_{512}$ :	111.4	106.8
$\mu_{\infty}$ Mittel:	110.3	108.6

Daraus folgt durch Subtraction von  $\mu_{\infty}$  für Br = 73, bzw. für Cl = 70.2<sup>2)</sup> die Wanderungsgeschwindigkeit für

Bromdiazonium	Trichlordiazonium
$\mu_{\infty} = 37.8$	$\mu_{\infty} = 28.6$

Auch diese Werthe sind für Beurtheilung der Natur des Kations wässriger Diazosalzlösungen nicht ohne Bedeutung. Nach den Beobachtungen Bredig's über die Wanderungsgeschwindigkeit organischer Ammonium-Ionen<sup>3)</sup> dürfte die des einfachen nichtanstituirten Diazoniums,  $C_6H_5N_2$ , etwas grösser sein, als die seines Bromderivates. Sie liegt jedenfalls unter der des Tetramethylammoniums (34.6) und über der des Trimethylphenylammoniums (34.3). Entsprechend der geringeren Zahl der Atome im Diazonium muss es in der That rascher wandern, als letzteres, gerade wenn die beiden Gruppen nach demselben Typus gebaut sind:



Die sogen. Diazosalze verhalten sich also in Lösung vollständig wie Kalium- oder Ammoniumsals; das Diazonium darf nicht, wie dies von gegnerischer Seite versucht worden ist, etwa mit einem Metall wie Blei verglichen werden, dessen Hydrat auch alkalilöslich ist.

In bester Uebereinstimmung mit dem Alkaliarakter des Diazoniums bestehen weiterhin wasserlösliche Salze des Diazoniums

<sup>1)</sup> Zeitschr. phys. Chem. 18, 198.    <sup>2)</sup> Bredig, Zeitschrift 18, 232.

<sup>3)</sup> loc. cit. S. 225.

selbst mit den schwächsten Säuren, die den Ammoniumsalzen durchaus analog sind.

Wichtig ist hier vor Allem die Existenz von Diazoniumcarbonaten. Diazoniumcarbonate sind in wässriger Lösung durch Digestion von frisch gefälltem Silbercarbonat mit einer Lösung von Diazoniumhaloïd bis zum Verschwinden des Halogens aus der Lösung leicht zu erhalten. Die quantitative Umsetzung



wird nur dadurch beeinträchtigt, dass neben Chlorsilber stets auch etwas (durch Kuppelung in ammoniakalischer Lösung nachweisbares) Syndiazobenzolsilber entsteht; dementsprechend besteht die Lösung nicht nur aus normalem Carbonat, sondern enthält auch etwas Diazoniumbicarbonat. Gewöhnliche Diazoniumcarbonat-Lösung zersetzt sich ziemlich rasch; ebenso die des *p*-Nitroderivates. Weit günstiger liegen die Verhältnisse beim *p*-Bromdiazonium, trotzdem hierbei die gefällten Silbersalze von etwas Bisdiazamidobenzol begleitet werden.

Die Lösung des *p*-Brombenzoldiazoniumcarbonats ist farblos und bei 0° stundenlang fast ohne Zersetzung haltbar.

1.1241 g Br C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> . Br wurden wie angegeben in Carbonat übergeführt; das Filtrat auf 100 ccm verdünnt; davon ergaben 20 ccm 0.0179 g Diazostickstoff<sup>1)</sup>; bei quantitativer Umsetzung hätten 0.0239 g gefunden werden sollen. Es waren also rund 75 pCt. des Bromids in Carbonat übergegangen.

Die Kohlensäure wurde bestimmt durch Destillation weiterer 20 ccm derselben Lösung mit Schwefelsäure, Auffangen des Destillats in einer bekannten Menge von Barytwasser und Zurücktitriren mit Oxalsäure, unter Berücksichtigung des Gehaltes an Kohlensäure im Wasser. Hiernach ergab sich in 20 ccm 0.0185 g Kohlensäure; berechnet sind 0.187 g Kohlensäure — es war also quantitativ an Stelle des Broms das Ion CO<sub>3</sub> in Lösung gegangen.

Das relative Verhältniss von CO<sub>2</sub> (0.0185) : N<sub>2</sub> (0.0179) ist danach 1.03. Für neutrales Carbonat berechnet es sich zu 0.78, für Bicarbonat zu 1.57; die Lösung enthält also vorwiegend neutrales und untergeordnet saures Carbonat.

Eine zweite Analyse ergab fast dasselbe Resultat.

Die kryoskopische Bestimmung des Moleculargewichts aus weiteren 20 ccm Lösung führte unter der (ungenauen) Voraussetzung, dass nur neutrales Carbonat vorgelegen hätte, zu der Ionenzahl *i* = 3.6. Es ergibt sich daraus wenigstens unzweideutig, dass die Lösung von Diazoniumcarbonat wie die von Ammoniumcarbonat, vorwiegend elektrolytisch, daneben aber auch noch hydrolytisch gespalten sein muss.

Diazoniumcarbonate reagiren deutlich alkalisch, zerstören aber den Indicator nach kurzer Zeit. Auffallender Weise werden sie durch

<sup>1)</sup> Die Bestimmung des Diazostickstoffs wurde in allen Fällen durch Kochen der angesäuerten Lösung im Kohlensäurestrom vorgenommen, nachdem die Luft im Apparate vorher bei 0° verdrängt worden war.

Baryt erst langsam, und durch Chlorbaryum in der Kälte gar nicht gefällt; wohl aber augenblicklich durch Blausäure oder Cyankalium, in Form der unlöslichen Syndiazocyanide. Beim Kochen verschmieren die Lösungen unter Entwicklung von Stickstoff, erzeugen aber neben Spuren von Isonitril höchstens minimale Mengen von Phenol.

Diazoniumnitritlösungen entstehen analog; die Umsetzung mit Silbernitrit erfolgt anscheinend ganz glatt. Die Lösung des *p*-Bromderivates ist recht beständig und zersetzt sich beim Erhitzen ähnlich wie die des Carbonats; hervorzuheben ist, dass hier wie dort kaum Phenol entsteht, dass aber auch kaum nachweisbare Mengen von *p*-Bromnitrobenzol auftreten.

Die Analyse bietet Schwierigkeiten dar; doch wurde durch Kochen mit Schwefelsäure, nach Absorption des mit übergegangenen Stickoxyds durch Eisensulfat, in einem Bruchtheil der Gesamtlösung gefunden  $N = 0.184$  g, während der Gehalt sich zu 0.174 g berechnet.

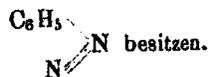
*p*-Bromdiazoniumacetat, durch Digestion des Bromids mit überschüssigem Silberacetat und genaues Ausfällen des in Lösung gegangenen Silberacetates durch Diazobromid erhalten, zeigt analoge Eigenschaften, gab aber bei der Analyse sehr gut stimmende Zahlen:

In gleichem Volum gefunden: Diazostickstoff 0.0179 g, Essigsäure 0.0406 g; letztere durch Destillation mit  $H_2SO_4$  und Titration mit  $Ba(OH)_2$  bestimmt.

Relatives Verhältniss zwischen  $N_2$  und  $C_2H_3O_2$ : gef. 1 : 2.27, ber. 1 : 2.14.

In fester Form ist keines dieser Salze erhältlich. Die Lösungen zersetzen sich auch beim Eindunsten im Vacuum.

Trotz der Analogie von Diazosalz-Lösungen mit Ammonium-Lösungen ist es — gerade mit Rücksicht auf die thatsächlich bestehenden, unter Satz V. aufgeführten Verhältnisse bei gewissen Diazohaloid-Doppelsalzen — damit noch nicht direct bewiesen, dass alle festen, d. i. wasserfreien Diazosalze ebenfalls auf den Diazoniumtypus zurückzuführen sind. Ist aber wenigstens für einige dieser Salze die Parallele mit Kalium- bzw. Ammoniumsalzen auch im festen Zustand vorhanden, so existirt das in wässriger Lösung hydratisirte Diazonium auch wasserfrei — und kann danach nur die anhydrische Constitution



Diese Parallele, welche schon durch die bekannte Existenz schwer löslicher Platindoppelsalze  $(C_6H_5N_2)_2PtCl_6$  angedeutet war, habe ich in der That nachweisen können.

So bestehen Diazonium-Kobaltnitrite, wohl von dem Typus  $Me_3[Co(NO_2)_6]$ , dem Kalium-Kobaltnitrit vergleichbar. Das Salz des einfachen Benzoldiazoniums ist, weil ziemlich leicht löslich, nicht gut zu erhalten, wohl aber die *p*-Chlor- bzw. *p*-Bromdiazonium-Kobaltnitrite.

Die Salze entstehen entweder durch Doppelzersetzung zwischen Natriumkobaltnitrit und *p*-Chlor- bzw. *p*-Bromdiazoniumchlorid, oder auch, wie das Kaliumsalz, durch Ansäuern der mit einander vermischten Lösungen von Kobaltchlorür, Diazoniumchlorid und Natriumnitrit mit Essigsäure. Sie bilden gelbe, mikrokristallinische Pulver, die in viel Wasser mit intensiv gelber Farbe löslich, aber schwer in analysenreinem Zustande zu erhalten sind.

Wichtiger aus verschiedenen Gründen sind die Diazonium-Quecksilber-Haloïddoppelsalze; einmal, weil sie sich von den später zu behandelnden Kupferchlorür-Verbindungen principiell unterscheiden; sodann, weil sie nicht nur im Verhalten, sondern auch der Zusammensetzung den bereits bekannten Kalium- und Ammonium-Doppelsalzen genau entsprechen. Von diesen letzteren kennt man unter Anderem:

1.  $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{HgCl}_2 (+ \text{H}_2\text{O})$       2.  $\text{K Cl}, 2 \text{HgCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}.$

In beiden Doppelsalzen lässt sich an Stelle von  $\text{NH}_4$  bzw. K einsetzen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ , d. i. Diazonium.

1. Doppelsalz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{Cl}, \text{HgCl}_2 (+ \text{H}_2\text{O}),$

entsteht wasserfrei durch Vermischen concentrirter, gut gekühlter Lösungen von reinem Diazoniumchlorid (0.8 g) mit Quecksilberchlorid (2.5 g) in Form feiner weisser Nadeln vom Zersetzungspunkte  $122^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: Cl 25.88.  
Gef. » » 25.67.

Dasselbe Salz scheint wasserhaltig zu krystallisiren, wenn man die aus Anilin direct gewonnene und deshalb verdünntere Diazolösung in Sublimatlösung einfließen lässt. Es hat denselben Schmelzpunkt wie das obige, lässt sich aus warmem Wasser vorsichtig umkrystallisiren und färbt sich, wie das vorherige, beim Stehen leicht röthlich.

Analyse: Ber. Procente: N 6.52.  
Gef. » » 6.39.

Erwähnt sei, dass das analoge Kalium- und Ammoniumsalz ebenfalls sowohl wasserfrei als auch wasserhaltig bekannt ist.

Das Analogon zum Salz 2 wurde aus später (beim Syndiazocyanid) ersichtlichen Gründen nicht aus gewöhnlichem Diazoniumchlorid, sondern aus *p*-Chlordiazoniumchlorid, und zwar auf folgende Weise dargestellt.

2. Doppelsalz,  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{Cl}, 2 \text{HgCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}.$

1 g festes *p*-Chlorsalz wurde in Alkohol gelöst und in eine wässrige verdünnte Lösung von 5 g Sublimat eingetragen. Das Doppelsalz fällt feinkrySTALLINISCH aus und ist so beständig, dass es aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden kann. Es schmilzt unter Zersetzung bei  $139-140^\circ$ .

Die ausführlichere Analyse folgt später (beim Syndiazocyanid).  
Hier wurde nur im direct gefällten Salz das ionisirte Chlor bestimmt:

Analyse: Ber. Procente: Cl 24.09.

Gef. » » 23.57.

Dasselbe Salz wurde einmal auch nur mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O erhalten:

Analyse: Ber. Procente: Hg 54.42.

Gef. » » 54.45.

3. Cyanquecksilber-Doppelsalz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl, 2 Hg(CN)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, fällt beim Eintragen einer Lösung von Diazoniumchlorid in eine solche von Quecksilbercyanid in Nadeln aus; es verpufft bei 107°.

Analyse: Ber. Procente Diazostickstoff: 4.23, Cl 5.36, Hg 60.38.

Gef. » » 4.43, 4.48, » 5.28, » 60.27, 60.38.

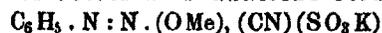
Auch nach ihrem sonstigen Verhalten sind diese Doppelsalze (im Gegensatz zu den Kupfersalzen) echte Diazoniumsalze; sie liefern beim Kochen mit Wasser langsam, rasch bei Anwesenheit verdünnter Säuren, Phenol; also weder liefert das Quecksilberchloridsalz Chlorbenzol, noch das Cyanidsalz Benzonitril.

Die erwähnten Halogendoppelsalze sind also sicher echte Diazoniumsalze (z. B. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl, HgCl<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub> · HgCl<sub>2</sub>). Da die meisten übrigen Salze, und gerade die Sauerstoffsalze, sich genau so verhalten, so sind diese Diazoverbindungen von salzartigem Charakter ebenfalls so gut wie sicher Diazoniumsalze — auch in fester Form.

Die Gruppe C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub> bleibt also in Verbindung mit Säureradicalen auch im festen, wasserfreien Zustande ammoniumähnlich. D. i., die Constitution des Diazoniums ist nicht hydratisch — was ich mangels bestimmter Gründe in meiner letzten Abhandlung noch für möglich hielt<sup>1)</sup>; sie entspricht wirklich der anhydrischen Structurformel von

Blomstrand, Strecker und Erlenmeyer:  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{—}$

Satz I<sup>b</sup>: Normale Metallsalze, Sulfonsäuren und Cyanide des Diazobenzols besitzen azoähnliche Structur



lässt sich jetzt, nachdem das Diazonium als ein echtes zusammengesetztes Alkalimetall erkannt worden ist, besonders überzeugend indirect zuerst dadurch beweisen: dass die fraglichen Verbindungen unmöglich Diazoniumverbindungen sein können.

Wäre normales Diazobenzolkalium und Diazobenzolsilber Diazonium-Kalium oder -Silber,  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array} \cdot \text{OK}(\text{OAs})$ , so bedeutete dies eine

Contradictio in adjecto. Es giebt eben kein Alkalimetall, dessen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 686.

Hydrat gleichzeitig saure Eigenschaften besitzt. Alkali- oder Silberverbindungen der Ammoniumbasen z. B.  $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{O}|\text{Me}$  existiren ebenso wenig, als z. B.  $\text{KOAg}$ . Die Alkalisalze der normalen Diazoreihe sind zudem, wie in einer demnächst folgenden Abhandlung über die Diazosulfanilsäure bewiesen werden wird, im Gegensatz zu der noch neulich von Hrn. Bamberger behaupteten ausserordentlichen Unbeständigkeit thatsächlich relativ beständige Verbindungen, welche sich längere Zeit unzersetzt erhalten lassen und sich sogar in Wasser grossentheils unzersetzt lösen. Die Metallsalze des Diazobenzols können also unmöglich Diazoniumverbindungen sein.

Die Diazosulfonsäuren würden als »Diazoniumsulfonsäuren« die bei keinem Derivat einer Ammonbase angetroffene Gruppierung  $\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{Me}$  besitzen; zudem sind Salze von Metallsulfonsäuren, deren metallische Componente farblos ist, z. B.  $\text{Hg}(\text{SO}_3\text{Me})_2$ , ausnahmslos farblos; die Diazosulfonate sind aber farbig nach Art der Azofarbstoffe, obgleich das Diazonium farblos ist.

In Betreff der Diazocyanide können den bereits früher angeführten Gründen gegen ihre Auffassung als Diazoniumcyanide noch neue gewichtige hinzugefügt werden. Bei der vollkommenen Analogie aller wirklichen Diazoniumsalze mit den entsprechenden Alkali- oder Ammoniumsalzen (gleicher Dissociationsgrad, Existenz wasserlöslicher Carbonate und analog zusammengesetzter Doppelsalze) müsste das »Diazoniumcyanid« dem  $\text{K} \cdot \text{CN}$  bzw.  $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{CN}$  oder auch dem Tetrazoliumcyanid vollkommen analog sein. Die Diazocyanide sind aber weder farblos, noch wasserlöslich, bzw. von alkalischer Reaction, noch überhaupt Elektrolyte; sie sind farbig wie Azokörper, nur in organischen Lösungsmitteln löslich, und völlige Nichtleiter.<sup>1)</sup>

Endlich, gegenüber der Leichtigkeit, mit welcher Diazoniumchloride Doppelsalze, z. B. mit Quecksilberhaloïden, bilden, geht den normalen Diazocyaniden diese Eigenschaft vollkommen ab, welche doch für alle Metall- und Ammoniumcyanide charakteristisch ist, also auch den »Diazoniumcyaniden« nothwendig zukommen müsste. Dies ergibt sich aus folgenden Versuchen:

Syndiazocyanide und Quecksilbercyanid. *p*-Chlorbenzol-Syndiazocyanid, welches zur Vermeidung seiner Isomerisation zum

<sup>1)</sup> Diese abweichenden Eigenschaften der Diazocyanide dadurch zu »erklären«, dass sie zwar Diazoniumcyanide, aber nicht dissociirt seien (Bamberger, diese Ber. 28, 835) ist durchaus verfehlt. Es handelt sich eben gerade darum, zu erklären, warum die Diazocyanide nicht dissociirt sind, während die Chloride es sind. Das Beispiel des Cyanquecksilbers ist unzulässig; denn Quecksilberchlorid ist bekanntlich ebenfalls ein äusserst schlechter Leiter. Gerade dieses Beispiel zeigt umgekehrt, dass Metallochloride und Metallcyanide von analoger Constitution auch analoge Eigenschaften besitzen.

Anticyanid unter  $0^{\circ}$  in Alkohol gelöst wurde, giebt allerdings, wie schon früher erwähnt, mit überschüssigem, wässrigem Cyanquecksilber eine klare gelbe Lösung, während reines Wasser eine Fällung erzeugt. In dieser Lösung ist jedoch ein wirkliches Doppelsalz nicht vorhanden. Sie giebt beim Kochen nicht, wie die Diazonium-Quecksilbersalze, Phenol, sondern verhält sich wie das freie Syneyanid. Aether extrahirt letzteres vollständig schon bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Verdunsten bleibt es neben etwas ebenfalls vom Aether gelöstem Cyanquecksilber unverändert und unverbunden zurück.

Syndiazocyanide und Quecksilberchlorid reagiren in ätherischer Lösung überhaupt nicht. Bei Anwesenheit von Wasser entsteht allerdings durch Eintragen der intensiv gelben Diazolösung in Sublimatlösung eine nahezu klare, vor Allem aber völlig farblose Lösung; alsbald fällt auch ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz aus. Aber dasselbe ist frei von Cyan; es ist vielmehr identisch mit dem oben beschriebenen, sehr beständigen Chlor-diazonium-Quecksilberchlorid,  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\cdot\text{Cl}$ ,  $2\text{HgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , und schmilzt ebenfalls bei  $139-140^{\circ}$ .

Ber. Gesamtes Cl . . . . Procents 28.29. Gef. 28.34, 28.29.  
 » durch  $\text{AgNO}_3$  fällbares Cl » 23.57. » 23.88.

Das Diazocyanid  $\text{RN}_2\text{CN}$  vermag also als solches in der That kein Doppelsalz  $\text{RN}_2\text{CN}$ ,  $\text{HgCl}_2$  d. i.  $\text{RN}_2\cdot\text{HgCNCl}_2$  zu bilden, obgleich sogar cyanreichere Doppelsalze, z. B. das oben beschriebene Doppelsalz Diazoniumchlorid-Quecksilbercyanid bestehen. Die Salze bilden sich aus Diazocyanid nur, wenn das Cyan vorher herausgenommen und durch Chlor ersetzt worden ist: d. i. indem sich gleichzeitig Syndiazocyanid in Diazoniumchlorid umwandelt. Die labilen Diazocyanide sind also keine Diazoniumcyanide, ebenso wenig als wie die labilen Metallsalze und Sulfonsäuren Diazoniumverbindungen sind.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Zu dem anscheinend merkwürdigen Uebergang von Diazoniumchlorid in Syndiazocyanid vermittelt Cyankalium besteht übrigens in der Triphenylmethanreihe ein vollkommenes Analogon: der Uebergang von *p*-Rosanilin-chlorhydrat,  $\text{C} \begin{matrix} \diagup (\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4\text{:NH, HCl} \end{matrix}$ , in Hydrocyan-*p*-rosanilin,  $\text{CN}\cdot\text{C}:(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ .

In beiden Fällen entstehen aus salzartigen Chloriden Cyanide von völlig abweichenden Eigenschaften und anderer Constitution: das Cyan tritt in beiden Fällen eben nicht an die Stelle des Chlors. Dafür, dass in der Triphenylmethanreihe das Chlorid farbig und das Cyanid farblos ist, während in der Diazoreihe das Umgekehrte der Fall ist, geben die Formeln ebenfalls befriedigende Aufklärung. Vergl. E. Fischer und Jennings, diese Berichte 26, 2221; aber auch die in diesem Hefte erscheinende Abhandlung von Miolati und Tortelli, die zugleich darthut, wie analog sich die beiden Cyanide hinsichtlich ihrer Unfähigkeit, Doppelsalze zu bilden, verhalten.

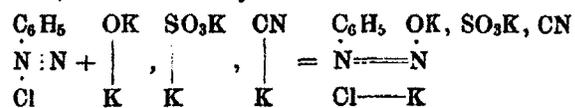
Alle »normalen« Diazokörper müssen also azo-ähnlich oder oxim-ähnlich constituirt sein, genau wie die »Isodiazokörper«. Beide sind structuridentisch. Sie müssen also stereoisomer sein, und zwar in demselben Sinne, wie die Oxime. Diese von jeher hervorgehobene Analogie hat ebenfalls neue experimentelle Stützpunkte erhalten: namentlich durch Vergleiche der Alkalisalze der normalen Reihe mit denen der Isoreihe.

Wie im nächsten Hefte ausführlich berichtet werden wird, hat Hr. Gerilowski aus diazotirter Sulfanilsäure zu dem bereits bekannten Natriumsalz der Isoreihe auch das normale Natriumsalz in völlig reinem Zustande erhalten und beide auch kryoskopisch genau verglichen.

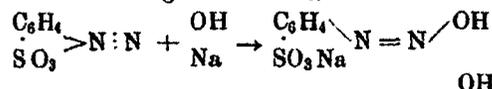
Danach sind die beiden Salze  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N}_2\text{O Na} \\ \text{SO}_3 \text{Na} \end{matrix}$  als solche einander in jeder Hinsicht ähnlich; sie sind nur insoweit verschieden, als dies für die Natriumsalze stereoisomerer Verbindungen zu erwarten ist.

Damit ist auch für die isomeren Alkalisalze des Diazobenzols derselbe Beweis erbracht worden, der für die anderen Isomeren schon früher geliefert wurde: Alle normalen und Isodiazokörper sind nach ihren Eigenschaften und genetischen Beziehungen stereoisomer; wobei nach der früher entwickelten Configurationsbestimmung die normalen Diazokörper als labile Doppelstickstoffverbindungen die Synconfiguration besitzen und den labilen Cis-Kohlenstoffverbindungen entsprechen, während die stabilen Isokörper die Anticonfiguration besitzen und den stabilen Trans-Kohlenstoffverbindungen analog sind.

Satz II: Diazoniumsalze verwandeln sich sehr leicht in Syndiazoverbindungen folgt zunächst bereits nothwendig direct aus Satz 1a und 1b: danach verwandelt sich also z. B. Benzoldiazoniumchlorid durch Kali, Kaliumsulfid und Kaliumcyanid in Syndiazobenzolkalium, Sulfonat und Cyanid nach dem Schema:



Dieser Satz wird demnächst aber auch direct bewiesen werden, und zwar an der sogen. Diazosulfanilsäure, welche als inneres Salz, Diazoniumsalz neutral reagirt, durch 1 Mol. Alkali langsam zu syndiazobenzolsulfonsaurem Salz isomerisirt wird und in diesem Zustande wiederum eine neutral reagirende Lösung bildet:

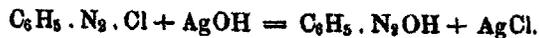


während ein Diazoniumsalz von der Formel  $C_6H_4 \cdot \text{N} : \text{N}$ , wenn es  $SO_3Na$

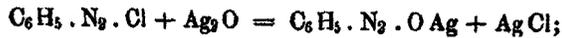
überhaupt bestände, äusserst stark alkalisch reagiren müsste.

Die Umwandlung von »Diazonium« in »Syndiaz«, welche in alkalischer Lösung, d. i. unter dem Einflusse von Hydroxylionen meist sehr rasch verläuft, erklärt auch folgende ohnedem geradezu unverständliche Beobachtungen, bezw. die Erfolglosigkeit verschiedener Versuche zur Darstellung einer Lösung von freiem »normalem Diazobenzolhydrat«.

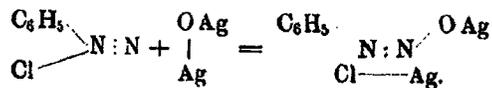
Diazoniumhaloide und Silberoxyd reagiren, bei Anwesenheit von Wasser unter Kühlung zusammengeschüttelt, nicht nach der Gleichung:



Es bedarf einer mindestens doppelt so grossen Menge von Silberoxyd, um eine halogenfreie Lösung zu erhalten. Aber alsdann enthält dieselbe auch nur noch sehr geringe Mengen von Diazoverbindung. Weit aus die grösste Menge ist zugleich mit dem Halogensilber gefällt und als normales Diazobenzolsilber im Niederschlage nachzuweisen. Die Umsetzung vollzieht sich also im Wesentlichen nach der Gleichung:



d. i. gleichzeitig mit der Herausnahme des Halogens aus dem Diazoniumchlorid wird das Diazonium durch die Berührung mit dem bekanntlich den Alkalien vergleichbaren Silberoxyd isomerisirt und als Syndiazobenzolsilber gebunden:



Diese Versuche wurden auch mit den verschiedensten anderen Diazohaloïden angestellt; namentlich mit den leichter rein zu gewinnenden Diazobromiden, die bequem nach folgendem Verfahren entstehen: Die betr. Amine werden in Alkohol gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge 50procentiger Bromwasserstoffsäure versetzt und zwischen 0—5° mit etwa 1½ Mol. Amylnitrit diazotirt. Nach etwa 5 Minuten wird durch Zusatz von Aether das Diazobromid ausgefällt. Meist besitzt es bereits neutrale Reaction. Durch Auflösen in Alkohol und nochmalige Fällung mit Aether ist dies stets erreichbar. So wurden ausser Diazobenzolbromid von bisher noch nicht analysirten Bromiden gewonnen:

*p*-Bromdiazobenzolbromid,  $\text{Br C}_6\text{H}_4 \text{N}_2 \cdot \text{Br}$ ; fällt zuerst meist ölig nieder, ist in Lösung sehr beständig und lässt sich aus heissem Alkohol in grossen gelblichen Blättern gewinnen.

Analyse: Ber. Procente: Diazostickstoff 10.67.

Gef. » » » 10.87.

*p*-Nitrodiazobenzolbromid,  $\text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}_2 \cdot \text{Br}$ ; bei der schweren Diazotirbarkeit des Nitranilins etwas schwerer zu erhalten. Citronengelbe Blättchen, sehr explosiv. In Wasser leicht löslich; die concentrirten Lösungen sind gelb, die verdünnten farblos.

Analyse: Ber. Procente: Br 34.78.

Gef. » » 34.51.

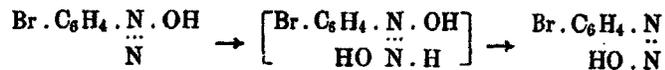
*o*-Chlordiazobenzolbromid. Strohgelbe Nadeln; entwickelt selbst in kochender wässriger Lösung kaum Stickstoff.

Analyse: Ber. Procente: Br 36.45.

Gef. » » 36.66.

Die Mehrzahl dieser Haloïdsalze reagiren in dem angegebenen Sinne. Merkwürdiger Weise werden aber die Chloride bezw. Bromide des Dijod-, Trichlor- und Tribrom-Diazoniums anscheinend auch nicht einmal spurenweise durch Silberoxyd angegriffen. Das Silberoxyd löst sich auch nach anhaltendem Schütteln mit diesen Lösungen in Salpetersäure klar auf. Das Ausbleiben dieser Reaction kann hier wohl nur dadurch erklärt werden, dass das Silberoxyd durch Spuren fester Zersetzungsproducte umhüllt und dadurch wirkungslos gemacht wird.

Diazoniumsulfate sowie Diazoniumcarbonate und Barythydrat geben ebenso wenig glatt Baryumsulfat bezw. Baryumcarbonat und Diazohydrat. Der Niederschlag enthält stets erhebliche Mengen von direct kuppelndem Syndiazobenzolbaryum. Die annähernd reinste Lösung eines Diazohydrates erhält man, freilich unter erheblichen Verlusten, folgendermaassen: Man schüttelt eine Lösung von *p*-Bromdiazoniumcarbonat mit reinem Kalk bei 0° und fällt den in Lösung gegangenen Kalk mit Oxalsäure möglichst genau aus. Das Filtrat zeigt alle typischen Diazoreactionen; nur stellt es eine sehr verdünnte Lösung dar, da durch den Kalk viel Diazoverbindung fixirt worden ist. Bemerkenswerth ist, dass sie nicht stärker alkalisch reagirt als Diazoniumcarbonat. Sie enthält danach vorwiegend (wenn nicht ausschliesslich) Syndiazobenzolhydrat und nicht Diazoniumhydrat. Letzteres wird sich bei Abwesenheit von Säureionen zu ersterem isomerisiren:



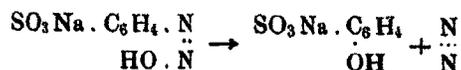
ähnlich wie wässrige Ammoniaklösung bekanntlich auch nur wenige Molekeln von Ammoniumhydrat enthält.

### Satz III betr. Natur der typischen Spaltung von Diazokörpern

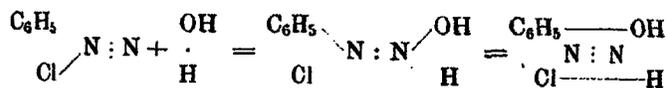
bedarf gerade jetzt, nachdem scharf zwischen Diazoniumsalzen und Syndiazokörpern unterschieden werden muss, einer besonderen Besprechung.

Vergleicht man Diazoniumsalze und Syndiazokörper hinsichtlich ihrer intramolecularen Zersetzung, so sind zunächst sicher verschiedene Syndiazokörper direct nach der Gleichung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5\text{X} + \text{N}_2$

zersetzlich. An das Verhalten der labilen Syndiazosulfonate und die Bildung von Cyanbenzol aus Syndiazocyanid braucht nur erinnert zu werden, dagegen mag als neu und besonders beweiskräftig die Thatsache angeführt werden, dass nach der Untersuchung von Gerilowski die freie Diazosulfanilsäure, welche nach Satz IV in Wirklichkeit eine »Diazoniumsulfonsäure« ist, in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist, dass aber die Lösung des aus ihr erhaltlichen Syndiazosalzes von der Formel  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N_2OH \\ \diagdown \\ SO_3Na \end{smallmatrix}$  unter denselben Bedingungen den Diazostickstoff quantitativ verliert.



Syndiazoverbindungen zerfallen also direct. — Diazoniumverbindungen zerfallen dagegen, wenigstens sehr häufig, bei genauerer Betrachtung unter denselben Bedingungen in Wirklichkeit gar nicht direct nach dem obigen Schema  $C_6H_5N_2 \cdot X = C_6H_5X + N_2$ . Wäre diese Diazospaltung der Ammoniumspaltung  $R_4N \cdot X \rightarrow R_3N + RX$  analog:  $C_6H_5 \begin{smallmatrix} X \\ \diagdown \\ N : N \end{smallmatrix} \rightarrow NN + C_6H_5X$ , so müsste sie sich um so leichter vollziehen, je schwächer negativ das Anion ist: man vergleiche die Zersetzlichkeit von  $(NH_4)Cl$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $(NH_4) \cdot OH$ . Im Gegensatz hierzu verhalten sich, wie ich festgestellt habe, die Diazoniumsalze, z. B.  $(C_6H_5N_2)Cl$  und  $(C_6H_5N_2)_2CO_3$  in wässriger Lösung. Wäre also die Zersetzung des Diazoniumcarbonates der des Ammoniumcarbonates vergleichbar, so müsste ersteres leicht in  $CO_2$  und Diazoniumhydrat, d. i. in Stickstoff und Phenol zerfallen. Diazoniumcarbonate liefern aber beim Kochen in wässriger Lösung kein Phenol, oder höchstens Spuren desselben. Wohl aber zersetzt sich Diazoniumchlorid — jedoch wiederum nicht nach dem obigen Schema in Chlorbenzol, sondern ebenfalls in Phenol. Dieser Zerfall erfolgt also nicht nach dem obigen Ammonium-Schema. Man kann ihn nur so erklären, dass das Wasser, ähnlich dem Kali oder Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, in der Wärme das Diazoniumsalz in Syndiazohydrat verwandelt, und dass letzteres unter den obwaltenden Bedingungen spontan in Stickstoff und Phenol zerfällt:



Dass gerade die Diazoniumsalze starker Säuren dieser Zersetzung in Phenol am leichtesten anheimfallen, wird danach ebenfalls vollkommen befriedigend dadurch erklärt, dass sehr viele derartige autokatalytische Prozesse vorwiegend bezw. ausschliesslich durch Säuren, d. i. Wasserstoffionen eingeleitet und vollzogen werden.

Ich halte es damit für festgestellt: die Syndiazokörper zerfallen sicher als solche direct unter Abspaltung des Diazostickstoffs. Die Diazoniumsalze zerfallen höchst wahrscheinlich nur indirect, unter vorheriger Umwandlung in eine meist sehr labile Syndiazoverbindung<sup>1)</sup>. Die typische Diazospaltung beruht also auf intramoleculärer Reaction räumlich benachbarter Gruppen; sie ist dem Zerfall der Synaldoxime in Nitrile vergleichbar, nicht aber dem Zerfall eines Ammoniumsalzes in das Ammoniakderivat<sup>2)</sup>.

Satz IV. Existenz sowohl von inneren Diazonium-Anhydriden als auch von inneren Syndiazo-Anhydriden ist nur zur Vervollständigung anderer Beweisführungen (vermittelt der »Diazosulfanilsäure = Diazoniumsulfonsäure) bereits hier angeführt worden. Die Richtigkeit dieses Satzes soll in einer demnächst zu publicirenden Arbeit nachgewiesen werden.

Satz V. Existenz sowohl von Diazonium-Haloïddoppelsalzen als auch von Syndiazo-Haloïddoppelsalzen bringt die unter Satz IV zusammengefassten Erscheinungen auf einem engeren Gebiete besonders deutlich zum Ausdruck; die Beweisführung ist schon im Verlaufe dieser Abhandlung angedeutet worden:

In scharfem Gegensatz zu den Diazonium-Quecksilber-Haloïden stehen die Syndiazo-Cupro-Haloïde. Dieser bereits oben charakterisirte durchgreifende Unterschied zwischen beiden Gruppen kann nur darauf zurückgeführt werden, dass erstere Doppelsalze des Diazoniumchlorids, letztere Doppelsalze — oder wohl richtiger Doppelverbindungen von Syndiazohaloïden sind. Denn die Quecksilbersalze sind, wie die einfachen Diazoniumsalze farblos, wenn das Säureradical farblos ist; sie sind wasserlöslich, sind relativ sehr beständig und zersetzen sich wie alle Diazoniumsalze in wässriger Lösung in Phenol. Letztere dagegen erinnern vollkommen an die Syndiazocyanide. Sie sind intensiv farbig — obgleich beide Componenten, Diazochlorid und Kupferchlorür, farblos und auch Cuprochlorwasserstoffsäure und ihre Alkalisalze nicht farbig sind; sie sind in Wasser unlöslich, äusserst unbeständig und zersetzen sich nach Art der Syndiazoverbindungen direct, d. i. in Halogenbenzol.

Von diesen Doppelverbindungen sind bereits früher in der Naphtalinreihe und Diphenylreihe einige isolirt worden. Lellmann<sup>3)</sup> hat Diazonaphtalin-Kupferbromür,  $\beta$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.N<sub>2</sub>.Br, Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, als intensiv rothe Masse zuerst beschrieben und analysirt. Ich habe aber auch die zum

<sup>1)</sup> Sehr instructiv sind in dieser Hinsicht die im folgenden Abschnitt V behandelten Verhältnisse bei den Diazohaloïd-Doppelsalzen.

<sup>2)</sup> Dass bei höherer Temperatur auch Diazoniumsalze in trockenem Zustande sich wie die Ammoniumsalze zersetzen können, erscheint danach trotzdem als möglich, wenn auch nicht gerade als wahrscheinlich.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 810.

directen Vergleich mit den Mercurihaloïd-Doppelsalzen erforderlichen Verbindungen des gewöhnlichen Diazobenzols mit Kupferchlorür und Kupferbromür erhalten, deren Isolirung nach früheren Versuchen nicht gelungen war.

**Syndiazobenzol-Kupferchlorür.** Löst man Kupferchlorür in der gerade hinreichenden Menge Salzsäure auf und versetzt die Lösung im Kältegemisch mit einer reinen Lösung von Benzoldiazoniumchlorid, so tritt erst eine schmutzig-graue Fällung auf, die sehr rasch dunkelbraun wird, dabei aber bereits etwas Stickstoff entbindet. Deshalb wurde hier von der Analyse abgesehen, zumal die Bromdoppelsalze weitaus beständiger sind.

**Syndiazobenzol-Kupferbromür,**  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{Br} \cdot \text{N} \cdot \text{Cu}_2\text{Br}_2$ , entsteht unter ganz ähnlichen Erscheinungen. Die anfangs graue Fällung wird rasch rothgelb, ist in diesem Zustande bequem zu isoliren und riecht trocken kaum nach Brombenzol. Aus verdünnterer Lösung erscheint es in grossen rothgelben Nadeln. Zur Stickstoffbestimmung wurde die trocken mit Aether ausgewaschene Substanz einfach in ein Kölbchen gewogen, welches mit dem oberen geöffneten Hahn eines Azotometers verbunden war, so dass ein beliebiges Luftvolum über Wasser abgeschlossen werden konnte. Nachdem dasselbe im Kölbchen und im graduirten Rohr gleiche Temperatur zeigte, wurde die Doppelverbindung erhitzt, wobei sie zwar sehr heftig, aber völlig glatt zerfiel. Die Volumzunahme nach dem Versuche stimmte auf die Menge des Diazostickstoffs.

Analyse: Ber. Procente: N 5.70, Cu 25.66.  
Gef. " " 5.96, 6.05, " 26.16, 26.04.

Mit Wasser zerfällt das Doppelsalz sehr rasch und vollständig in  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{N}_2$  und Brombenzol, ohne eine Spur von Diazoniumbromid zu regeneriren.

**p-Bromsyndiazobenzol-Kupferbromür,**  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{Cu}_2\text{Br}_2$ , ist dem vorigen Salz ganz ähnlich, indess dunkelroth gefärbt und anscheinend etwas wenig beständig.

Analyse: Ber. Procente: N 5.08, Cu 22.99.  
Gef. " " 4.85, " 23.74.

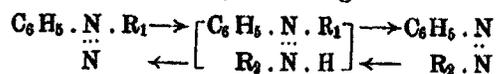
Auf der Umwandlung der Diazoniumchloride in Syndiazohaloïde beruht danach auch das Wesen der Sandmeyer'schen Reaction: Die bereits von Sandmeyer den Zwischenproducten beigelegte Strukturformel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CuBr}$  behält also, gerade auch im sterischem Sinne im Gegensatz zu den Diazoniumformeln der meisten übrigen Diazosalze, ihre Gültigkeit.

Für die einfachen Diazohaloïde scheinen ganz ähnliche merkwürdige Verhältnisse zu gelten. Dieselben bleiben einer besonderen Abhandlung vorbehalten.

Die Chemie der Diazoverbindungen erscheint mir nach den Ergebnissen dieser Arbeit ihrer definitiven Lösung sehr nahe gerückt zu sein. In Folge der jetzt vollzogenen Trennung der bisher als »normal« bezeichneten Diazokörper in Diazoniumsalze und echte normale Diazoverbindungen (d. i. sterisch Syndiazoverbindungen) behalten zunächst betreffs der Structurchemie der Diazokörper die beiden seit lange gegenüberstehenden Ansichten über die Constitution der Diazokörper innerhalb gewisser Grenzen Berechtigung und Geltung; die Diazoformel von Blomstrand, Strecker und Erlenmeyer bleibt für die Säuresalze des Diazobenzols, diejenige von Kekulé und E. Fischer für die normalen Diazokörper bestehen<sup>1)</sup>.

Die von mir vor Jahresfrist entwickelte Stereochemie der Diazokörper ist danach in allen wesentlichen Punkten ebenfalls bestätigt und noch fester begründet. Modificirt und erweitert wird sie nur dadurch, dass innere Anhydride und Diazohaloide nicht nur als Syndiazoderivate, sondern auch als Diazoniumderivate auftreten können.

Die nunmehr als charakteristisch erkannte leichte »Umstellung« des Diazoniumtypus in den Syndiazotypus lässt sich auch allgemeiner etwa so veranschaulichen: Diazoniumverbindungen und Syndiazoverbindungen stellen die allein realisirbaren Gleichgewichtszustände eines (anscheinend nicht realisirbaren) Zwischengliedes dar:



Je nachdem sich dieses Mittelglied unter Aufnahme von R<sub>2</sub>H bzw. R<sub>1</sub>H aus einem seiner Endglieder bildet und umgekehrt unter Abspaltung von R<sub>1</sub>H bzw. R<sub>2</sub>H wieder zerfällt, können die beiden äusseren Glieder mit Leichtigkeit wechselseitig in einander verschoben werden.

Die Chemie des Stickstoffs stellt sich auch darin wieder in Gegensatz zu der des Kohlenstoffs. Der grossen Stabilität der kohlenstoffhaltigen Molekeln steht die grosse Labilität der stickstoffhaltigen Molekeln gegenüber.

Herrn Dr. H. Ley danke ich für seine ausgezeichnete Unterstützung bei dieser Arbeit auch hiermit aufs Herzlichste.

<sup>1)</sup> Nur Hrn. Bamberger's neueste Theorie der Diazoverbindungen (diese Berichte 28, 446) bleibt wiederum nicht bestehen. Das, was davon richtig ist (die von ihm nicht bewiesene Ammoniumformel der Diazosalze), ist nicht neu; und das, was daran neu ist (die Uebertragung dieser Ammoniumformel auf die normalen Diazokörper), ist nicht richtig.

Auf eine Fortsetzung der Polemik mit Hrn. Bamberger verzichte ich.

363. Ferd. Tiemann und Paul Krüger: Zum Nachweis von Ionon und Iron.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Um das Aufsuchen der beiden Riechstoffe Ionon und Iron<sup>1)</sup> unter den durch das Pflanzenleben erzeugten Verbindungen zu fördern und um den beteiligten Industriellen den Nachweis von Verfälschungen dieser Riechstoffe sowie von Verletzungen der Patent- und Musterrechtsgesetze zu erleichtern, haben wir uns bemüht, Derivate von Ionon und Iron aufzufinden, welche gestatten, die Anwesenheit selbst kleiner Mengen der beiden Ketone in Natur- und Kunstproducten mit Sicherheit festzustellen. Unseres Erachtens sind die folgenden Ketoncondensationsproducte des Ionons und Irons mit Ammoniakderivaten geeignet, nach dieser Richtung Dienste zu leisten.

Iononsemicarbazon,  $C_{13}H_{20}:N.NH.CO.NH_2$ ,

lässt sich am leichtesten aus Ionon und schwefelsaurem Semicarbazid bereiten. Das letztere Salz erhält man<sup>2)</sup>, indem man Hydrazinsulfat in wässriger Lösung mit Soda neutralisirt, Kaliumcyanat in geringem Ueberschuss hinzufügt, nach zwölf Stunden mit etwas Schwefelsäure ansäuert, von dem ausgeschiedenen Hydrazodicarbonamid,  $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$ , abfiltrirt, das Filtrat vorsichtig alkalisch macht, mit Aceton schüttelt, das auskrystallisirte Acetonsemicarbazon in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und das dabei ausfallende schwefelsaure Semicarbazid mit Alkohol auswäscht.

Die Bildung von Iononsemicarbazon erfolgt glatt in Eisessiglösung. Behufs Darstellung der genannten Verbindung trägt man gepulvertes Semicarbazid in Eisessig ein, welcher die äquivalente Menge Natriumacetat gelöst enthält. Man lässt das Gemisch vierundzwanzig Stunden bei Zimmertemperatur stehen, damit schwefelsaures Semicarbazid und Natriumacetat sich völlig zu Natriumsulfat und essigsäurem Semicarbazid umsetzen, fügt sodann die iononhaltige Flüssigkeit hinzu und überlässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur drei Tage sich selbst, um eine vollständige Umwandlung des vorhandenen Ionons in Iononsemicarbazon zu bewirken. Das mit viel Wasser versetzte Reactionsgemisch wird ausgeäthert und die Aetherschicht durch Schütteln mit Sodalösung von Essigsäure befreit. Den Aetherrückstand behandelt man mit Ligroïn, um vorhandene Verunreinigungen zu entfernen, und krystallisirt das so gereinigte Iononsemicarbazon aus Benzol unter Zusatz von Ligroïn um. Es

<sup>1)</sup> Siehe F. Tiemann und Paul Krüger, diese Berichte 26, 2675.

<sup>2)</sup> Siehe auch J. Thiele und O. Stange, diese Berichte 27, 31.

bildet im reinen Zustande dünne, bei 109—110° schmelzende, in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol lösliche, in Ligroin fast unlösliche Nadeln, welche durch verdünnte Mineralsäuren in der Wärme allmählich zu Ionon und Semicarbazid zersetzt werden.

Analyse: Ber. Procente: C 67.47, H 9.24, N 16.86.  
 Gef. » » 66.89, » 9.34, » 17.63.  
 » » » 67.43, » 9.44, » 17.49.

Zur Darstellung von Iononsemicarbazon verwenden wir schwefelsaures und nicht salzsaures Semicarbazid, weil die letztere Verbindung sich weniger glatt umsetzt und leicht ein chlorhaltiges Reactionsproduct liefert.

Ironsemicarbazon,  $C_{13}H_{20} : N . NH . CO . NH_2$ ,

bildet, auf gleichem Wege hergestellt, ein Oel, welches selbst bei niedriger Temperatur und nach längerem Stehen nicht krystallinisch erstarrt. Die Verbindung ist in ligroinhaltigem Benzol viel leichter löslich als Iononsemicarbazon.

Wenn man ein Gemenge von Ionon und Iron mittels des beschriebenen Verfahrens auf Semicarbazone verarbeitet, so scheidet sich aus dem ligroinhaltigen Benzol krystallisirtes Iononsemicarbazon ab. Man kann diesen Umstand benutzen, um in iononhaltigen Ironpräparaten die Anwesenheit von Ionon nachzuweisen.

Sehr einfach gestaltet sich der in kurzer Zeit zu führende Nachweis des Ionons mit *p*-Bromphenylhydrazin, welches Reagens auch die scharfe und schnelle Charakterisirung kleiner Mengen von Iron gestattet. Die Darstellung des *p*-Bromphenylhydrazins aus Phenylhydrazin nach dem von L. Michaelis <sup>1)</sup> angegebenen Verfahren bietet keine Schwierigkeiten. Das *p*-Bromphenylhydrazin ist, möglichst vor Licht und Luft geschützt, also in gefärbten Flaschen, aus denen man die Luft zweckmässig durch Leuchtgas verdrängt hat, aufzubewahren. Gut krystallisirte und ausreichend getrocknete Präparate halten sich Jahre lang unverändert. Verfärbte Präparate lassen sich durch Umkrystallisiren aus Wasser unschwer reinigen. Es empfiehlt sich, der erkaltenden Flüssigkeit einige Tropfen Sodälösung hinzuzusetzen. Reines *p*-Bromphenylhydrazin schmilzt bei 107—109°.

Ionon-*p*-bromphenylhydrazon,

$C_{13}H_{20} : N . NH . C_6H_4Br$ ,

scheidet sich nach wenigen Minuten als krystallinischer, weisser bezw. hellgelber Niederschlag ab, wenn man zu einer kalt bereiteten Auflösung von *p*-Bromphenylhydrazin in soviel Eisessig, dass bei dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2190.

Verdünnen der Lösung mit dem gleichen bis doppelten Volum Wasser *p*-Bromphenylhydrazin nicht mehr auskrystallisirt, bei Zimmertemperatur Ionon bezw. eine mit Eisessig mischbare Iononlösung fügt. Die Anwesenheit überschüssigen *p*-Bromphenylhydrazins begünstigt die schnelle Bildung des Hydrazons. Wenn bei Prüfung stark verdünnter bezw. verunreinigter Iononlösungen nach zehn bis fünfzehn Minuten die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages nicht erfolgt, ruft man denselben durch tropfenweises Zusetzen von Wasser hervor.

Bei Verarbeitung reinen Ionons scheidet sich aus der Lösung alsbald reines Ionon-*p*-bromphenylhydrazon in glänzenden, äusserst charakteristisch gestalteten, länglichen Blättchen aus, welche nach dem Abtrocknen auf einer Thonplatte direct zur Schmelzpunktbestimmung verwendet werden können. Unreinere Präparate werden zweckmässig aus heissem Methylalkohol, den man mit etwas Wasser verdünnt hat, umkrystallisirt. Auch Ligroin und heisse Essigsäure kann man zum Umkrystallisiren verwenden; indessen muss man bei Benutzung von Ligroin die Luft möglichst abschliessen und darf die Lösung des Hydrazons in Eisessig oder starker Essigsäure nicht lange Zeit kochen, da Ionon-*p*-bromphenylhydrazon dadurch verändert, nämlich in eine durch die Analyse als isomer charakterisirte, bei 165° schmelzende, hellgelbe Prismen bildende, durch Säuren nicht mehr zerlegbare Verbindung, welche wir als Isoionon-*p*-bromphenylhydrazon bezeichnen, übergeführt wird. Ionon-*p*-bromphenylhydrazon löst sich leicht in Aether, Aceton, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Essigsäureäthylester, schwerer in Methylalkohol, Aethylalkohol und Eisessig und ist nahezu unlöslich in Wasser. Es zeigt den eigenartig unregelmässigen Schmelzpunkt der meisten Hydrazone.

Die reine trockene Verbindung zieht sich von 134° an zusammen und schmilzt, je nachdem compacte oder zarte Krystalle vorliegen oder je nachdem man schnell oder langsam erhitzt, bei 140—145° zu einem klaren Oele nieder, welches beim Abkühlen schnell wieder krystallinisch erstarrt. Das unveränderte Hydrazon wird durch Mineralsäuren in der Wärme unter allmählicher Rückbildung von Ionon zerlegt, was man an dem dabei auftretenden Veilchengeruch leicht erkennen kann.

Analyse: Ber. Procente:	C 63.16,	H 6.93,	N 7.75,	Br 22.16.
Gef. »	» 62.71,	» 6.89,	» 8.32,	» 21.61.
»	» 62.69,	»	» 8.30.	

Will man den Nachweis von Ionon mit *p*-Bromphenylhydrazin führen, so verdienen die folgenden Punkte besondere Beachtung:

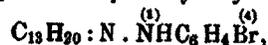
Die Operation muss bei Zimmertemperatur ausgeführt werden, weil bei dem Kochen einer Auflösung von *p*-Bromphenylhydrazin in Eisessig ein Theil der ersteren Verbindung in das zuerst von

L. Michaelis<sup>1)</sup> durch Wechselersetzung von *p*-Bromphenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid dargestellte Acet-*p*-bromphenylhydrazin,  $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_2\text{COCH}_3$ , umgewandelt wird, und weil, wie bereits angeführt, Eisessig bei längerem Erhitzen auch umwandelnd auf das gebildete Ionon-*p*-bromphenylhydrazon einwirkt. Den Schmelzpunkt des Acet-*p*-bromphenylhydrazins haben wir, wie L. Michaelis, bei  $167^\circ$  gefunden. Acet-*p*-bromphenylhydrazin ist in unverdünntem Eisessig leichter löslich als Ionon-*p*-bromphenylhydrazon; beide Verbindungen unterscheiden sich auch durch Schmelzpunkt und Krystallform scharf von einander.

Das von Säuren befreite Ionon-*p*-bromphenylhydrazon ist gegen Wasser selbst bei Siedetemperatur sehr beständig. Man kann davon etwa beigemengtes *p*-Bromphenylhydrazin durch Auskochen mit Wasser trennen und etwa anhaftende flüchtige Verbindungen daraus durch Destillation im Dampfstrom verjagen, wobei eine nur geringe Verharzung eintritt. Lösungen des Ionon-*p*-bromphenylhydrazons in Chloroform, Essigsäureester, Benzol u. s. f. zersetzen sich in Berührung mit der Luft schnell unter starker Rothfärbung; die genannten Lösungsmittel sind daher zum Umkrystallisiren des Hydrazons nicht geeignet.

Der Schmelzpunkt des Ionon-*p*-bromphenylhydrazons wird bereits durch geringe Beimengungen, z. B. Spuren noch anhaftender Lösungsmittel um mehrere Grade herabgedrückt. Es ist daher angezeigt, bei Anstellung der obigen Iononprobe stets einen Controlversuch mit reinem Ionon zu machen und zu constatiren, dass die unter gleichen Bedingungen dargestellten Hydrazone bei der Schmelzpunktsbestimmung in dem einen wie dem anderen Falle dieselben Erscheinungen zeigen.

#### Ionon-*p*-bromphenylhydrazon,



wird nach demselben Verfahren erhalten. Bei seiner Darstellung hat man genau die gleichen Vorsichtsmaassregeln wie bei der Bereitung von Ionon-*p*-bromphenylhydrazon zu beobachten.

Das Hydrazon des Ions bildet concentrisch gruppirte Nadeln, welche wiederum den unregelmässigen Schmelzpunkt der Hydrazone zeigen, nämlich im reinen Zustande von  $156^\circ$  an erweichen und bei  $168$ — $170^\circ$  zu einem klaren, beim Erkalten schnell wieder krystallinisch erstarrenden Oele zusammenschmelzen. Bereits sehr geringe Verunreinigungen bewirken auch bei dieser Verbindung, dass die soeben erwähnten Erscheinungen der Schmelzpunktsbestimmung bei einer um mehrere Grade niedriger liegenden Temperatur eintreten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2190.

Das Iron-*p*-bromphenylhydrazon zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Ionon-*p*-bromphenylhydrazon. Die erstere Verbindung ist im Allgemeinen etwas schwerer löslich als die letztere und wird namentlich von concentrirter Essigsäure und Methylalkohol schwerer als diese aufgenommen. Wenn man ein Gemisch der beiden Hydrazone bei gewöhnlicher Temperatur oder unter nur gelindem Erwärmen in Eisessig löst und tropfenweise mit Wasser fällt, so scheidet sich zuerst das Hydrazon des Irons ab. Dieses Verhalten gestattet in Gemischen von Ionon und Iron die letztere Verbindung nachzuweisen. Iron-*p*-bromphenylhydrazon wird durch Erwärmen mit Mineralsäuren zu Iron und *p*-Bromphenylhydrazon zerlegt und unterscheidet sich dadurch von dem bei nahezu gleicher Temperatur schmelzenden Ionon-*p*-bromphenylhydrazon, welches in den angeführten Lösungsmitteln zwar ebenfalls schwer löslich ist, aber, wie schon bemerkt, bei dem Erhitzen mit Mineralsäuren Veilchengeruch nicht mehr entwickelt. Bei Abwesenheit von Säuren ist das Hydrazon des Irons gegen Wasser und Wasserdampf ebenso beständig wie das entsprechende Iononderivat.

Analyse des Iron-*p*-bromphenylhydrazons:

Analyse:	Ber. Procente:	C 68.16,	H 6.93,	N 7.75,	Br 22.16.
	Gef. »	» 68.63,	» 7.27,	» 7.95,	» 21.70.
	» »	» 68.46,	» 7.26.		

Die Umwandlung von Ionon und Iron in die entsprechenden Hydrazone ist bei Anwendung überschüssigen *p*-Bromphenylhydrazins eine vollständige; man kann daher diese Reaction auch zur quantitativen Bestimmung der beiden Riechstoffe verwenden. Nur muss man von denselben vorher alle gröberen Beimengungen und namentlich andere Ketone und Aldehyde, sowie in verdünntem Eisessig unlösliche, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Körper, etwa in der von uns für die Isolirung des rohen Irons<sup>1)</sup> beschriebenen Weise, abtrennen. Bei den nach dieser Richtung von uns angestellten quantitativen Versuchen betrug die Menge der aus den Eisessiglösungen gefällten und danach gut getrockneten Hydrazone 89—93 pCt. der theoretischen Ausbeute. Einem Theile getrockneten Hydrazons entsprechen ca. 0.54 Theile Ionon bezw. Iron.

Berlin und Holzminden, im Juli 1895.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2675.

364. Peter Knudsen: Ueber substituirte Amidoabkömmlinge  
des Aldehydcollidins.

(Aus dem chemischen Institut der thierärztlichen Hochschule zu Berlin).

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Das zu der vorliegenden Untersuchung verwendete Aldehydcollidin wurde nach dem von Dürkopf<sup>1)</sup> und Plath<sup>2)</sup> angegebenen Verfahren aus Aldehydammoniak und Paraldehyd dargestellt. Wie Auerbach<sup>3)</sup> nachgewiesen hat, besteht das durch fractionirte Destillation gereinigte nach obigem Verfahren gewonnene Aldehydcollidin nicht aus reinem Methyläthylpyridin, sondern enthält daneben in geringer Menge ein Trimethylpyridin. Auerbach trennte die beiden Basen durch Ueberführung in Quecksilberdoppelsalze von verschiedener Löslichkeit in Wasser.

Das Auerbach'sche Verfahren liefert durch eine einfache Operation ein sehr reines Methyläthylpyridin, ist aber zur Herstellung grösserer Mengen reinen Aldehydcollidins wegen der erforderlichen grossen Sublimatmengen etwas unbequem. Ich habe daher die beiden Basen mit Hilfe der Pikrate zu trennen gesucht und bin dabei zu sehr befriedigenden Resultaten gelangt. Das Aldehydcollidin bildet ein in Wasser sehr schwer lösliches Pikrat, während die Pikrinsäureverbindung des Trimethylpyridins leicht löslich ist.

In einem mit einem Rückflusskühler versehenen Kolben wurden 60 g Pikrinsäure in 5 L siedenden Wassers gelöst und zu der Lösung 30 g Collidin vom Sdp. 170—180° fliessen gelassen. Hat sich die Base gelöst, so wird der Kolbeninhalt in eine Schale gegossen, in welcher beim Erkalten das Pikrat des Methyläthylpyridins auskristallisirt. Durch Absaugen und 1—2 maliges Umkrystallisiren aus Wasser wird sehr reines Aldehydcollidinpikrat erhalten. Die daraus abgeschiedene Base zeigt einen constanten Siedepunkt von 174—175° (uncorr.).

Das Aldehydcollidin lässt sich, wie ich in einer früheren Mittheilung zeigte<sup>4)</sup>, durch Bromiren in salzsaurer Lösung im Einschliessrohr leicht in ein Bromsubstitutionsproduct verwandeln, in welchem ein Wasserstoffatom der Aethylseitenkette durch Brom ersetzt ist. Das äusserst unbeständige und sehr reactionsfähige Bromcollidin vermag, wie früher mitgetheilt, sein Halogen mit grosser Leichtigkeit gegen Hydroxyl auszutauschen. Fast ebenso glatt verlaufen die Reactionen mit primären Aminbasen. Es vereinigt sich mit diesen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 444.

<sup>2)</sup> Inaug.-Diss. Kiel, 1889.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 3485.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 2986.

unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung substituierter Amidocollidine:



Dieselben sind zweisäurige secundär-tertiäre Basen.

Methylamidocollidin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3$ .

Man löst die bromirte Base in der nach der obigen Reaktionsgleichung berechneten Menge alkoholischer Methylaminlösung, wobei Erwärmung und Ausscheidung von bromwasserstoffsäurem Methylamin auftritt. Die Reaction wird durch mehrstündiges Digeriren im Rohr bei 100° vollendet. Man filtrirt von dem in reichlicher Menge ausgeschiedenen bromwasserstoffsäuren Methylamin und destillirt den Alkohol ab. Im Rückstand befindet sich das entstandene Methylamidocollidin neben bromhaltigen harzigen Condensationsproducten. Zur Trennung übergießt man das Gemisch mit Wasser und fügt solange Weinsäure zu, bis die Lösung beginnt eine schwach saure Reaction zu zeigen. Die Methylamidobase ist vollständig in Lösung gegangen, während die schwach basischen Nebenproducte ungelöst bleiben und durch mehrfaches Ausschütteln mit Aether entfernt werden können. Das weinsaure Salz wird durch Alkali zerlegt, die abgeschiedene Base über Kali getrocknet und fractionirt. Der Siedepunkt steigt sehr rasch auf 220°; der grösste Theil der Base geht zwischen 223° und 225° über.

Das Methylamidocollidin ist eine wasserhelle Flüssigkeit von einem gleichzeitig pyridinähnlichen und eigenartig stechenden Geruch; in Wasser ist die Base leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$ .

Procente: C 72.00, H 9.33, N 18.66.

Gef. » » 71.65, » 9.63, » 18.74.

Die physiologische Wirkung des Methylamidocollidins wurde von Hrn. Prof. Dr. Fröhner im pharmakologischen Institut der thierärztlichen Hochschule untersucht und als derjenigen des Nicotins ausserordentlich ähnlich gefunden.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Aetheralkohol in feinen Nadeln, die bei 177° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ .

Procente: Cl 31.84.

Gef. » » 31.64.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in flachen Prismen vom Schmp. 243°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$ .

Procente: Pt 35.05, C 19.21, H 2.84.

Gef. » » 34.79, » 19.33, » 2.87.

Das Methylamidocollidin lässt sich, als secundär-tertiäre Base, leicht in die entsprechende Nitroso-Verbindung überführen durch Ein-

wirkung von Natriumnitrit auf das salzsaure Salz. Die Nitrosobase bildet ein gelbes, geruchloses Oel, in Wasser und verdünnter Salzsäure kaum löslich, im Vacuum nicht destillirbar.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{13}N_3O$ .

Procente: C 60.33, H 7.26, N 23.46.

Gef. » » 60.19, » 7.69, » 23.70.

Anilidocollidin,  $C_6H_6N \cdot CH(NHC_6H_5)CH_3$ .

Äquivalente Mengen von Anilin und Bromcollidin werden in alkoholischer Lösung etwa 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, der Alkohol und das nicht in Reaction getretene Anilin mit Wasserdampf abgeblasen und die Anilidobase aus der wässrigen Lösung durch Alkali abgeschieden.

Das harzige Rohproduct wird in starker Essigsäure gelöst und mit Thierkohle gekocht. Die so gereinigte freie Base krystallisirt man aus verdünntem Alkohol um und erhält sie alsdann in der Form röthlich gefärbter Prismen, die bei 145—146° (uncorr.) schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{16}N_2$ .

Procente: C 79.24, H 7.55, N 13.21.

Gef. » » 79.33, » 7.88, » 13.38.

Das salzsaure Salz krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmp. 201—202°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl + H_2O$ .

Procente: Cl 23.43.

Gef. » » 23.48.

Das Platindoppelsalz bildet Prismen, die oberhalb 300° verkohlen ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ .

Procente: Pt 31.57.

Gef. » » 31.49.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Anilidocollidin in das Acetylproduct verwandelt, schöne schneeweisse Stäbchen vom Schmp. 100°, in Wasser unlöslich.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{18}N_2O$ .

Procente: C 75.58, H 7.09, N 11.03.

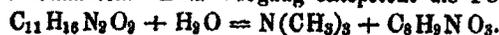
Gef. » » 75.64, » 7.37, » 11.20.

Versuche, durch Einwirkung von Cyankalium auf Bromcollidin zu dem Nitril der Picolinpropionsäure zu gelangen, hatten ein negatives Ergebniss. Zwar fand Bildung von Bromkalium in erheblicher Menge statt; wurde aber das Wasser nicht völlig ausgeschlossen, so trat jedesmal das anderweitig beschriebene Picolymethylalkin auf, während bei völligem Ausschluss von Wasser harzige, bromhaltige Condensationsproducte erhalten wurden, aus denen es nicht gelingen wollte, das gesuchte Nitril abzuscheiden.

365. Peter Knudsen: Ueber Abkömmlinge einer  
Picolin- $\alpha$ -milchsäure.

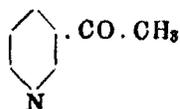
[Aus dem chemischen Institut der thierärztlichen Hochschule zu Berlin.]  
(Vorgetragen vom Verfasser.)

In der zweiten Hälfte der achtziger Jahre veröffentlichten Hardy und Calmels in den Comptes rendus<sup>1)</sup> eine Reihe von Arbeiten über die Constitution des Pilocarpins. Sie fanden, dass das Alkaloid durch Kochen mit Wasser sich spaltet in Trimethylamin und eine syrupöse Säure von der Formel  $C_8H_9NO_3$ , die sie als eine Pyridin- $\alpha$ -milchsäure erkannten. Dem Vorgang entspricht die Formel;



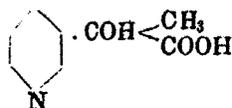
Die Constitution jener Pyridinmilchsäure wurde von Hardy und Calmels durch vollständigen Abbau derselben klargelegt. Das Baryumsalz lieferte bei der trockenen Destillation eine Base von der Formel  $C_7H_9NO$ , welche durch Oxydation mittels Goldchlorids in den Körper  $C_7H_9NO_2$  sich überführen liess; dieser Körper erwies sich als ein Keton.

Da Hardy und Calmels anderweitig gefunden hatten, dass das Pilocarpin als ein  $\beta$ -Substitutionsproduct des Pyridins anzusehen ist, so ergab sich für die Base  $C_7H_9NO$  die Constitution  $C_5H_4N-\beta-CH(OH)CH_3$ , während das Oxydationsproduct derselben mittels Goldchlorids als das Hydrat des Ketons



aufgefasst werden musste.

Für die Pyridinmilchsäure blieb demnach als einzig möglicher Ausdruck das Formelbild



übrig.

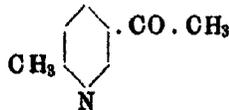
Nach den späteren Veröffentlichungen von Hardy und Calmels ist es jenen Forschern gelungen, von der Pyridinmilchsäure ausgehend eine partielle Synthese des Pilocarpidins und des Pilocarpins zu erzielen. Es musste daher von einigem Interesse sein, zu versuchen, ob eine Säure von obiger Constitution durch directe Synthese aus einfacheren Pyridinabkömmlingen sich aufbauen liesse. Nun haben bereits vor längerer Zeit Engler und Kiby<sup>2)</sup> das der Pyridin-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1116, 1251, 1562; 103, 67; 105, 68.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 597.

$\alpha$ -milchsäure entsprechende Keton nach der allgemeinen Methode zur Darstellung von Ketonen, durch trockene Destillation eines Gemisches von nicotinsaurem und essigsaurem Kalk, gewonnen. Zweifellos lässt sich die Hardy-Calmel'sche Pyridin- $\alpha$ -milchsäure durch Anlagerung von Blausäure an jenes Keton und Verseifung des entstandenen Cyanhydrins darstellen; allein die Ausbeute an Ketonbase nach genanntem Verfahren ist eine so geringe, dass der bezeichnete Weg nicht mit grosser Aussicht auf Erfolg betreten werden kann.

Erheblich leichter zugänglich ist das nächst höhere Homologe jenes Ketons, das Picolylmethylketon. Wie früher mitgeteilt<sup>1)</sup>, gelingt es leicht, das durch Bromiren des Aldehydcollidins in salzsaurer Lösung entstehende Monobromcollidin durch Kochen mit Wasser in eine Oxybase von der Constitution  $C_6H_5N \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  überzuführen, und von dieser Base ausgehend, gelangt man durch ein geeignetes Oxydationsverfahren direct zum Picolylmethylketon von der Constitution



Die von diesem Keton sich ableitenden Körper sind zwar insofern von den entsprechenden Pilocarpinabkömmlingen verschieden, als sie mit der in der Stellung  $\alpha_1$  zum Pyridinstickstoff und zur Ketogruppe befindlichen Methylgruppe behaftet sind; allein es war nach den bisherigen Erfahrungen in der Pyridinreihe nicht zu erwarten, dass dadurch wesentliche Abweichungen von den Reactionen jener Pilocarpinabkömmlinge bedingt wären.

Das Zwischenproduct zwischen dem Bromcollidin und dem darzustellenden Picolylmethylketon bildet das früher beschriebene Picolylmethylalkin,  $C_6H_5NCH(OH)CH_3$ , das höhere Homologe des Hardy-Calmel'schen Oxyäthylpyridins,  $C_5H_4NCH(OH)CH_3$ . Die Darstellung gelingt am besten in folgender Weise: Man trägt das nach den früheren Angaben<sup>2)</sup> bereitete rohe pikrinsaure Bromcollidin in die 35—40fache Menge siedenden Wassers, das mit einer der Quantität des Bromcollidins entsprechenden Menge Natriumacetat versetzt ist, allmählich ein und lässt die Lösung  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunde kochen. Beim Erkalten krystallisirt das Pikrat des Picolylmethylalkins in breiten Blättchen aus. Man filtrirt die Bromnatrium enthaltende Mutterlauge ab, zerlegt das Pikrat mit kalter Natronlauge und nimmt die freie

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2986.

<sup>2)</sup> Es ist zweckmässig, bei der Bromirung das salzsaure Collidin mit Brom im Einschlussrohr etwas länger zu digeriren, als früher angegeben. Die beste Ausbeute wurde bei einer 20—24 Stunden dauernden Digestion erzielt.

Alkinbase in Aether auf. Die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Base enthält, ausser Alkin, noch unverändertes Aldehydcolidin und geringe Mengen von Condensationsproducten.

Man bläst das Gemisch mit Wasserdampf ab, wodurch sämtliche Nebenproducte übergetrieben werden, während das mit Wasserdampf nicht flüchtige Alkin zurückbleibt. Es wird mit Pottasche aus der wässrigen Lösung abgeschieden, in Aether aufgenommen, über Kali getrocknet und fractionirt. Das reine Picolymethylalkin siedet bei gewöhnlichem Atmosphärendruck fast unzersetzt bei 252—253° (uncorr.); es erstarrt alsbald zu einer schneeweissen, bei 36—37° schmelzenden, blättrig-krystallinischen Masse. Die Ausbeute an Alkin beträgt etwa 50 pCt. des angewendeten Aldehydcolidins.

Die Zusammensetzung des Alkins wurde, wie früher mitgetheilt, durch die Analyse der freien Base, sowie des Pikrats ermittelt und als der Formel  $C_8H_{17}NCH(OH)CH_3$  entsprechend gefunden.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in gelbrothen Prismen, die bei 176—177° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(C_8H_{17}NO)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ .

Procente: Pt 28.72, C 27.99, H 3.49.

Gef. » » 28.66, » 28.34, » 3.69.

Zur näheren Charakterisirung des Alkins wurde noch ein Reductionsversuch unternommen. 4 g Alkin, gelöst in 28 g absolutem Alkohol, wurden zu 15 g zerschnittenem Natrium hinzulaufen gelassen und Alkohol nachgegossen, bis die Reaction beendigt war. Nach dem Erkalten wurde das krystallisirte Natriumäthylat durch Wasser zersetzt und die freie Base mit Wasserdampf abgeblasen. Es ging das ganze Umwandlungsproduct des Alkins über und konnte aus der eingedampften salzsauren Lösung mit Kali abgeschieden werden. Es stellte ein von 164—168° siedendes Oel dar, von aromatisch-piperidin-ähnlichem Geruch, das nach seinen Gesamteigenschaften als mit dem Copellidin,  $C_8H_{17}N$  ( $\alpha$ -Methyl- $\beta_1$ -Aethylpiperidin), identisch angesehen werden musste.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{17}N$ .

Procente: C 75.59, H 13.38, N 11.02.

Gef. » » 75.83, » 13.13, » 11.38.

Die Darstellung eines Pipecolylalkins aus dem Picolylalkin gelang nicht.



Das Keton von obiger Zusammensetzung lässt sich nach folgendem einfachen Verfahren in einer Ausbeute von 80—90 pCt. der Theorie aus dem Alkin erhalten.

10 g Alkin werden in 300 g Eisessig gelöst und zu der auf  $60-70^{\circ}$  erwärmten Lösung eine Lösung von 5 g Chromsäure in 25 g Eisessig und 5 g Wasser unter häufigem Umschütteln langsam zutropfen gelassen. Nachdem alles zugeflossen, wird noch der Kolben kurze Zeit im heissen Wasserbade erhitzt. Bei beendigter Reaction ist die Farbe der Flüssigkeit in reines Grün übergegangen. Es wird die Säure mit Alkali neutralisirt und die flüchtige Ketonbase durch Wasserdampf abgeblasen.

Das Destillat wird mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und das Keton durch festes Alkali abgeschieden.

Es bildet ein eigenartig aromatisch riechendes Oel vom Siedepunkt  $232-233^{\circ}$  (uncorr.).

Analyse: Ber. für  $C_9H_9NO$ .

Procente: C 71.11, H 6.66, N 10.37.

Gef. » » 70.90, » 6.78, » 10.40.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in kleinen Blättchen, die bei  $195^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Es ist in Wasser viel schwerer löslich, als das Platinsalz des Alkins.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_9NO)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ .

Procente: Pt 28.89, C 28.15, H 2.98.

Gef. » » 28.68, » 28.39, » 3.18.

Wie früher mitgetheilt <sup>1)</sup>, reagirt das Keton in bekannter Weise mit Hydroxylamin unter Erzeugung eines schön krystallisirenden Oxims.

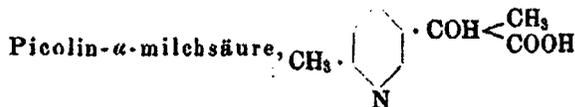
Ebenso leicht gelingt es, das Cyanhydrin des Picolylmethylketons darzustellen. Das Keton wird mit etwas mehr als der berechneten Menge fast wasserfreier Blausäure versetzt und etwa 2 Tage stehen gelassen, nach welcher Zeit das Cyanhydrin als krystallinische schneeweisse Masse sich ausgeschieden hat.

Die überschüssige Blausäure wird im Vacuum verdunstet und das zurückbleibende Cyanhydrin aus Benzol umkrystallisirt. Es bildet feine, in Wasser unlösliche Nadeln vom Schmp.  $103-104^{\circ}$ . Die basischen Eigenschaften der Verbindung sind sehr schwach; in verdünnter Salzsäure ist sie kaum löslich. Das reine Cyanhydrin ist fast geruchlos; beim Stehen an der Luft aber zerfällt es wieder in Blausäure und Keton.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}N_2O$ .

Procente: C 66.66, H 6.17, N 17.28.

Gef. » » 66.63, » 6.28, » 17.27.



Die Verseifung des Cyanhydrins zu Picolin- $\alpha$ -milchsäure geht vollkommen quantitativ von Statten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2986.

Man löst das Cyanhydrin in 25 proc. Salzsäure, fügt langsam und unter guter Kühlung rauchende Salzsäure hinzu und lässt 2—3 Tage stehen, nach welcher Zeit man eine reichliche Ausscheidung von Salmiak beobachtet. Die Verseifung ist beendet, wenn in dem Gemisch keine Blausäure mehr nachweisbar ist. Das Ganze wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure, und die salzsaure Picolinmilchsäure alsdann durch Alkohol von der Hauptmenge des gebildeten Salmiaks getrennt. Nach Verdunsten des Alkohols löst man in Wasser, fügt einen Ueberschuss von chemisch reinem Barythydrat hinzu und kocht so lange, bis jede Spur von Ammoniak entwichen ist. Der Barytüberschuss wird durch einen Kohlensäurestrom ausgefällt; man filtrirt vom Baryumcarbonat ab und engt die Lösung auf ein kleines Volumen ein. Jetzt wird die Hauptmenge des entstandenen Chlorbaryums durch starken Alkohol ausgefällt, der Alkohol abdestillirt und das schon ziemlich reine picolinmilchsäure Baryum bei 80° getrocknet. Durch weitere Behandlung mit absolutem Alkohol sucht man dasselbe thunlichst vom Chlorbaryum zu befreien. Die letzten Spuren von Chlorbaryum entfernt man am bequemsten durch Fällen der heissen wässrigen Lösung des Baryumsalzes mittels Silbersulfat, bis das Filtrat keine Chlorreaction mehr zeigt. Durch Schwefelwasserstoff befreit man die Lösung von Silber und entfernt schliesslich durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure das ganze Baryum.

Beim Verdampfen der Lösung scheidet sich schliesslich die Picolinmilchsäure als krystallinische Masse aus, die man durch Waschen mit Chloroform und Entfernen des an den Krystallen haftenden Chloroforms mittels Aether leicht analysenrein erhalten kann. Aus der Chloroformlösung krystallisirt auf Zusatz von Benzol die Picolinmilchsäure in schönen glänzenden Blättchen, die bei 158 bis 159° (uncorr.) schmelzen. Sie ist äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, viel schwerer in Chloroform, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. Die nicht hinlänglich reine Picolinmilchsäure erhält man beim Verdampfen des Lösungsmittels als amorphe, gummiartige Masse, die erst nach und nach krystallinisch wird. Es ist von Interesse, dass Hardy und Calmels die aus dem Pilocarpin dargestellte Pyridinmilchsäure in eben diesem Zustande bekommen haben.

Die Picolinmilchsäure ist eine ziemlich starke Säure, die in der Hitze die Kohlensäure aus ihren Salzen verdrängt. Sie besitzt einen intensiv sauren und zugleich unangenehm bitteren Geschmack. Die durch Ersetzen des Carboxylwasserstoffes durch Metall entstehenden Salze sind sämmtlich amorph und, mit Ausnahme des Kupfersalzes, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Das Chlorhydrat, Bromhydrat, sowie die Platin- und Golddoppelsalze sind schön krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}NO_3$ .

Procente: C 59.67, H 6.08, N 7.74.

Gef. » » 59.65, » 6.81, » 7.65.

Das Baryumsalz, erhalten durch Lösen der Säure im Barytwasser und Ausfällen des überschüssigen Baryums mittels Kohlensäure in der Siedehitze, bildet eine spröde, glasartige, äusserst hygroskopische Masse, deren wässrige Lösung alkalische Reaction zeigt.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_{10}NO_3)_2Ba$ .

Procente: Br 27.57, N 5.63.

Gef. » » 27.55, » 5.81.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus methylalkoholischer Lösung, durch Aether angefällt, in grossen Prismen oder Tafeln vom Schmp.  $190-191^\circ$  (uncorr.).

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}NO_3.HCl$ .

Procente: C 49.65, H 5.50, N 6.65, Cl 16.36.

Gef. » » 49.63, » 5.90, » 6.78, » 16.32.

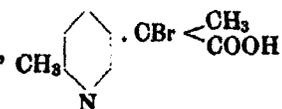
Das Platindoppelsalz bildet kleine, in Wasser und Alkohol äusserst leicht lösliche Prismen.

Das Golddoppelsalz scheidet sich erst aus concentrirten Lösungen in der Form verfilzter Nadeln ab, die gegen  $114^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}NO_3.HCl.AuCl_3$ .

Procente: Au 37.81, C 20.73, H 2.30.

Gef. » » 37.70, » 20.25, » 2.61.

Picolin- $\alpha$ -brompropionsäure,  . CBr  $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$

Aus der Pyridin- $\alpha$ -milchsäure stellten Hardy und Calmels die entsprechende Brompropionsäure dar, die durch Einwirkung von Trimethylamin direct zum Pilocarpidin führte.

Um in der picolinsubstituirten Milchsäure das Hydroxyl durch Brom zu ersetzen, wurde zunächst der Versuch gemacht, durch Einwirkung von Bromwasserstoff den Austausch zu bewirken. Die Picolinmilchsäure wurde in einem grossen Ueberschuss von bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure gelöst und bei verschiedenen Temperaturen im Einschlussrohr digerirt; aber weder bei  $100^\circ$  noch  $150^\circ$  gelang es, die geringste Umsetzung nachzuweisen. Nach dem Verdunsten des Säureüberschusses hinterblieben schöne grosse Tafeln von bromwasserstoffsaurer Picolinmilchsäure, deren Schmelzpunkt bei  $219-220^\circ$  lag.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}NO_3.HBr$ .

Procente: Br. 30.53.

Gef. » » 30.45.

Die Bromirung gelingt jedoch ohne Schwierigkeit bei Anwendung des von Hardy und Calmels eingeschlagenen Verfahrens mittels Phosphortribromid.

2 g Picolinmilchsäure werden in einer Lösung von 20 g Phosphortribromid in 200 g Schwefelkohlenstoff vertheilt und das Lösungsmittel aus einer Retorte abdestillirt. Der Rückstand wird im Oelbade ca. 1 1/2 Stunde auf 130—140° erhitzt und alsdann das überschüssige Phosphorbromür durch sorgfältiges Waschen mit Aether entfernt. Ist die Operation richtig verlaufen, so löst sich die Masse unter kaum merklicher Erwärmung in Wasser zu einer tiefroth gefärbten Flüssigkeit. Die wässrige Lösung wird nun im Vacuumexsiccator auf einem Uhrglase bis zur Syrupconsistenz eingedunstet. Durch wiederholtes Behandeln mit Aceton in der Kälte gelingt es, die entstandene Picolinbrompropionsäure von der phosphorigen Säure, sowie von harzigen Nebenproducten ziemlich vollständig zu trennen.

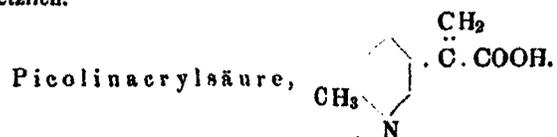
Nach dem Verdunsten des Acetons im Vacuum wurde der syrupöse Rückstand bei Gegenwart einer genügenden Menge Bromwasserstoffsäure mit Goldchlorid zusammengebracht. Es krystallisirten schön ausgebildete dunkelviolette Tafeln aus, die den Schmp. 156—157° zeigten. Das so entstandene Golddoppelsalz ist sehr leicht löslich in Alkohol, erheblich schwerer in Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}BrNO_2AuBr_3$ .

Procente: Au 28.93, Br 46.99, C 15.86, H 1.47.

Gef. » » 28.59, » 46.83, » 15.33, » 1.92.

Nach dem Ausfällen des Goldes mit Schwefelwasserstoff hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator das Bromhydrat der freien Brompropionsäure als syrupöse Masse, die Neigung zum Krystallisiren zeigt, die es mir aber nicht gelang, im krystallirten Zustande zu erhalten. Die Picolinbrompropionsäure ist ausserordentlich zersetzlich.



Die durch Ersetzen des Carboxylwasserstoffs durch Metall entstehenden Salze der Picolinbrompropionsäure zerlegen sich beim Stehen der wässrigen Lösung bereits in der Kälte in Brommetall und Picolinacrylsäure. Zur Gewinnung der letzteren wurde die Brompropionsäure mit Barytwasser übersättigt, der Barytüberschuss durch Kohlensäure entfernt, und das picolinacrylsäure Baryum in analoger Weise, wie bei der Picolinmilchsäure beschrieben, gereinigt. Es bildet, wie jenes, eine amorphe, spröde Masse, die äusserst hygroskopisch ist. Die Analyse gab keine scharfen Zahlen, jedenfalls, weil ein Theil des Salzes sich beim Aufarbeiten zersetzt hatte in Kohlensäure und Vinylpicolin.

Durch genaues Ausfällen des Baryums mittels Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats erhält man die freie Picolinacrylsäure in der Form eines braunen Syrups von stark saurer Reaction.

Das Golddoppelsalz der Picolinacrylsäure ist in Wasser erheblich schwerer löslich, als das der Picolinmilchsäure. Es krystallisiert in kleinen Stübechen vom Schmelzpunkt 167 — 168°.

Analyse Ber. für  $C_9H_9NO_2AuCl_3$ .

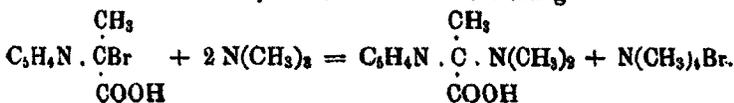
Procente: Au 42.23, Cl 22.83, C 23.15, H 1.71, N 3.02.

Gef. » » 42.15, » 22.58, » 23.13, » 2.10, » 3.37.

Einwirkung von Aminbasen auf Picolin- $\alpha$ -brompropionsäure.

Hardy und Calmels lösten die Pyridinbrompropionsäure in einer Lösung von Trimethylamin <sup>1)</sup> und erhitzen das Gemisch im Einschlussrohr allmählich auf 150°. Der zur Trockne verdampfte Röhreninhalt scheidet auf Zusatz einer Pottaschelösung ölige Tropfen einer Base aus, die in Alkoholäther aufgenommen, durch Kohle gereinigt und in's Goldsalz verwandelt wurde. Die Analyse dieses Salzes zeigte, dass das Golddoppelsalz des Pilocarpidins (Pyridindimethylamido-Propionsäure) von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}N_2O_2AuCl_3$  vorlag, verunreinigt durch einige Spuren von Pilocarpingoldsalz.

Es wäre die Bildung des Pilocarpidins im gegebenen Falle nicht wohl anders zu erklären, als im Sinne der Gleichung:



Dieser Process setzt aber eine weit grössere Beständigkeit der Brompropionsäure voraus, als der von mir synthetisch dargestellten Picolinbrompropionsäure eigen ist.

Es ist daher leicht erklärlich, dass ich bei der Digestion der Picolinbrompropionsäure mit überschüssigem Trimethylamin im Rohr bei 80—100° und beim Aufarbeiten des Reactionsproductes nach dem Verfahren von Hardy und Calmels zunächst ausschliesslich Picolinacrylsäure nachweisen konnte, die mit einigen Nebenproducten verunreinigt war. Versetzt man den auf dem Wasserbade zur Trockne verdampften Röhreninhalt mit Pottaschelösung, so scheidet sich ein in Alkoholäther leicht lösliches Oel aus, das sich aber als picolinacrylsäures Trimethylamin erweist. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade entweicht ein grosser Theil des Trimethylamins; die zurückbleibende sauer reagirende syrupöse Masse wurde in Golddoppelsalz verwandelt, das durch Aussehen, Schmelzpunkt und Analyse als mit dem oben beschriebenen Goldsalz,  $C_9H_9NO_2AuCl_3$ , identisch nachgewiesen wurde.

Um die bei der Einwirkung von Trimethylamin auf Picolinbrompropionsäure neben der Picolinacrylsäure entstehenden Producte zu isoliren, wurde der Process in folgender Weise geleitet.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 108, 68.

Einige Gramm der thunlichst gereinigten und von überschüssiger Bromwasserstoffsäure befreiten Picolin- $\alpha$ -Brompropionsäure werden in Wasser gelöst, allmählich und unter Kühlung mit einem kleinen Ueberschuss einer wässrigen Trimethylaminlösung versetzt und im Rohr einige Stunden schwach erwärmt. Der Röhreninhalt wird wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Die nicht in Aether aufgenommene Substanz besteht aus picolinacrylsaurem Trimethylamin.

Nach dem Verdunsten des Aethers auf dem Wasserbade hinterbleibt ein Oel, das durch Abblasen mit Wasserdampf in einen flüchtigen und einen nicht flüchtigen Antheil zerlegt werden kann. Der flüchtige Theil stellt ein in Wasser leicht lösliches Oel dar von einem eigenartigen stechenden Basengeruch. Durch Fällung mittels Goldchlorid erhält man zunächst einen amorphen, später einen krystallinen Niederschlag eines Goldsalzes, das bei  $136-138^{\circ}$  schmilzt. Durch die Analyse wurde die Verbindung als eine sauerstofffreie Base von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{18}N_2$  ermittelt (Trimethylamido-Collidin).

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{18}N_2(AuCl_3)_2$ .

Procente: Au 50.19, Cl 27.13, C 16.82, H 2.29.

Gef. » » 49.93, » 27.39, » 16.91, » 2.32.

Die mit Wasserdampf nicht flüchtige geruchlose Base wurde ebenfalls in Goldsalz verwandelt. Dasselbe ist undeutlich krystallinisch und zeigt den Schmp.  $141-143^{\circ}$ . Das geschmolzene Goldsalz zersetzt sich, zum Unterschiede von dem Aurat der sauerstoffreichen Base, zwischen  $195^{\circ}$  und  $200^{\circ}$  unter starkem Aufschäumen und Kohlensäureentwicklung.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{18}N_2O_2(AuCl_3)_2$ .

Procente: Au 47.53, Cl 25.69, C 17.87, H 2.17.

Gef. » » 47.53, » 25.59, » 17.11, » 2.54.

Eine andere Portion wurde in der Weise aufgearbeitet, dass das nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Basengemenge mit Barytwasser behandelt wurde. Hierbei gehen die Trimethylaminsubstitutionsproducte in Lösung, während harzige Verunreinigungen zurückbleiben und durch Filtration von der Barytlösung getrennt werden können. Durch Ausäthern der Barytlösung erhält man die sauerstofffreie Base in sehr reinem Zustande. In Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid versetzt, giebt dieselbe nunmehr schön krystallisirende, bei  $159-160^{\circ}$  schmelzende Blättchen des normalen Aurats.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{18}N_2 \cdot 2 HCl(AuCl_3)_2$ .

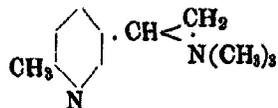
Procente: Au 45.92, Cl 33.10, C 15.38, H 2.33.

Gef. » » 45.78, » 33.21, » 15.91, » 2.47.

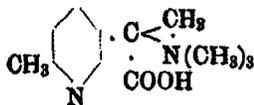
Die Barytlösung wurde durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und bei niedriger Temperatur eingedunstet. Leider gelang es nicht, das Barytsalz der sauerstoffhaltigen Base zu ge-

winnen. Dieselbe hatte sich als zu zersetzlich erwiesen und war durch die Wirkung des Baryts in Kohlensäure und flüchtige Base gespalten worden.

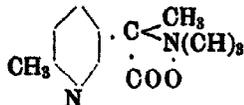
Die Constitution der sauerstofffreien Base kann, nach dem Vorhergehenden, nicht wohl anders, als im Sinne des Formelbildes



aufgefasst werden. Für die sauerstoffhaltige hätte demnach die Constitution



die grösste Wahrscheinlichkeit. Es käme dieser Ausdruck dem höheren Pyridinologen der Hardy-Calmels'schen Pilocarpin-formel sehr nahe, mit dem Unterschied, dass letztere eine Betaünbindung besitzt, entsprechend dem Ausdruck:



Eine solche Bindung aber ist für obiges Product, mit Rücksicht auf dessen Entstehungsweise, unwahrscheinlich.

Versuche, die Einwirkung von Dimethylamin auf Picolin- $\alpha$ -Brompropionsäure zu studiren, zeigten, dass in die diesem Falle der Verlauf der Reaction ein ganz analoger war. Es wurde unter denselben Bedingungen, wie oben beschrieben, Dimethylamin mit Picolin- $\alpha$ -Brompropionsäure digerirt. Als Producte der Einwirkung wurde Picolin-Acrylsäure nachgewiesen, sowie eine flüchtige sauerstofffreie Base von der Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$ . Dieselbe hat einen merklich an Nicotin erinnernden Geruch.

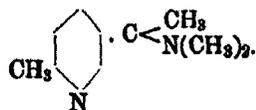
Das Goldsalz krystallisirt in kleinen gelben Stäbchen, die bei  $168^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}(\text{AuCl}_3)_2$ .

Procente: Au 46.68, Cl 33.65, C 14.22, H 2.13, N 3.32.

Gef. " " 46.59, " 33.27, " 14.42, " 2.39, " 3.41.

Ihrer Constitution nach muss diese Base unzweifelhaft als ein Dimethylamido-Collidin angesehen werden:



## Einwirkung von Bromwasserstoff auf Picolinaerylsäure.

Hardy und Calmels hatten die Pyridin-Brompropionsäure in der Weise aufgearbeitet, dass das rohe Einwirkungsproduct von Phosphorbromür auf Pyridin-Milchsäure in Wasser gelöst und mit Baryhydrat übersättigt wurde.

Die durch Einleiten von Kohlensäure vom Barytüberschuss befreite Lösung verdampften sie bei niedriger Temperatur zur Trockne und reinigten das Baryumsalz mittels Alkohol. Sie brachten dieses Salz zusammen mit Bromwasserstoffsäure und Goldchlorid und erzielten beim Verdunsten der Lösung das in violetten Blättchen krystallisierende Golddoppelsalz der Brompropionsäure, das durch Waschen mit Wasser vollkommen von Baryum befreit werden konnte.

Es ist nach den vorangegangenen Mittheilungen zweifellos, dass die Picolin- $\alpha$ -Brompropionsäure, auf diese Weise behandelt, sich vollständig in Picolinaerylsäure umwandelt. Nur war die Frage offen, ob durch die nachherige Behandlung mit hinlänglich starker Bromwasserstoffsäure die Picolinaerylsäure sich nicht in eine Brompropionsäure zurückverwandeln liesse, die andere Eigenschaften zeigte, als die durch Bromirung der Milchsäure mittels Phosphorbromür erhaltene  $\alpha$ -Brompropionsäure. Nach Analogie mit der Bildung der  $\beta$ -Bromhydratropasäure aus Atropasäure wäre unter diesen Umständen die Entstehung einer gegen Aminbasen anders reagirenden Picolin- $\beta$ -Brompropionsäure sehr wohl denkbar.

Es wurden daher zunächst einige Gramm syrupöser Picolinaerylsäure in 50 procentiger Bromwasserstoffsäure gelöst und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt. Nach etwa achttägigem Stehen wurde die stark eingeengte Lösung mit Goldchlorid angefällt. Es krystallisirten drusenförmig angeordnete, dunkelviolette, derbe Prismen aus, die den Schmelzpunkt 156—157° zeigten.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}BrNO_2AuBr_3$ .

Procente: Au 28.93, Br 46.99, C 15.86, H 1.47.

Gef. » » 29.28, » 46.80, » 16.15, » 2.01.

Die freie Säure erwies sich gerade so zersetzlich, wie die durch Bromiren der Picolin-Milchsäure erhaltene Brompropionsäure. Durch Einwirkung von Trimethylamin in derselben Weise, wie oben beschrieben, konnte die Rückbildung von Picolin-Acrylsäure, sowie die Entstehung einer geringen Menge des Condensationsproducte  $C_{11}H_{18}N_2$  nachgewiesen werden. Ich sehe daher die so erhaltene bromirte Säure als identisch mit der Picolin- $\alpha$ -Brompropionsäure an.

Schliesslich wurden etwa 2 g Picolin-Acrylsäure gelöst in 50 g bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure und die Lösung einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Bromwasserstoffüberschusses im Vacuum wurde wiederum das zurückbleibende Product ins Goldsalz verwandelt. Es krystallisirten

schöne, centimeterlange dunkelviolette Stäbchen aus, die bei 156—157° schmolzen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}BrNO_2AuBr_3$ .

Procente: Au 28.93, Br 46.99.

Gef. » » 28.57, » 47.00.

Zu einer Untersuchung der Reactionen dieser Säure war das Material nicht ausreichend.

Die vorliegende Untersuchung hat in Bezug auf die Umsetzung der Picolin-Brompropionsäure mit Trimethylamin ein Resultat geliefert, das von den Beobachtungen, die Hardy und Calmels mit der Pyridin-Brompropionsäure machten, erheblich abweicht. Dass in der Pyridinreihe die in Frage kommenden Reactionen so wesentlich verschieden sein sollten von denen der Picolinreihe, ist wenig wahrscheinlich. Näher liegt die Möglichkeit, dass Hardy und Calmels nicht die  $\alpha$ -, sondern vielleicht die  $\beta$ -Brompropionsäure in Händen hatten. Die Frage könnte nur durch erneuertes Studium der Reactionen der aus dem natürlichen Alkaloid darstellbaren Pyridin-Milchsäure entschieden werden.

### 366. O. Wallach: Zur Constitutionsbestimmung des Terpeneols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Die Festlegung der Constitution des Terpeneols ist für die Terpenchemie bekanntlich deshalb von so grosser Bedeutung, weil man von diesem Alkohol aus, unter den von mir seiner Zeit genau ermittelten Bedingungen, durch einfache Wasserentziehung zu den isomeren Terpenen, Terpinolen, Dipenten und Terpinen, gelangen kann<sup>1)</sup>. Ich habe das Terpeneol daher nach verschiedenen Richtungen zum Gegenstand des Studiums gemacht. Unter Anderem wies ich kürzlich nach, dass man aus dem festen Terpeneol zwei neutrale Oxydationsproducte,  $C_{10}H_{20}O_3$  und  $C_{10}H_{16}O_3$ , in sehr guter Ausbeute gewinnen kann<sup>2)</sup>, und ferner, dass sich Terpeneol in Carvon überführen lässt<sup>3)</sup>.

Der letztere Uebergang war besonders wichtig, weil durch ihn die Stelle der Aethylenbindung im Terpeneol (Schmp. 35°) bestimmt ist. Der Weg, der mich vom Terpeneol zum Carvon geführt hatte, war aber ein etwas weiter und man konnte einwerfen, dass vielleicht

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 109.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 275, 150; 277, 110.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 281, 140.

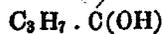
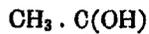
das Eintreten von Atomverschiebungen während des Verlaufs der von mir gewählten Reactionsreihen nicht ausgeschlossen gewesen sei. Ich habe daher einen directeren Weg zur Umformung des festen Terpeneols in Carvon gesucht und einen solchen auch gelegentlich einer in Gemeinschaft mit Hrn. Arny ausgeführten Arbeit gefunden.

Terpeneol addirt, wie ich früher zeigte<sup>1)</sup>, sehr leicht Nitrosylchlorid. Der in quantitativer Ausbeute entstehenden Verbindung  $C_{10}H_{17} \cdot OH \cdot NOCl$  lässt sich nun Salzsäure entziehen und man kommt so glatt zu einem ganz prachtvoll krystallisirenden, bei  $134^{\circ}$  schmelzenden Oxyoxim:  $C_{10}H_{15} \cdot OH \cdot NOH$ . Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet diese Substanz dann weiter Wasser und Hydroxylamin ab und man erhält ein Gemenge von Carvacrol und inactivem Carvon, welches letztere durch sein bei  $93^{\circ}$  schmelzendes Oxim identificirt wurde.

Durch diese Reaction ist nun ganz sichergestellt, dass im Terpeneol und Carvon die Kohlenstoffatome in derselben Weise gruppirt sind und dass, wie bisher schon auf Grund anderer Versuche von mir angenommen wurde, die Aethylenbindung im Terpeneol (Schmelzpunkt  $35^{\circ}$ )  $\Delta_1$  ist und an dem Kohlenstoffatom steht, welches im Carvon Sauerstoff trägt. Ferner ist ersichtlich geworden, dass das Terpeneolnitroschlorid dem Limonennitroschlorid ganz analog gebaut ist.

Wenn nunmehr die Stellung der Doppelbindung im Terpeneol als völlig bewiesen gelten kann, handelt es sich noch darum, das Gleiche für die Stellung des Hydroxyls zu erreichen.

Bisher hat man dem Hydroxyl im Terpeneolmolekül den Platz 4 angewiesen, und wenn dem Terpin die Configuration

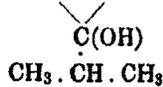


zukommt, ist auch kein anderer denkbar. Mit dieser Annahme liess sich auch gut das Verhalten des früher schon von mir untersuchten, eben erwähnten ersten Oxydationsproducts des Terpeneols,  $C_{10}H_{20}O_3$ , vereinigen. Die Verbindung spaltet unter bestimmten Bedingungen 3 Mol. Wasser ab und giebt Cymol. Sie dürfte also unzweifelhaft als ein Trioxyhexahydrocymol angesehen werden. In diesem würden dann 2 Hydroxyle in der Stellung 1 und 2, das dritte in 4 stehen können. Gegen die letztere Annahme war aber ein Bedenken geltend zu machen, das ich sofort hervorgehoben habe<sup>2)</sup>. Das

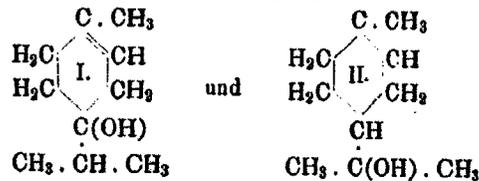
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 277, 120.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 277, 146; 281, 166.

Terpineol lässt sich nämlich zu Terpenylsäure oxydiren und durch das Pinol hindurch in Terebinsäure überführen. Dieser Uebergang steht nun im Widerspruch mit der Annahme der Gruppe



im Terpeneol. Die letzterwähnten Thatsachen würden sich besser erklären, wenn man im Terpeneol die Gruppierung  $:\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  oder  $:\text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  annehmen könnte, d. h. also, wenn der Alkohol das Hydroxyl in der Seitenkette oder in einer der Stellungen 2, 3, 5 oder 6 enthielte. Da nun aber die Stellungen 3, 5, 6 ausgeschlossen sind, weil das Terpeneol ein tertiärer Alkohol ist, ferner die Stellung 2 durch die oben mitgetheilten Thatsachen, so ist nur noch zwischen den beiden Formeln



zu entscheiden.

Um diese Entscheidung womöglich herbeizuführen, habe ich gemeinsam mit Hrn. Kerr Versuche angestellt, um die Constitution des zweiten Oxydationsproducts des Terpeneols,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , welches sich aus  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  — am besten bei Anwendung von Chromsäure als Oxydationsmittel — quantitativ gewinnen lässt, zu ermitteln.

Es gelang sofort festzustellen, dass die Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$  ein Ketonsauerstoffatom enthält. Es wurde aus ihr ein Oxim von der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2(\text{NOH})$  und dem Schmelzpunkt  $76-77^\circ$  erhalten, ferner (neuerdings) ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt  $200^\circ$ .

Der Versuch lehrte weiter, dass Hydroxylgruppen nicht vorhanden sind, denn die bekannten Reactionen zum Nachweis von Hydroxyl versagten gänzlich. Dagegen erlitt die Substanz bei der Einwirkung von Salzsäure in alkoholischer Lösung eine Veränderung. Es entstand ein chlorhaltiger Ester. Damit war ein Fingerzeig dafür gegeben, dass eine Lactongruppe im Molekül anzunehmen sei. Das fand seine Bestätigung in der Thatsache, dass eine mit 1 Mol. Aetznatron versetzte wässrige Lösung der neutralen Substanz  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$  mit Silbernitratlösung ein Silbersalz lieferte.

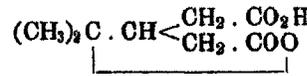
Die Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$  ist also, wie nun experimentell festgestellt ist, ein Ketolacton.

Nun habe ich früher schon gezeigt, dass bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat die von jetzt an als Ketolacton anzusprechende

Substanz glatt in Terpenylsäure und Essigsäure übergeht<sup>1)</sup>. Eine entsprechende Spaltung tritt ein, wenn eine alkalische Lösung derselben mit 6 Atomen Brom versetzt wird: es bildet sich Terpenylsäure und Bromoform oder auch CBr<sub>4</sub>.

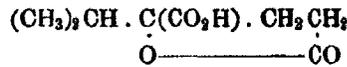
Daraus darf man schliessen, dass die Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> die Ketongruppe CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>, verknüpft mit Terpenylsäure enthält. Sobald man die Formel der Terpenylsäure kennt, ist also die Constitution der Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> klar.

Nun habe ich vor einiger Zeit auf Grund anderer Ueberlegungen für die Terpenylsäure die Formel



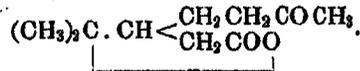
als wahrscheinlich hingestellt<sup>2)</sup>.

Seitdem hat Schryver durch allerdings wohl nicht ganz einwandfreie Versuche meine Formel gestützt<sup>3)</sup>, namentlich aber haben Fittig und A. Wolff<sup>4)</sup> in einer exacten Arbeit gezeigt, dass für die Terpenylsäure die früher für wahrscheinlich gehaltene Formel einer Isopropylglutolactonsäure,

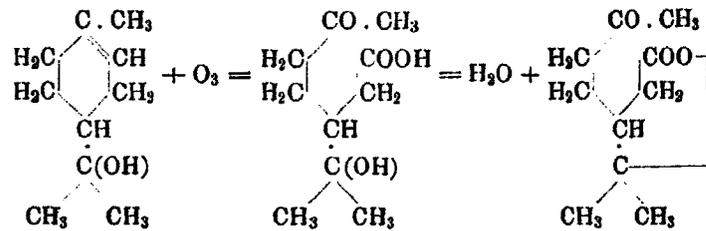


nicht mehr in Betracht kommt.

Nimmt man nun meine Formel für Terpenylsäure als richtig an, so ergibt sich als Ausdruck für die Constitution des Ketolactons, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, folgendes Symbol:



Dann aber könnte man schliessen, dass im Terpeneol das Hydroxyl in der Seitekette stehen, dass ihm also die obige Formel II zukommen müsse und der Oxydationsverlauf würde sich durch folgende Vorgänge veranschaulichen lassen:



Diese Schlussfolgerungen auf die Constitution des Terpeneols und des von mir daraus erhaltenen Oxydationsproducts hat nun

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 277, 118.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 259, 322.

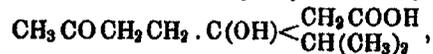
<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, Ref. 133.

<sup>4)</sup> Dessen Inaug.-Diss. Strassburg 1894.

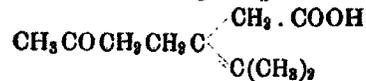
schon, ohne die vorstehende experimentelle Grundlage zu haben, vor einiger Zeit G. Wagner gezogen<sup>1)</sup>. Wenn man sie als zwingend ansieht, so würde unmittelbar folgen, dass ein grosser Theil der bisherigen Ortsbestimmungen in der Terpenreihe irrthümlich wäre und insbesondere auch die von v. Baeyer auf Grund der seither angenommenen Terpin- und Terpeneolformeln entwickelte Anschauung über das Vorkommen von *cis-trans*-Isomerie bei Terpenderivaten<sup>2)</sup>.

Ich glaube aber, dass man vorläufig noch keine Veranlassung hat, die Stellung 4 des Hydroxyls im festen Terpeneol für definitiv widerlegt zu halten und möchte darauf hinweisen, dass es möglich ist, die jetzt ermittelten Thatsachen (bei Annahme meiner Terpanylsäureformel) auch mit Hilfe der alten Terpeneolformel zu deuten.

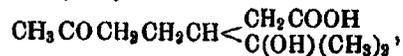
Nimmt man nämlich das Hydroxyl in Stellung 4 im Terpeneol an, so würde der erste Schritt der Oxydation zum 1.2.4-Trioxylhexahydrocymol, der zweite zu der  $\beta$ -Oxyketonsäure,



führen. Diese könnte nun Hydroxyl mit dem tertiär gebundenen Wasserstoff verlieren, um in die ungesättigte Ketonsäure



überzugehen, und diese könnte durch Wasseraufnahme sich wieder in die Lacton bildende  $\gamma$ -Oxysäure,



also in die Muttersubstanz der Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  verwandeln.

Ob  $\beta$ -Oxyketonsäuren obigen Baues ein solches Verhalten zeigen können, darüber fehlen zur Zeit wohl noch genügende Erfahrungen, gewiss wird man den Vorgang nicht a priori für unmöglich erklären dürfen, wenn er auch wegen des glatten Verlaufs der Reaction nicht gerade sehr wahrscheinlich sein mag. Aufschlüsse über diese Verhältnisse haben wir jedenfalls nur vom Experiment zu erwarten.

Nachdem von mir ein ganz einfacher Uebergang vom Terpeneol zum Pinol gefunden worden ist<sup>3)</sup>, wird namentlich auch das Studium dieser Verbindung, mit dem ich noch beschäftigt bin<sup>4)</sup>, weitere Anhaltspunkte für eine definitive Erledigung der vorliegenden Frage zu liefern geeignet sein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1652, 2273.      <sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2861.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 277, 113.

<sup>4)</sup> Ueber das Pinol hat sich vor einiger Zeit Hr. G. Wagner auch ausgesprochen. Ich behalte mir vor, darauf zurückzukommen und dann einige in jenen Aufsätzen (diese Berichte 27, 1644, 2275) enthaltene Irrthümer zu berichtigen.

367. Ferd. Tiemann und F. W. Semmler: Ueber ein  
Methoxyheptanonolid.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Gelegentlich der Aboxydation des Pinens<sup>1)</sup> gelangten wir zu einem schön krystallisirenden Körper von der Formel  $C_{10}H_{16}O_3$ , welcher schon jetzt näher beschrieben werden soll, da er kein directes Oxydationsproduct des Pinens ist, sondern von der Oxydation einer dem Pinen beigemengten Verbindung herrührt.

Rohes Pinen, mehrfach mit Natrium erhitzt, bei ca.  $157^{\circ}$  siedend, wurde mit Kaliumpermanganat (1 Mol. Pinen auf 2 Mol.  $KMnO_4$ ) in sehr verdünnter Lösung oxydirt. Nach beendeter Oxydation und nach Einleiten von Kohlensäure wurden zunächst das unangegriffene Pinen und leicht flüchtige neutrale Oxydationsproducte durch Destillation mit Wasserdämpfen verjagt. Die vom Manganschlamm abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf ein geringes Volum eingedampft und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, um die indifferenten Producte, soweit sie mit Wasserdämpfen nicht flüchtig waren, zu entfernen. Nach dem Ansäuern der wässrigen Lösung wurden die gebildeten organischen Säuren in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Soda geschüttelt.

In die Sodalösung geht zumal Pinonsäure,  $C_{10}H_{16}O_3$ , und im Aether bleiben etwaige durch Wasserabspaltung aus Oxysäuren entstandene Lactone zurück.

Der bei dem Abdestilliren des Aethers bleibende ölige Rückstand wurde im luftverdünnten Raume gesiedet und dabei eine unter 21 mm Druck zwischen  $205-210^{\circ}$ , übergehende Hauptfraction erhalten. Die Fraction zeigt grosse Neigung zum Krystallisiren. Man nimmt sie in Wasser auf und schüttelt mit Chloroform aus. Bei dem Verdunsten des Chloroforms bleibt eine gut krystallisirende, nach der Formel  $C_{10}H_{16}O_3$  zusammengesetzte Verbindung vom Schmelzpunkt  $63-64^{\circ}$  zurück.

Analyse: Ber. Procente: C 65.21, H 8.66.

Gef. » » 64.96, » 8.66.

Die soeben beschriebene, ihrer Darstellungsweise nach als Lacton anzusprechende Verbindung erwies sich in der That als solches bei der alkalimetrischen Probe, da sie, bei gewöhnlicher Temperatur neutral, bei dem Titriren in der Wärme auf 1 Mol.  $C_{10}H_{16}O_3$  genau 1 Mol. Natriumhydrat verbrauchte. Die bei  $63-64^{\circ}$  schmelzende Substanz liefert bei der Behandlung mit Hydroxylamin ein nach der Formel  $C_{10}H_{16}O_2(NOH)$  zusammengesetztes, nach einiger Zeit krystallinisch

<sup>1)</sup> Vgl. diese Berichte 28, 1344.

erstarrendes Oxim, welches aus einem Gemenge stereoisomerer Oxime zu bestehen scheint, da es bei dem Umkrystallisiren unter verschiedenen Bedingungen Krystalle liefert, die etwas abweichende Schmelzpunkte zeigen.

Wir haben eine bei 80—81° schmelzende Krystallisation analysirt:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}NO_3$ .

Procente: N 7.04.

Gef. » » 7.11.

Die Verbindung  $C_{10}H_{16}O_3$  reducirt zwar Silberlösung, ist aber durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser nicht in eine Säure von der Formel  $C_{10}H_{16}O_4$  überzuführen. Durch Brom und Natronlauge wird daraus Bromoform, bezw. Tetrabromkohlenstoff abgespalten und gleichzeitig eine in Wasser lösliche Säure gebildet, welche ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel bildet. Es ist indessen nicht leicht, auf diesem Wege zu einer einheitlichen chemischen Verbindung zu gelangen. Vielmehr entstehen meist Producte, welchen grössere oder geringere Mengen von Terpenylsäure beigemengt sind. Wir haben das Silbersalz einer bei vorsichtiger Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium auf die Verbindung  $C_{10}H_{16}O_3$  erhaltenen Säure analysirt und sind dabei zu folgenden Zahlen gelangt:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}Ag_2O_5$ .

Procente: C 25.84, H 3.33, Ag 51.67.

Gef. » » 24.96, » 3.07, » 50.56.

Dagegen hat das Silbersalz, welches aus einer bei stärkerer Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium erhaltenen Säure dargestellt wurde, Zahlen geliefert, wie sie das Silbersalz der, der Terpenylsäure entsprechenden Diaterpensäure verlangt:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{12}Ag_2O_5$ .

Procente: C 23.87, H 2.97, Ag 53.46.

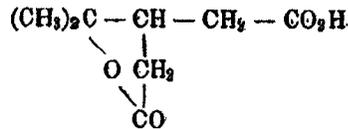
Gef. » » 23.45, » 3.04, » 53.43.

Die zuerst angeführten Zahlen stimmen nicht scharf auf das Silbersalz der erwarteten zweibasischen Säure  $C_9H_{16}O_5$ , weisen aber mit Sicherheit darauf hin, dass bei der Abspaltung von Bromoform aus dem Lacton  $C_{10}H_{16}O_3$  zunächst eine Lactonsäure von der Formel  $C_9H_{14}O_4$  entsteht, welche bei der Behandlung mit Alkalihydrat in eine Oxyssäure von der Formel  $C_9H_{16}O_5$  übergeht.

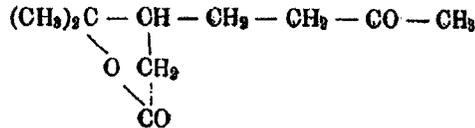
Bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat wird die bei 63—64° schmelzende Verbindung von der Formel  $C_{10}H_{16}O_3$  nahezu quantitativ in Terpenylsäure,  $C_9H_{12}O_4$ , übergeführt.

Aus den geschilderten Umwandlungen glauben wir folgern zu dürfen, dass die nach der Formel  $C_{10}H_{16}O_3$  zusammengesetzte Ver-

bindung das Methylketon einer einfachen Homologen der Terpenylsäure ist. Der Terpenylsäure wird jetzt allgemein<sup>1)</sup> die Formel:



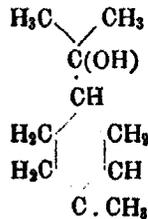
zugeschrieben. Trifft diese Formel zu, so muss der bei 63—64° schmelzenden Verbindung die Formel:



zukommen. Wir bezeichnen sie daher unter dem Vorbehalt der Richtigkeit der Terpenylsäureformel im Sinne der neueren Nomenclatur als

Metho-3<sup>t</sup>-äthyl-3-heptanon-6-olid-1.3<sup>t</sup>.

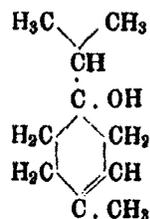
Das beschriebene Methoäthylheptanonolid ist, wie schon bemerkt wurde, ein Nebenproduct von der durch Kaliumpermanganat bewirkten Aboxydation des rohen Pinens; es entsteht nicht, wenn man völlig reines Pinen vorsichtig abbaut, und muss mithin aus einem Umwandlungsproduct bzw. einer Beimengung des rohen Pinens sich gebildet haben. Ueber die Natur dieses Umwandlungsproductes bzw. dieser Beimengung hat die Ermittlung willkommene Fingerzeige gegeben, dass das von uns beschriebene Methoäthylheptanonolid identisch mit der von O. Wallach<sup>1)</sup> durch Oxydation von Terpeneol erhaltenen Verbindung von der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$  ist. Wenn aber die von uns für das Methoäthylheptanonolid abgeleitete Formel zutrifft, so ergibt sich ohne Weiteres, dass für das feste Terpeneol die Formel:



<sup>1)</sup> Siehe L. B. Schryver, Journ. Chem. Soc. (1893) 63, 1927; O. Wallach, Ann. d. Chem. 259, 322 und Fittig und Wolff (Wolff's Inaug.-Dissert. Strassburg 1894).

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 275, 150.

in Betracht zu ziehen ist, welche im Widerspruch mit der bisher für das Terpeneol angenommenen Formel:



steht. Wir haben eine Reihe von Versuchen angestellt, um diesen Widerspruch aufzuklären, und werden über die Ergebnisse derselben demnächst berichten.

Berlin und Greifswald, im Juli 1895.

368. Ferd. Tiemann und R. Schmidt: Ueber die Oxydation von Terpin, Terpinhydrat und Terpeneol.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Die vorstehende Abhandlung veranlasst uns, einige Beobachtungen mitzuthellen, welche wir bei der Umwandlung von Terpeneol in Terpin bezw. Terpinhydrat und bei der Aboxydation der genannten Verbindungen gemacht haben.

Das feste Terpeneol lässt sich unschwer in Terpinhydrat zurückverwandeln, wenn man es, mit etwas Benzol gemischt, um es flüssig zu erhalten, längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit 100 Theilen fünfprocentiger Schwefelsäure schüttelt. Der Process gelangt in fünf Tagen zu Ende. Die Ausbeuten an Terpinhydrat sind quantitativ.

Etwas länger, ca. 8—10 Tage, dauert die völlige Umwandlung des flüssigen Terpeneols in Terpinhydrat, welche sich ebenfalls durch verdünnte Schwefelsäure bewirken lässt. Auch in diesem Falle erhält man nahezu quantitative Ausbeuten. Daneben trat Cineol auf, welches sich dem Geruchssinn zu erkennen gab, aber in so geringen Mengen gebildet wurde, dass eine Isolirung desselben auch bei Verarbeitung grosser Mengen von Terpeneol nicht gelang.

Das durch vorsichtige Wasserabspaltung aus Terpinhydrat leicht erhältliche, nach Flieder und Maiblumen riechende, flüssige Terpeneol gilt als ein Gemenge von festem und flüssigem Terpeneol. Es ist uns bislang nicht gelungen, daraus festes Terpeneol abzuscheiden. Da festes Terpeneol von verdünnter Schwefelsäure leichter als flüssiges Terpeneol in Terpinhydrat übergeführt wird, haben wir versucht, etwa

vorhandenes festes Terpeneol aus dem flüssigen Terpeneol durch längeres Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure zu entfernen. Die nicht umgewandelten Antheile eines während vier Tagen so behandelten Präparates zeigten indessen keine von dem Ausgangsmaterial wesentlich verschiedenen Eigenschaften.

#### Oxydation von Terpin und Terpinhydrat.

Terpin und Terpinhydrat zeigen bei der Einwirkung oxydirender Agentien ein eigenthümliches Verhalten.

Terpin geht in Eisessiglösung unter Wasseraustritt mit Chromsäureanhydrid bei dem Erwärmen auf etwa 50° eine orangerothe Verbindung ein, welche fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist und in der Wärme sowohl durch verdünnte Schwefelsäure als auch durch Natronlauge zunächst in Terpin und Chromsäure zerlegt wird. Beim Verseifen mit Natronlauge wird das Terpin als Terpinhydrat zurückgewonnen, und bei der Zersetzung mit Schwefelsäure erhält man an Stelle des Terpins die daraus durch Schwefelsäure entstehenden Umwandlungsproducte: Terpeneol und Terpene, bezw. bei andauerndem Erwärmen die mittels Chromsäure aus diesen Körpern sich bildenden Oxydationsproducte. Die orangerothe Substanz verpufft bei dem Erhitzen auf 150° unter Bildung von Terpenen und Chromoxyd und liefert, wenn man ihre Lösung in Eisessig erwärmt, ein Oxydationsproduct des Terpeneols, Methoäthylheptanonolid, neben zurückgebildetem Terpinhydrat.

Da ein Ketonalkohol, bezw. ein Diketon u. s. f. selbst bei vorichtigster Oxydation des Terpins nicht entsteht, so bestätigt dieser Versuch von Neum die tertiäre Stellung beider Hydroxyle im Molekül des Terpins.

Kaliumpermanganat wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf wässrige Terpinhydratlösungen kaum ein. Wenn man die Temperatur steigert, wird ein Theil des Terpinhydrats zu einfachen Kohlenstoffverbindungen, wie Essigsäure, Oxalsäure u. s. w. abgebaut, während der Rest unverändert bleibt. Terpenylsäure haben wir unter den Oxydationsproducten nicht nachweisen können.

Das geschilderte Verhalten des Terpinhydrats ist das einer aliphatischen Verbindung. Terpin ist häufig als ein Dioxyhexahydrocymol charakterisirt worden. Dagegen weist unseres Erachtens das gesammte Verhalten des Terpinhydrats darauf hin, dass in demselben eine Verbindung mit offener Kohlenstoffatomkette vorliegt, und dass bei dem Uebergange von Terpin in Terpinhydrat Ringöffnen, sowie bei dem umgekehrten Vorgange Ringschliessen stattfinden.

Oxydation des festen Terpeneols mit Kaliumpermanganat.

Völlig verschieden von Terpin bezw. Terpinhydrat verhält sich das feste Terpeneol bei der Aboxydation mit Kaliumpermanganat.

Dasselbe wird dadurch in einer ersten Phase des Processes, wie O. Wallach <sup>1)</sup> gezeigt hat, in ein bei 122° schmelzendes Trioxyhexahydrocymol umgewandelt, welches bei fortgesetzter Oxydation mit Kaliumpermanganat oder bequemer durch Oxydation mit Chromsäure in das bei 63—64° schmelzende Metho-3'-äthyl-3-heptanon-6-olid-1-3' umgewandelt wird <sup>2)</sup>.

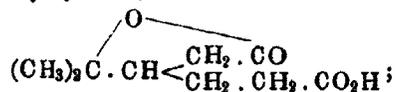
Wir haben uns ferner überzeugt,

1. dass festes Terpeneol bei stärkerer Oxydation mit Kaliumpermanganat direct Terpenylsäure liefert,
2. dass aus festem Terpeneol bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig das erwähnte, bei 63—64° schmelzende Methoäthylheptanonolid als Hauptproduct neben kleineren Mengen von Terpenylsäure entsteht und
3. dass das bei der Aboxydation von festem Terpeneol mit Kaliumpermanganat in einer ersten Phase des Processes sich bildende Trioxyhexahydrocymol vom Schmp. 122° bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung in das erwähnte Methoäthylheptanonolid vom Schmp. 63—64° und Terpenylsäure übergeht. Gleichzeitig tritt Aceton als Oxydationsproduct auf.

Methoäthylheptanonolid ist durch Erwärmen mit Kaliumhydrat leicht in das Kaliumsalz der zugehörigen Metho-3'-äthylol-3'-heptanon säure,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH} < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{Ka} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ , umzuwandeln, dessen

wässrige Lösung durch Silbernitrat gefällt wird und bei dem Ansäuern mit Schwefelsäure die ölige, sich schnell in Methoäthylheptanonolid zurückverwandelnde freie Säure giebt.

Bei vorsichtigem Abbau des Methoäthylheptanonolids mit unterbromigaurem Natrium haben auch wir eine mit Terpenylsäure verunreinigte Homoterpenylsäure,



erhalten und ferner durch einen besonderen Versuch den bereits von O. Wallach <sup>3)</sup>, nachgewiesenen nahezu quantitativen Uebergang des Methoäthylheptanonolids bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Terpenylsäure bestätigt.

#### Oxydation des flüssigen Terpeneols.

Die Aboxydation des flüssigen Terpeneols verläuft im Allgemeinen ebenso wie die des festen Terpeneols. Man erhält in dem einen wie dem anderen Falle als erstes Oxydationsproduct ein Trioxyhexa-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 150.

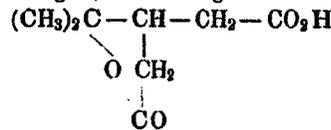
<sup>2)</sup> Siehe die in diesem Hefte abgedruckten Mittheilungen von O. Wallach über Terpeneol und von F. Tiemann und Fr. W. Semmler über ein Methoäthylheptanonolid.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 277, 118.

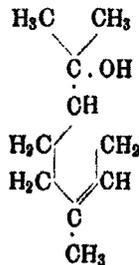
hydrocymol, welches unter 20 mm Druck bei 180–190° siedet, aber, aus flüssigem Terpeneol dargestellt, erst krystallisirt, wenn es mehrere Stunden mit absolutem Aether am Rückflusskühler erwärmt wird. Dabei gehen ca. 50 pCt. des Trioxyhexahydrocymols in den Aether über und bleiben beim Abdestilliren desselben als amorphe feste Masse zurück. Die vom Aether nicht aufgenommenen Krystalle vom Schmelzpunkt 122° sind identisch mit dem aus festem Terpeneol dargestellten Trioxyhexahydrocymol. Der amorphe Aetherrückstand liefert bei weiterer Oxydation ebenfalls Methoäthylheptanonolid vom Schmp. 63–64°, aber in wesentlich geringerer Ausbeute als die krystallisirte, bei 122° schmelzende Verbindung. Daneben wurde die Bildung erheblicher Mengen von Aceton und anderer Verbindungen der niederen Kohlenstoffreihe (Oxalsäure, Essigsäure u. s. f.) constatirt.

Diese Versuchsergebnisse zeigen, dass das flüssige Terpeneol zum weitaus überwiegenden Theile aus einer Verbindung von gleicher chemischer Structur wie das feste Terpeneol besteht. Ob die erwähnten geringen Abweichungen im Verlauf der Aboxydation des festen und flüssigen Terpeneols daher rühren, dass beide Körper stereochemisch isomer sind, oder ob das flüssige Terpeneol geringe Beimengungen einer structur-isomeren Verbindung enthält, lassen wir einstweilen dahingestellt.

Das feste und flüssige Terpeneol liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat direct reichliche Mengen von Terpenylsäure. Diese Thatsache ist in Verbindung mit den übrigen in dieser Mittheilung angeführten Beobachtungen, die Richtigkeit der Terpenylsäureformel:



vorausgesetzt, ohne Weiteres nur verständlich, wenn man für das feste Terpeneol, bezw. den überwiegenden Bestandtheil des flüssigen Terpeneols die Structurformel:



annimmt.

Berlin und Holzminden, im Juli 1895.

369. Wilhelm Traube: Ueber Isonitramin- und Oxazo-  
Fettsäuren.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit <sup>1)</sup> habe ich über eine neue Klasse von Verbindungen berichtet, welche durch Einwirkung von Stickoxyd auf Ketone, Acetessigester, substituirte Acetessigester u. s. w. in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat entstehen. Es treten hierbei zwei oder auch vier Moleküle Stickoxyd an die betreffenden Körper heran, indem ein oder zwei Wasserstoffatome durch die salzbildende Gruppe  $\text{HN}_2\text{O}_2$  ersetzt werden.

Aus den Ketonen entstehen hierbei nicht einfach Substitutionsproducte; es entstehen vielmehr substituirte Kohlenwasserstoffe, indem z. B. aus dem Aceton gleichzeitig die Acetylgruppe als Essigsäure abgespalten wird.

Ich habe die neuen stickstoffhaltigen Verbindungen wegen ihrer Isomerie mit den Nitraminen als Isonitramine bezeichnet.

Die bisher von mir beschriebenen Verbindungen dieser Klasse waren nur in ihren Salzen beständig; aus diesen in Freiheit gesetzt, zerfielen sie, zum Theil momentan, schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Man kann nun von den Stickoxydverbindungen des Acetessigesters und seiner Substitutionsproducte aus zu einfacheren Verbindungen gelangen, welche die Isonitramingruppe noch enthalten, die jedoch eine relativ grössere Beständigkeit besitzen, wie ihre Stammsubstanzen.

Der Isonitramin-Acetessigester wird nämlich von Alkalien leicht verseift, indem gleichzeitig die Acetylgruppe abgespalten wird. Es entsteht dabei nach der Gleichung:  $\text{CH}_3\text{COCNa}(\text{N}_2\text{O}_2\text{Na})\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{NaO}_2\text{N}_2\text{CH}_2\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  das Natriumsalz einer neuen, als Isonitramin-Essigsäure zu bezeichnenden Säure, deren Homologe aus den substituirten Acetessigestern ebenfalls leicht gewonnen werden können.

Zur Darstellung der letzteren ist eine längere Behandlung des ursprünglichen Isonitramins mit Alkali unnöthig.

Löst man das durch Einwirkung von Stickoxyd auf den alkylirten Acetessigester gewonnene Product in Wasser, so wird schon nach kurzer Zeit durch Bleiacetat das Bleisalz der entsprechenden Isonitramin-Fettsäure ausgefällt.

Die Isonitramin-Fettsäuren sind zweibasische Säuren, die gut krystallisirende Salze bilden. Die durch Abdampfen der Säuren mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1507 und 3291.

Ammoniakflüssigkeit dargestellten Ammoniaksalze enthalten indessen nur ein Molekül der Base. Die Bleisalze krystallisiren wasserfrei und sind sämmtlich in Wasser, wie in Essigsäure unlöslich und werden deshalb mit Vortheil zur Abscheidung und Reindarstellung der Säuren benutzt.

Die Silbersalze sind ebenfalls unlöslich und weit beständiger wie diejenigen der früher beschriebenen Isonitramine, indem sie, ohne zersetzt zu werden, selbst längere Zeit mit Wasser gekocht werden können.

Die freien Säuren halten sich in wässriger Lösung lange Zeit unzersetzt. Dampft man die Lösungen im Vacuum ein, so erhält man Syrupe, welche die Reactionen der Säuren noch aufweisen, die jedoch offenbar nicht völlig rein sind, wie man auch an denselben stets eine, wenn auch nur geringe Gasentwicklung beobachten kann.

Nur eine Säure wurde im krystallisirten Zustande gewonnen, die in Wasser schwer lösliche Isonitraminphenylpropionsäure.

Bezüglich der Constitution der Säuren konnte nachgewiesen werden, dass dieselben ein Stickstoffatom an Kohlenstoff und beide Stickstoffatome unter einander gebunden enthalten.

Auf die erste Thatsache weist zunächst der bei manchen Isonitraminen beobachtete leichte Uebergang in Isonitrosoverbindungen hin. Der Annahme einer durch Sauerstoff vermittelten ätherartigen Bindung zwischen Kohlenstoff und der stickstoffhaltigen Gruppe steht schon die grosse Beständigkeit der Verbindungen gegen Alkalien entgegen.

Direct geht das Vorhandensein einer Stickstoffkohlenstoffbindung aus den bei der Reduction vornehmlich in saurer Lösung erhaltenen Resultaten hervor.

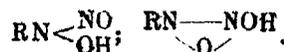
Wie schon früher aus dem Methylendiisonitramin Methylamin erhalten wurde, so jetzt aus der Isonitraminessigsäure Amidoessigsäure.

Anders verläuft die Reduction in alkalischer Lösung. Es kann in diesem Falle aus der Isonitraminessigsäure freies Hydrazin gewonnen werden; ebenso, wie ich bereits früher mitgetheilt habe, unter ähnlichen Bedingungen auch aus dem Methylendiisonitramin <sup>1)</sup>.

Wenn nun auch insoweit die Constitution der Säuren, wie der Isonitramine überhaupt, festgestellt ist, so bleibt die weitere Gruppierung der Atome in der stickstoffhaltigen Gruppe vorläufig noch im Unklaren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3291.

Die beobachteten Thatsachen lassen sich wohl durch die beiden folgenden Formeln für die Isonitramingruppe<sup>1)</sup> ungefähr gleich gut ausdrücken:



Einige Thatsachen, z. B. der Uebergang in Isonitrosoverbindungen, scheinen entgegen meiner früher geäußerten Ansicht, dafür zu sprechen, dass die Isonitramine zu derselben Klasse gehören, wie die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf substituirte Hydroxylamine entstehenden Körper, wie solche von Behrend<sup>2)</sup> und später von Wohl<sup>3)</sup> und Bamberger<sup>4)</sup> dargestellt worden sind, indem auch diese Körper zum Theil unter bestimmten Umständen Isonitrosoverbindungen liefern.

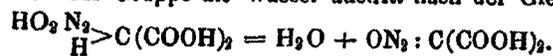
In jüngster Zeit sind auch von A. v. Baeyer<sup>5)</sup> in der Campherreihe Verbindungen dargestellt worden, die die Gruppe  $\text{HN}_2\text{O}_2$  enthalten und welche grosse Aehnlichkeit mit den von Behrend erhaltenen Körpern besitzen. Behrend sowohl als auch Baeyer halten es indessen durchaus noch nicht für sicher erwiesen, dass in diesen Verbindungen wirkliche Nitrosohydroxylamine der Formel  $\text{RN} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{OH} \end{array}$  vorliegen.

Ich hoffe durch weitere Versuche entscheiden zu können, ob in der That die durch die Stickoxydreaction erhaltenen Verbindungen aus Hydroxylaminderivaten durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehenden analog constituirt sind.

Ich habe weiterhin die Einwirkung des Stickoxyds auf Natriummalonsäureäther und substituirte Malonsäureäther untersucht.

Das aus dem ersteren entstehende ätherartige Product konnte nicht in völlig reinem Zustande gewonnen werden. Erst nach dem Verseifen des Körpers mit Alkalien gelangt man zu gut charakterisirten Verbindungen, den Salzen einer neuen, stickstoffhaltigen, von der Malonsäure sich ableitenden Säure.

Die Salze dieser Säure, die sich durch besonders stark explosive Eigenschaften auszeichnen, enthalten keinen Wasserstoff mehr und besitzen die Zusammensetzung  $\text{ON}_2\text{C}(\text{COOMe})_2$ . Die ihnen zu Grunde liegende zweibasische Säure enthält also die Elemente eines Moleküls Wasser weniger als eine etwaige Isonitraminmalonsäure. Es kann wohl kaum zweifelhaft sein, dass eine solche zunächst entsteht, dass jedoch aus ihr das Hydroxyl der Isonitramingruppe mit dem Wasserstoffatom der CH-Gruppe als Wasser austritt nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Auf die Frage, ob etwa die Nitramine und Isonitramine als Raumisomere aufgefasst werden können, gehe ich hier zunächst nicht ein.

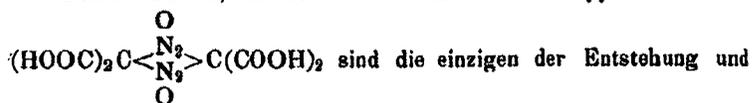
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 236, 217.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1435.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 1553.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 28, 642.

Diese letztere, sowie etwa noch die verdoppelte Formel:



den Eigenschaften der Säure nach berechtigten. Als ausgeschlossen kann insbesondere gelten, dass die Entstehung der Verbindung aus einer Isonitraminalonsäure auf eine Anhydridbildung zwischen der Isonitramin- und einer Carboxylgruppe zurückzuführen sei, dass also den entstehenden Salzen etwa die Formel  $\text{MeOOC} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N}_2 \cdot \text{O} \end{array}$  zukäme.

Dem widerspricht ihre Bildung unter dem Einflusse kochenden Alkalis; auch spricht die neutrale Reaction der Alkalisalze und die Unlöslichkeit vieler Salze der Säure in Essigsäure gegen das Vorhandensein eines an Kohlenstoff gebundenen Metallatoms.

Ich bezeichne die obige Säure, welche in ihrer Zusammensetzung einerseits den aromatischen Azoxy- andererseits den aliphatischen Diazoverbindungen nahe steht, als Oxazomalonsäure.

Sie ist der einzige Repräsentant dieses Verbindungstypus, welchen ich bisher erhalten habe. Vielleicht werden sich weitere derartige Körper aus den sauren Salzen der Isonitraminsäuren durch Abspaltung von Wasser gewinnen lassen. Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf alkylirte Malonsäureäther erhält man Homologe der Isonitraminessigsäure, indem eine Carboxylgruppe abgespalten wird. Auch aus dem Malonsäureäther erhält man neben Oxazomalonsäure immer auch etwas Isonitraminessigsäure. Wiederum in anderer Weise verläuft die Einwirkung des Stickoxyds auf alkoholisch-alkalische Lösungen von Benzylcyanid und Phenylessigester, indem diese Verbindungen vier Moleküle Stickoxyd aufnehmen. Die aus dem Benzylcyanid entstehende Verbindung entspricht der Formel:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{O}_2\text{H})_2 \cdot \text{CN}$ .

Eine analoge Verbindung entsteht aus dem Phenylessigester, konnte indessen nicht in ganz reinem Zustande gewonnen werden. Diese letzten Körper gehören also zur Classe der Diisonitramine, als deren einfachsten Vertreter ich schon früher das Methylendiisonitramin<sup>1)</sup> aus Aceton nach der Gleichung:  
 $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 4\text{NO} + 3\text{NaOH} = \text{H}_2\text{C}(\text{N}_2\text{O}_2\text{Na})_2 + \text{CH}_3\text{COONa} + 2\text{H}_2\text{O}$ 
gewonnen habe<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1510.

<sup>2)</sup> Die Angabe von Mac Donald und Masson (Journ. chem. Soc. 1894, [1], 944—949), dass dieser Körper auch durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat entsteht, kann ich auch jetzt nicht bestätigen. Die von ihnen erhaltenen Resultate dürften durch einen Gehalt des verwendeten Alkohols an Aceton bedingt sein.

Isonitraminacetessigester,  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{N}_2\text{O}_2\text{H})\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Zur Darstellung des Isonitraminacetessigesters giebt man zweckmässig nicht, wie ich früher angegeben habe, gleich zwei Moleküle Natriumäthylat zu der alkoholischen Lösung des Esters; man sättigt vielmehr erst die mit einem Molekül Aethylat versetzte Lösung nahezu mit Stickoxyd, ehe man das zweite Molekül hinzufügt.

Das Stickoxyd wird in üblicher Weise aus Kupfer und verdünnter Salpetersäure zweckmässig aus einem Kipp'schen Apparat entwickelt, was eine sehr bequeme Regulirung des Gasstromes ermöglicht.

Das Absorptionsgefäss wird zuerst mit Stickoxyd gefüllt und dann die der Einwirkung des Gases auszusetzende Flüssigkeit eingefüllt. Das Gefäss wird sodann mittelst Gummischlauchs und Quetschhahns verschlossen, so dass die in ihm befindliche Flüssigkeit unter einem geringen Drucke steht und nur soviel Gas aus dem mit ihm verbundenen Kipp'schen Apparat einströmen kann, als von der Flüssigkeit absorbiert wird. An einer dazwischen geschalteten Waschflasche kann man die Stärke dieses Stromes gut beobachten.

Ist die Flüssigkeit im Reactionsgefäss in Ruhe, so ist dieser Strom verhältnissmässig nicht sehr stark. Schüttelt man dasselbe jedoch andauernd um und bringt dadurch die in ihm befindliche Flüssigkeit in innigere Berührung mit dem Stickoxydgas, so wird die Geschwindigkeit der Absorption ungemein gesteigert, was man sogleich an der Verstärkung des die Waschflasche passirenden Gasstromes bemerkt.

Die Absorption geht dann unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich, und die Reaction ist in verhältnissmässig kurzer Zeit beendet, was man daran erkennt, dass auch bei andauerndem Schütteln keine Gasblasen mehr die Waschflasche passiren.

20 g Acetessigester brauchen bei beständigem Schütteln ungefähr 40 Minuten zur Sättigung mit Stickoxyd. Bei Anwendung grösseren Druckes dürfte die Zeitdauer der Reaction noch erheblich abgekürzt werden.

Das auf diese Weise aus dem Acetessigester als Niederschlag entstehende Product besitzt, wie ich bereits früher mitgetheilt habe, die Zusammensetzung  $\text{CH}_3\text{COCNa}(\text{N}_2\text{O}_2\text{Na})\text{COOC}_2\text{H}_5$  und kann in der damals angegebenen Weise durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt werden. Diese Verarbeitung muss indessen schnell vor sich gehen, da sich der Körper in Lösung oder Berührung mit wasserhaltigen Flüssigkeiten zersetzt, worauf die bald eintretende Gasentwicklung hinweist.

Ausserordentlich empfindlich ist er gegen Säuren, selbst gegen Kohlensäure.

Leitet man in seine wässrige Lösung einen Strom dieses Gases, so wird er unter Aufbrausen bald völlig zersetzt. Es werden dabei 70—80 pCt. des in ihm enthaltenen Stickstoffs als Gas entwickelt. Die gleiche Zersetzung wird durch Mineralsäuren bewirkt.

1 g der Verbindung mit Kohlensäure zersetzt ergab 78 ccm Stickstoff = 80.8 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

In zwei anderen Versuchen wurden aus je einem Gramm 77 ccm und 69 ccm Stickstoff entwickelt, d. h. 79.7 resp. 71.8 pCt. des gesammten Stickstoffs. Der entstandenen Lösung wird durch Aether ein gelbliches Oel entzogen, welches bei der Analyse sich als Isonitrosoacetessigester zu erkennen gab.

Analyse: Ber. für  $C_6H_9NO_4$ .

Procente: C 45.28, H 5.66, N 9.12.

Gef. » » 45.23, » 5.78, » 9.29.

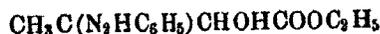
Ausserdem ist in der wässrigen Lösung das Vorhandensein von Essigsäure und Oxalsäure nachzuweisen.

Die Zersetzung des Isonitramins ist hiernach ein complexer Vorgang, indem ein Theil desselben seinen gesammten Stickstoff verliert und weiterhin unter Bildung von Essigsäure und Oxalsäure zerfällt, während aus einem anderen Theile nur die Hälfte des Stickstoffs abgespalten wird.

Ein stickstoffreies Product, welches noch die Kohlenstoffkette des Acetessigesters intact enthält, aus dem Isonitraminderivat darzustellen, ist mir nicht gelungen.

Eine Phenylhydrazinverbindung eines solchen Körpers entsteht indessen, wenn man eine verdünnte Lösung des Isonitramins mit einer Lösung von essigsauerm Phenylhydrazin vermischt. Unter Gasentwicklung scheidet sich dann ein Niederschlag aus, der durch Auflösen in Alkohol und vorsichtiges Zutropfen von Wasser in gelben rhombischen Tafeln vom Schmp.  $102^\circ$  rein erhalten wird.

Die Analyse derselben lieferte auf die Formel



stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}N_2O_3$ .

Procente: C 61.01, H 6.77, N 11.86,

Gef. » » 61.28, » 6.38, » 11.97, 12.17.

Der Körper dürfte als das Hydrazone eines Acetylglycolsäureäthers anzusprechen sein. Behandelt man den Isonitraminacetessigester mit essigsauerm Phenylhydrazin in der Hitze, so entsteht das von Knorr zuerst dargestellte Benzolazophenylmethylpyrazolon vom Schmp.  $154^\circ$ , dessen Entstehung hier auf eine Osazonbildung und nachherige Abspaltung von Alkohol zurückzuführen ist. Derselbe Körper entsteht auch aus dem zuerst erwähnten Hydrazone beim Erwärmen mit essigsauerm Phenylhydrazin.

Isonitraminessigsäure,  $\text{HO}_2\text{N}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ .

Zur Ueberführung des Isonitraminacetessigesters in die Isonitraminessigsäure ist die Reindarstellung der Natriumverbindung des ersteren unnöthig. Man verarbeitet vielmehr am bequemsten direct die aus dem Natriumacetessigester durch Sättigen mit Stickoxyd erhaltene Flüssigkeit.

Man fügt zu derselben etwas mehr als die zur Verseifung erforderliche Menge Natronlauge und ausserdem eine zur Lösung des Niederschlages genügende Menge Wasser und erhitzt auf dem Wasserbade, bis aller Alkohol verjagt ist.

Man lässt sodann abkühlen, säuert mit Essigsäure gerade an, erwärmt wieder auf dem Wasserbade und fügt schliesslich Bleiacetat-lösung hinzu. Das Bleisalz der Isonitraminessigsäure fällt dann als schwerer, krystallinischer, leicht zu filtrirender, in Wasser so gut wie unlöslicher Niederschlag aus.

Aus 20 g Acetessigester gewinnt man ungefähr 44 g dieses Bleisalzes, entsprechend 90 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute. Der Körper ist hiernach selbst in grösseren Mengen ohne Aufwand von viel Zeit und Mühe leicht zu erhalten.

Nimmt man die Fällung des Bleisalzes in der Kälte vor, so ist es amorph und wird erst beim Erhitzen der Flüssigkeit krystallinisch. In sehr verdünnten Lösungen der Säure entsteht auf Zusatz von Bleiacetat zunächst kein Niederschlag. Erst ganz allmählich scheiden sich besonders beim Erwärmen Krystalle des Bleisalzes, sternförmig gruppirte Nadeln, aus der Flüssigkeit ab.

Das bei der ersten Fällung gewonnene Bleisalz ist so gut wie rein, meist indessen etwas gelblich gefärbt. Zur völligen Reinigung löst man es vorsichtig in der gerade hinreichenden Menge verdünnter Salpetersäure und fällt es durch Zusatz von Natriumacetat wieder aus.

Wie das Bleisalz lässt sich auch das Kalksalz der Säure direct aus dem Isonitraminacetessigester darstellen, doch ist seine Gewinnung weniger vortheilhaft, da es löslicher ist wie das Bleisalz.

In sehr gut ausgebildeten Prismen erhält man das Kalksalz, wenn man es in sehr verdünnter Lösung bei Wasserbadtemperatur ausfällt. Es scheidet sich dann nur ganz allmählich ab.

Das im Exsiccator getrocknete Salz besitzt die Zusammensetzung  $\text{O}_2\text{N}_2\text{CH}_2\text{COO}$  und enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

$\text{Ca}$   
Analyse: Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 12.37, H 3.09, N 14.43, Ca 20.62.

Gef. » » 12.56, » 3.11, » 14.68, » 20.98, 21.10.

Das Krystallwasser entweicht noch nicht bei  $180^\circ$ .

Das Salz ist schwer löslich in Wasser und Essigsäure, wird dagegen leicht von Mineralsäuren gelöst. Beim Erhitzen explodirt es.

Das Ammoniumsalz, erhalten durch Abdampfen der freien Säure mit Ammoniakflüssigkeit, krystallisirt in farblosen Blättchen. Es enthält nur ein Molekül Ammoniak.

Analyse: Ber. für  $C_9H_7N_3O_4$ .

Procents: C 17.51, H 5.12, N 30.61.  
Gef. » » 17.54, » 5.56, » 30.62.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 166—168°. Es zersetzt sich dabei, ohne zu explodiren.

Das Natriumsalz der Säure entsteht leicht aus dem Natriumsalz des Isonitraminacetessigesters, wenn man dieses mit Alkohol übergießt und die zur Verseifung nöthige Menge Natronhydrat, in wenig Wasser gelöst, hinzufügt.

Beim Erwärmen löst sich das Acetessigesterderivat auf und an seiner Stelle scheidet sich das Natriumsalz der Isonitraminessigsäure als schwerer körniger Niederschlag aus. Dieses ist indessen, so dargestellt, immer durch etwas Natriumcarbonat verunreinigt und von demselben schwer durch Krystallisation zu trennen. Zu seiner Reindarstellung geht man deshalb zweckmässiger von der freien Säure aus.

Das Barytsalz der Säure entsteht beim Verseifen des Isonitraminacetessigesters durch Barythydrat. Es fällt als voluminöser Niederschlag, der allmählich körnig-krystallinische Beschaffenheit annimmt.

Das Silbersalz krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadelchen, die gegen kochendes Wasser beständig sind. Beim Erhitzen explodirt es unter glänzender Lichterscheinung.

Eine Lösung der freien Säure erhält man durch Zersetzen des in Wasser suspendirten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Sie ist in einer solchen Lösung lange Zeit beständig, unterscheidet sich also dadurch von ihrer so leicht zersetzlichen Stammsubstanz, dem Isonitraminacetessigester.

Dampft man die Lösung der Säure unter gewöhnlichem Druck ein, so wird sie fast völlig zersetzt. Der Rückstand giebt nur noch schwach die für sie charakteristischen Fällungen. Beim Abdampfen im Vacuum verbleibt ein hygroskopischer Syrup, der zum grössten Theile aus unveränderter Säure besteht, indem man leicht aus ihm die Salze der letzteren darstellen kann. Schon gegen Schluss der Vacuumdestillation bemerkt man indessen das Auftreten von salpetrigen Dämpfen und auch aus der syrupösen Säure entwickeln sich im Vacuum über Schwefelsäure fortwährend Gasblasen.

Dampft man eine Lösung der Säure mit Salzsäure oder Schwefelsäure ein, so ist in der Lösung nach einiger Zeit die Gegenwart eines die Fehling'sche Lösung reducirenden Körpers nachweisbar, dessen Natur noch aufzuklären ist.

Die Reduction der Säure verläuft verschieden, je nach der Anwendung saurer oder alkalischer Reductionsmittel. Hydrazin in

grösserer Menge entsteht nur bei der Reduction mit Eisenvitriol und Natronlauge, während ich früher aus dem Methylendiisonitramin diese Verbindung vornehmlich unter der Einwirkung von Natriumamalgam erhalten habe.

Bei der Reduction in saurer Lösung wurde nie Hydrazin erhalten.

Reducirt man mit Zinn und nicht zu concentrirter Salzsäure unter Umschütteln und zeitweisem Erwärmen, so entsteht neben Ammoniak Amidoessigsäure, deren Auftreten durch Ueberführung in Hippursäure nachgewiesen wurde.

Isonitraminpropionsäure,  $\text{HO}_2\text{N}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCOOH}$ .

Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf den Methylacetessigester ist nur die Hinzufügung eines Moleküls Natriumäthylat zu der alkoholischen Lösung des Esters erforderlich, da der entstehende Körper nur ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom besitzt.

Die Einwirkung des Stickoxyds geht ebenso prompt von Statten wie beim Acetessigester und ist wegen der zur Sättigung erforderlichen geringeren Menge des Gases noch rascher beendet.

Das sich als Niederschlag ausscheidende Product, jedenfalls das Natriumsalz des Isonitraminmethylacetessigesters, stellt getrocknet ein weisses, leichtes Pulver dar, welches an der Luft mit grösster Begierde Wasser anzieht und zerfliesst.

Es spaltet unter dem Einflusse von Alkalien sogleich Essigsäure und Alkohol ab und geht in Isonitraminpropionsäure über. Das Bleisalz der letzteren entsteht bereits, wenn man jenen Körper in Wasser löst und diese Lösung nach einiger Zeit mit Bleiacetat fällt.

Dieses Salz gleicht in jeder Hinsicht dem entsprechenden der Essigsäureverbindung. Es ist in Wasser und Essigsäure unlöslich und scheidet sich besonders aus heisser verdünnter Lösung in schön krystallisirtem Zustande ab.

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

Procente: C 10.61, H 1.18, N 8.26, Pb 61.06.

Gef. » » 10.41, » 1.31, » 8.14, » 61.45.

Isonitraminbuttersäure,  $\text{HO}_2\text{N}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HCOOH}$ .

Das aus dem Natrium-Aethylacetessigester durch Einwirkung von Stickoxyd entstehende Product konnte ebenso wenig wie die Methylverbindung in analysenreinem Zustande gewonnen werden.

Lässt man Stickoxyd auf eine mit Kaliumäthylat versetzte Lösung des Esters einwirken, so wird das Gas noch energischer absorbirt als bei Anwendung von Natriumäthylat. Es entsteht jedoch kein Niederschlag; das entstehende Product bleibt vielmehr im Alkohol gelöst und verbleibt nach dem Verdunsten desselben als gummiartige, unkrystallisirbare Masse.

Das Bleisalz der Isonitraminbuttersäure wird in derselben Weise erhalten wie die vorigen. Es stellt ein aus feinen Nadelchen bestehendes, in der Hitze verpuffendes Krystallpulver dar.

Analyse: Ber. für  $C_4H_5N_3O_4Pb$ .

Procente: C 13.66, H 1.71, N 7.97, Pb 58.97.

Gef. » » 13.83, » 1.90, » 8.11, 8.28, » 59.26.

Setzt man zu einer Lösung des Natriumsalzes der Säure Baryumchlorid, so bildet sich auch nach stundenlangem Stehen kein Niederschlag. Erst bei längerem Erwärmen der zweckmässig mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit setzen sich am Boden des Gefässes Krystallkrusten des Barytsalzes ab. Das Salz ist in Wasser schwer löslich und enthält kein Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $C_4H_5N_3O_4Ba$ .

Procente: N 9.89, Ba 48.41.

Gef. » » 9.83, » 48.13.

Dass sich bei gewöhnlicher Temperatur das Salz nicht aus der Lösung ausscheidet, beruht vielleicht darauf, dass erst bei erhöhter Temperatur die Gelegenheit zur Bildung eines wasserfreien, schwer löslichen Salzes gegeben ist.

Dieselben Verhältnisse zeigen sich auch beim Kalksalz, wie überhaupt bei vielen Salzen der Isonitraminfettsäuren.

Das Ammoniumsalz der Isonitraminbuttersäure krystallisirt in farblosen, breiten, concentrisch angeordneten Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei  $156-159^\circ$ .

Eine Lösung der freien Säure ist aus dem Bleisalze leicht darstellbar, im festen Zustande liess sie sich indessen ebenso wenig wie die Propionsäure- und die gleich zu besprechende Valeriansäureverbindung erhalten.

Isonitraminvaleriansäure,  $HO_2N_2C(C_3H_7)HCOOH$ .

Das Bleisalz der Isonitraminvaleriansäure lässt sich aus dem Propylacetessigester nach den angegebenen Methoden leicht darstellen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab einen Gehalt von 7.83 pCt. Stickstoff, während die Theorie einen solchen von 7.62 pCt. fordert. Die Analyse des Barytsalzes lieferte folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_6H_8N_2O_4Ba$ .

Procente: C 20.20, H 2.69, N 9.43, Ba 46.43.

Gef. » » 19.89, » 2.85, » 9.53, » 46.19.

Isonitraminphenylpropionsäure,  $C_6H_5CH_2CH(N_2O_2H)COOH$ .

Die Isonitraminphenylpropionsäure ist die einzige Isonitraminverbindung, welche ich bis jetzt in krystallisirtem Zustande erhalten habe.

Man stellt vom Benzylacetessigester ausgehend zunächst das Bleisalz der Säure dar und zersetzt dieses, in nicht zu wenig Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff.

Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung krystallisirt je nach der Concentration derselben mehr oder weniger rasch die Säure aus.

Aus verdünnten Lösungen erhält man besonders schön ausgebildete, ziemlich grosse Krystalle, die meist gelblich gefärbt sind.

Die Krystalle enthalten zwei Moleküle Wasser, die bereits im Vacuum über Schwefelsäure entweichen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}N_2O_4 + 2H_2O$ .

Procente: C 43.93, H 5.60, N 11.32.

Gef. » » 44.01, » 5.73, » 11.29.

Analyse: Ber. für 2 Mol.  $H_2O$  Procente: 14.63.

Gef. » » » » 14.84.

Die wasserfreie Säure ergab bei der Analyse:

Ber. für  $C_9H_{10}N_2O_4$ .

Procente: N 13.33.

Gef. » » 13.32.

Die krystallisirte Säure ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. In Benzol löst sie sich bei gelindem Erwärmen auf und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Kocht man sie jedoch eine Zeit lang in Benzollösung und kühlt dann ab, so tritt in höchst eigenthümlicher Weise erst nach dem Abkühlen plötzlich stürmische Gasentwicklung ein, indem die Säure sich unter Grünfärbung der Benzollösung völlig zersetzt. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei  $72^\circ$ . Sie giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

Das in glänzenden Blättchen krystallisirende Ammoniaksalz schmilzt bei  $179^\circ$ .

Dasselbe enthält nur ein Molekül Ammoniak und krystallisirt wasserfrei.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{13}N_3O_4$ .

Procente: C 47.59, H 5.71, N 18.50.

Gef. » » 47.86, » 5.88, » 18.76.

Oxazomalonsäure,  $ON_2C(COOH)_2$ .

Malonsäureäther absorbirt bei Gegenwart von Natriumäthylat, das Stickoxydgas mit merklich grösserer Energie wie der Acetessigesther und seine Homologen.

Das sich ausscheidende Reactionsproduct ist ziemlich wenig beständig, weshalb es nicht gelang, es in ganz reinem Zustande zu erhalten.

Zu seiner Ueberführung in Salze der Oxazomalonsäure verfährt man folgendermassen.

Man giebt zu der mit Stickoxyd gesättigten Flüssigkeit, welche noch den ganzen Niederschlag suspendirt enthält, die zur Verseifung nöthige Menge Natronhydrat in möglichst wenig Wasser gelöst und erwärmt auf dem Wasserbade. Der ursprünglich feine Niederschlag verwandelt sich dann in kurzer Zeit in einen schweren, gut zu

filtrirenden. Dieser wird nach dem Absaugen in Wasser gelöst und diese Lösung auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft. Beim Erkalten geseht die Flüssigkeit zu einem Brei feiner, stark glänzender Nadelchen, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein sind.

Analyse: Ber. für  $\text{N}_3\text{OC}(\text{COONa})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 15.92, H 1.79, N 12.39, Na 20.35.

Gef. » » 16.28, » 1.77, » 12.54, » 20.22, 20.09.

Das Krystallwasser entweicht bei 130—140°.

Analyse: Ber. für 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  Procente: 15.92.

Gef. » » » » 15.66, 15.45, 15.79.

Die Analyse der entwässerten Verbindung ergab:

Ber. für  $\text{ON}_3\text{C}(\text{COONa})_2$ .

Procente: C 18.94, H 0.00, N 14.73, Na 24.21.

Gef. » » 18.99, » 0.35, » 14.83, » 23.88.

Das Salz ist in Wasser nicht allzu leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt völlig neutral. Aus dieser Lösung wird durch Baryumchlorid das Barytsalz der Oxazomalonsäure in glänzenden Blättchen ausgefällt, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

Analyse: Ber. für  $\text{ON}_3\text{C}(\text{COO})_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 11.35, H 1.26, N 8.83, Ba 43.21.

Gef. » » 11.28, » 1.39, » 8.97, » 43.04.

Das Krystallwasser entweicht bei ungefähr 170°.

Analyse: Ber. für 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  11.35.

Gef. » » » » » 11.40, 11.78.

Die Analyse des wasserfreien Salzes lieferte folgende Zahlen:

Ber. für  $\text{ON}_3\text{C}(\text{COO})_2\text{Ba}$ .

Procente: N 9.96, Ba 48.75, C 12.81, H 0.00.

Gef. » » 9.97, » 48.79, » 12.87, » 0.29.

Das Kalksalz krystallisirt in Prismen, die in Wasser nur schwer löslich sind. Das Bleisalz fällt als amorpher, käsiger, nach einiger Zeit krystallinisch werdender Niederschlag aus. Das Silbersalz ist ziemlich beständig und wird durch Kochen mit Wasser kaum verändert. Die in Wasser unlöslichen Salze der Säure werden auch von Essigsäure nicht gelöst.

Sämmtliche Salze der Oxazomalonsäure sind explosiv. Besonders im wasserfreien Zustande detoniren selbst ganz geringe Quantitäten derselben beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit.

Die freie Säure wurde nicht krystallisirt erhalten. Sie zersetzt sich beim Eindampfen mit Mineralsäuren unter Gasentwicklung.

Die Oxazomalonsäure ist nicht der einzige Körper, welcher beim Verarbeiten des aus Stickoxyd und Natriummalonsäureäther erhaltenen

Reactionsproductes entsteht. Es sind vielmehr stets in den nach der Gewinnung des oxazomalonsauren Natriums verbleibenden Mutterlaugen beträchtliche Mengen kohlensauren und isonitraminessigsauren Natrons nachzuweisen, die beide jedenfalls durch Zersetzung von ursprünglich vorhandenem isonitraminmalonsaurem Natrium gebildet worden sind.

Sättigt man eine Lösung von Natriumäthylmalonsäureäther mit Stickoxyd und verseift dann mit Alkalien, so erhält man überhaupt keinen substituirten Aethylmalonsäureäther, sondern lediglich Isonitraminbuttersäure neben kohlensaurem Alkali.

**Diisonitraminbenzylcyanid,  $C_6H_5C(N_2O_3H)_2CN$ .**

Das Natriumsalz des Diisonitraminbenzylcyanids entsteht beim Sättigen einer successive mit zwei Molekülen Natriumäthylat versetzten alkoholischen Lösung von Benzylcyanid mit Stickoxyd. Es kann durch Auflösen in wenig Wasser und Ausfällen mit Alkohol und etwas Aether gereinigt werden und wird dann als ein schneeweisses, zartes Krystallpulver erhalten. Seine alkalisch reagirende Lösung wird durch Calcium-, Baryum-, Blei- und Silbersalze gefällt.

Zur Analyse wurde das wasserfrei krystallisirende, in Wasser fast ganz unlösliche Barytsalz verwendet.

Analyse: Ber. für  $C_8H_5N_6O_4Ba$ .

Procente: C 25.80, H 1.34, N 18.81, Ba 36.82.

Gef. » » 25.39, » 1.67, » 18.71, » 36.54.

Das Diisonitraminbenzylcyanid ist viel unbeständiger als die vorstehend beschriebenen Isonitraminfettsäuren. Seine Salze werden sämmtlich schon von Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur völlig zersetzt.

Es entsteht hierbei, wie auch bei der Zersetzung durch Mineralsäuren, unter Entwicklung rother Dämpfe ganz glatt Isonitrosobenzylcyanid, welches sich unlöslich abscheidet.

Es wurde durch seinen Schmelzpunkt, welcher zu  $129^{\circ}$  gefunden wurde, sowie durch die Analyse identificirt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_6N_2O$ .

Procente: N 19.18.

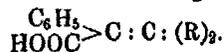
Gef. » » 19.51.

## 370. Georg Heyl und Victor Meyer: Ueber eine Synthese ungesättigter aromatischer Säuren.

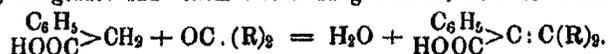
[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingeg. am 17. Juli.)

Für die Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Esterbildung aromatischer Säuren<sup>1)</sup> bedurfte ich dringend einer Säure der Formel:



Mir schien, dass eine solche Säure nicht schwer zu erhalten sein müsse, da der Gedanke nahe liegt, dieselbe durch Condensation von Phenyllessigsäure und einem Keton zu gewinnen, nach der Gleichung:

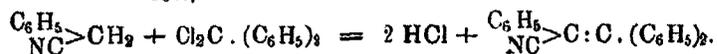


Allein zahlreiche Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, blieben erfolglos. Auch Benzylecyanid, welches sich ja nach meinen früheren Beobachtungen<sup>2)</sup> überraschend leicht mit Bittermandelöl zu

dem Nitril  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NC} \end{array} > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  condensirt, vermochte ich weder durch saure noch durch alkalische Condensationsmittel mit Benzophenou zu vereinigen.

Nach einer langen Reihe vergeblicher Versuche gelangte ich endlich zum Ziel, als ich Benzylecyanid mit Benzophenonchlorid im offenen Gefässe bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhitzte. Die Reaction, welche eine Analogie mit der von V. Kaufmann<sup>3)</sup> unter Graebe's Leitung ausgeführten Synthese des Kohlenwasserstoffes,

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} > \text{C} : \text{C} < \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , darbietet, verläuft nach der Gleichung:



Das erhaltene Nitril bildet Nadeln vom Schmp. 162—163° und ergab bei der

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}$ 

Procente: N 4.9, C 89.67, H 5.33.

Gef. » » 5.1, » 89.99, » 5.42.

<sup>1)</sup> In der soeben erschienenen Abhandlung von R. Wegscheider: »Ueber Esterbildung« (diese Berichte 28, 1468) habe ich richtig zu stellen, dass der Angriff auf Seite 1474, Zeile 4 ff., völlig gegenstandslos ist. Wer meine Abhandlungen über Esterbildung gelesen hat, weiss, dass dieselben nicht von Phenoläthern, sondern lediglich von Carbonsäureestern handeln. — Eine Discussion der umfangreichen, rein speculativen Polemik des Verfassers glaube ich zur Zeit unterlassen zu dürfen, bemerke indessen, dass seine Annahme einer Addition von mir nie bestritten worden ist und mit meinen Anschauungen keineswegs in Widerspruch steht.

V. M.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 250, 124.<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 44, (1895) 1033.

Das Nitril löst sich in concentrirter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen mit tief violetter Farbe.

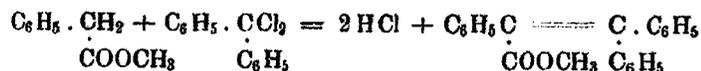
Die Verseifung desselben bietet die grössten Schwierigkeiten. Ich vermochte aus demselben direct nur Spuren der Säure zu erhalten. Dagegen verwandelt es sich bei 48 stündigem Kochen mit alkoholischem Kali, unter geringer Ammoniakentwicklung, in das Amid,  $(C_6H_5)_2C : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ , welches bei  $223^\circ$  schmilzt und dessen Analyse ergab:

Ber. für  $C_{21}H_{17}NO$ :

Procente: C 84.28, H 5.68.

Gef. » » 84.22, » 5.95.

Durch eine ähnliche Synthese lässt sich die Säure selbst erhalten, wenn man Phenylacrylsäureester mit Benzophenonchlorid im offenen Gefässe erhitzt:



Der erhaltene Ester wird durch alkoholisches Kali verseift. Die Säure muss durch Extraction mit kohlen-saurem Ammoniak von einem gleichzeitig entstehenden, in Soda leicht löslichen, braunen Harz getrennt werden. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bildet sie Nadeln vom Schmp.  $212-213^\circ$ . Ihre Analyse ergab:

Ber. für  $C_{21}H_{16}O_2$ :

Procente: C 84.00, H 5.33.

Gef. » » 84.12, » 5.58.

Dieselbe Säure entsteht glatt, wenn man das oben beschriebene Amid derselben nach Bouvault (Bull. Soc. chim. [3] 9, 368) mit Schwefelsäure und Natriumnitrit verseift.

Für die Säure ist oben die Constitution einer Triphenylacrylsäure angenommen. Es erscheint freilich auch denkbar, dass das Chlor des Benzophenonchlorids andere Wasserstoffatome des Phenylacrylsäureesters oder Benzylcyanids angreift, doch erscheint eine solche Annahme nach allen Analogien im hohen Maasse unwahrscheinlich.

Ich beabsichtige, die Methode zur Gewinnung der Säure noch zu verbessern, um die Ausbeute an dieser interessanten Substanz zu steigern und denke dann Näheres über die Reaction mitzutheilen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

371. A. Shukoff: Ueber die Ursache der Farbenercheinungen, welche 1, 3, 5 - Dinitrobenzoëssäure mit Alkalien giebt.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> hat Hr. Prof. Victor Meyer beobachtet, dass die 1, 3, 5 - Dinitrobenzoëssäure mit Alkalien folgende Lösungen giebt:

1. mit 1 Aeq. Alkali oder weniger: farblos;
2. mit mehr verdünntem Alkali: gelbroth;
3. mit sehr viel concentrirtem Alkali: tief violet;
4. beim kurzem Stehenlassen dieser Lösung: wieder farblos;
5. beim andauernden Stehenlassen der letzteren Lösung: fuchsinroth.

Auf seine Veranlassung habe ich die Ursache dieser Färbungen näher untersucht.

Das Erhalten des Ausgangsmaterials, der 1, 3, 5 - Dinitrobenzoëssäure in grösserer Menge, mit guter Ausbeute, verlangt einige Vorsicht. Ich bereitete die Säure direct aus Benzoëssäure unter Modification einer von Hübner (Ann. d. Chem. 222, 72) stammenden Vorschrift, wodurch ich eine bei weitem glattere Gewinnung und bessere Ausbeute erzielte: 50 g Benzoëssäure werden in 500 g concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst; nach dem Erkalten fügt man, unter Kühlung, in kleinen Portionen  $\frac{1}{3}$  des Volumens der Schwefelsäure rauchender Salpetersäure zu; das Reactionsgemisch wird 8—10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann 1—2 Stunden auf dem Sandbade, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, und in 4—5 L Eiswasser gegossen. Gewöhnlich zeigt die so gewonnene Säure schon ohne weitere Reinigung einen Schmelzpunkt über 200°; sollte aber der Schmelzpunkt niedriger liegen, so kocht man sie mit einer geringen Menge Wasser, wobei die Mononitrobenzoëssäure resp. die unveränderte Benzoëssäure in Lösung gehen, saugt die heisse Lösung ab und erhält so 40—50 g reiner Dinitrobenzoëssäure.

Wie oben erwähnt, giebt die Säure mit Alkalien 5 verschiedene Lösungen. Die ersten 4 dieser Lösungen geben beim Ansäuern die unveränderte Säure und sind also wohl als neutrale und basische Salze aufzufassen, von welchen die letzteren entstehen, indem die Wasserstoffatome des Benzolkerns ersetzt werden. Auch die rasche Entfärbung der violetten Lösung kann nur auf der Zersetzung eines derartigen basischen Salzes beruhen, nicht aber auf einer tiefer greifenden Zersetzung, da sonst nicht die unveränderte Säure beim Ansäuern entstehen könnte. Dagegen giebt die 5te beständige, rothe Lösung beim Ansäuern 2 neue Säuren, welche ich einer Untersuchung unterzogen habe.

<sup>1)</sup> Diese Berichte, 27, 3858.

Es gelang mir, beide Säuren zu trennen, sie zu analysiren und zu zeigen, dass die eine sich in Alkali farblos, die andere fuchsinroth auflöst. Nur die letztere ist also die Ursache der von Victor Meyer beobachteten fuchsinrothen Farbe der Lösung, welche das Ende der Reaction bezeichnet.

Zur Darstellung dieser Säuren verfuhr ich folgendermaassen:

In 1.5—2 L wässriger Natronlauge, 1:3, wird unter Umrühren eine Auflösung von 10 g Dinitrobenzoesäure in 250 ccm Wasser und wenig Natron eingegossen. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht stehen gelassen, wobei es sich intensiv roth färbt und eine gallertartige Consistenz annimmt.

Dieses Reaktionsgemisch wird unter Kühlung mit Salzsäure neutralisirt, der dabei sich bildende Niederschlag (I) abfiltrirt, die braungefärbte Lösung ausgeäthert und der Aether verdampft, wobei eine harzartige Masse (II) zurückbleibt. Die so gewonnenen Körper wurden folgendermaassen weiter verarbeitet.

Der Niederschlag (I) wurde in Soda gelöst, von der in so grossen Mengen Natronlauge ziemlich reichlich vorhandenen Kieselsäure abfiltrirt und durch Ansäuern wieder ausgefällt; dann wurde er in Alkohol gelöst, filtrirt, durch Wasser ausgefällt und mit kaltem Aether gründlich ausgewaschen.

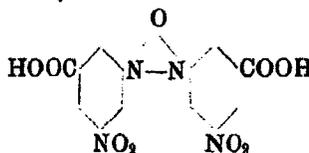
Auf diese Weise erhält man ein fast weisses, bezw. schwach bräunliches, amorphes Pulver, das über 200° schmilzt, sich aber schon vor dem Schmelzpunkte zersetzt; es ist fast unlöslich in kaltem und heissem Wasser, kaltem Aether, Benzol, dagegen sehr leicht in Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_8N_4O_8$ .

Procents: N 14.89, C 44.68, H 2.13.

Gef. » » 15.05, » 44.55, » 2.16.

was auf eine Dinitroazoxybenzoesäure stimmt.



Ein Versuch, diese Säure mit Zinn und Salzsäure zu reduciren, gelang nicht. Die Säure bleibt vielmehr unverändert. Eine ähnliche Beobachtung ist vor vielen Jahren von Michler<sup>1)</sup> gemacht worden, welcher zeigte, dass eine nitrirte Diazoxybenzoesäure durch Zinn und Salzsäure nicht angegriffen wird.

Beim Auflösen in Natron giebt die Säure eine leicht braun gefärbte Lösung, aber schon beim geringen Ueberschuss von Natron fällt das Natriumsalz in gallertartigen Flocken aus; das erklärt das

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 175, 160.

Braunwerden und die Dickflüssigkeit des Reaktionsgemisches beim Uebergang der 4ten in die 5te Färbung; dagegen muss die fuchsinrothe Färbung von der anderen, wasserlöslichen Substanz herrühren.

Zur Gewinnung dieser Substanz wurde das nach dem Verdampfen des Aethers erhaltene Harz (II) mit heissem Benzol mehrmals extrahirt; nach dem Erkalten der Benzollösung scheidet sich ein gelblich gefärbter, amorpher, flockiger Niederschlag aus.

Die Gewinnung dieses Körpers in einer zur Analyse ausreichenden Menge bietet ziemlich grosse Schwierigkeiten. Die Ausbeuten sind sehr gering und oft, besonders beim Arbeiten mit grösseren Mengen (8—10 L Natroulauge) scheint er überhaupt nur in minimalen Mengen zu entstehen. Das Gelingen der Reaction ist, wie es scheint, vom grossen Ueberschuss starker Lauge und von der Reinheit der angewandten Dinitrobenzoesäure abhängig.

Zur Entfernung von Spuren des ersten Körpers wurde die auf obige Weise erhaltene Säure mit kaltem Wasser digerirt, vom Niederschlage abfiltrirt und die wässrige Lösung mit Aether ausgezogen; sollte nach dem Verdampfen des Aethers der Rückstand durch harzartige Producte etwas dunkel gefärbt sein, so wird er in heissem Benzol gelöst und durch Erkalten ausgeschieden.

So erhält man ein hellgelb gefärbtes, amorphes Pulver, das schon unter 200° schmilzt, aber, wie auch der erste Körper, wegen eintretender Zersetzung keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt; es ist leicht in kaltem und heissem Wasser löslich, ebenso in Aether, Alkohol und kochendem Benzol.

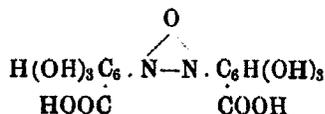
Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}N_2O_{11}$ .

Procents: N 7.58, C 43.98, H 2.62.

Gef. » » 7.52, » 43.86, » 3.09.

was auf einen Körper von der Formel der Azoxygallussäure stimmt. Die Stellung der Substituenten ist aber nicht bekannt und die Bezeichnung »Gallussäure« soll hierüber nichts aussagen.



Die Auflösungen dieser Säure in fixen Alkalien und in Barytwasser sind intensiv fuchsinroth gefärbt.

Die Analyse des dunkelbraunen, amorphen Silbersalzes ergab,

Analyse: Ber. Procents: Silber 35.7.

Gef. » » 34.3.

was bei der kleinen Menge der angewandten Substanz (0.0954 g) und bei der Schwierigkeit, das amorphe Salz auszuwaschen, nicht zu ungenau erscheint.

Die Dinitrobenzoesäure giebt also mit Alkalien vier verschiedene — neutrale und basische Salzlösungen —, welche sämmtlich von ihr selbst deriviren und welche farblos, orange, tiefviolet und wieder farblos sind; ausserdem liefert sie durch weiter gehende Zersetzung unter Abspaltung von Nitrogruppen und Reduction zweier derselben zur Azoxygruppe Säuren, deren Analyse auf die Formeln von Azoxydinitrobenzoesäure und Azoxy-trihydroxybenzoesäure stimmt. Diese Namen drücken übrigens nur das Ergebniss der Analyse aus, während die Constitution nicht direct bestimmt werden konnte.

Die Bildung der letzteren, hoch hydroxylierten Säure ist leicht zu erklären. Wie sonst bei der Reduction der Nitrokörper zu Azokörpern mittels alkoholischem Alkali der anwesende Alkohol oxydirt wird (zu Essigsäure und Oxalsäure), so wird hier bei Abwesenheit von Alkohol, in der alkalischen Lösung ein Theil der angewandten Substanz selbst oxydirt. Dies ist ohne Zweifel die Ursache des Entstehens der hoch hydroxylierten Azoxybenzoesäure<sup>1)</sup>.

Nachdem die vorliegende Arbeit bereits beendet war, erschien die Abhandlung von Lobry de Bruyn, (Rec. trav. chim. Pays Bas 14, 89 ff), auf deren interessanten Inhalt ich mich begnüge, hier kurz hinzuweisen. Die Existenz der von V. Meyer angenommenen Salze von hoch nitrirten Benzolderivaten, wie z. B. Trinitrobenzol, ist von L. de Bruyn nun — durch Isolirung derselben — mit Sicherheit nachgewiesen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Die Zusammensetzung der »Azoxygallussäure« weicht nur wenig ab von derjenigen der 1.3.5-Nitro-Oxybenzoesäure, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Azoxygallussäure	Nitrooxybenzoesäure
C 43.98	C 45.95
H 2.62	H 2.73
N 7.58	N 7.64

Dass indessen die letztere nicht vorliegt, wie man nach den Arbeiten von L. de Bruyn vermuthen könnte, beweisen die Eigenschaften beider Säuren, welche folgende sind: Die Azoxygallussäure ist ein gelber amorpher Körper, leicht in kaltem Wasser löslich; die alkalischen Lösungen sind fuchsinroth gefärbt. Die 1.3.5-Nitroxybenzoesäure ist ein gut krystallisirter, weisser Körper, Schmp. 167°, schwer in kaltem Wasser löslich; die alkoholischen Salze sind hellgelb gefärbt (Griess Ber. 20, 407).

372. K. Keiser: Ueber Orthosubstitutionsproducte in der Thiophenreihe.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Bei den Versuchen über Constitutionsbestimmungen in der Thiophenreihe, die J. Markusson auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer ausführte,<sup>1)</sup> kam derselbe zu folgendem Ergebnisse:

»Es ist nicht möglich, in der Thiophenreihe einen negativen Substituenten in Orthostellung zu einer Carbonyl- oder Carboxylgruppe zu bringen.«

Als ein besonders überraschendes Beispiel führte er an, dass die Verbindung



(Benzyläthylthiophen) beim Behandeln mit Brom unter Abspaltung beider Gruppen Tetrabromthiophen lieferte.

Da dieses Gesetz, falls ganz bestätigt, einen neuen Unterschied zwischen den Thiophen- und Benzolderivaten aufdeckte, veranlasste mich Hr. Prof. V. Meyer, weitere Beobachtungen in dieser Richtung anzustellen. Als Ausgangsproduct diente mir ein 20 pCt. Thioxen enthaltendes Theerxylol, das wir durch die Güte des Hrn. Dr. C. Weyl in Mannheim erhalten hatten, dessen Thioxen nach den bisherigen Erfahrungen mit einem von Paal<sup>2)</sup> synthetisch dargestellten Thioxen von der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \quad \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \cdot \text{CH}_3$  identisch zu sein schien.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen veranlassen mich, den oben genannten Satz in folgender Weise zu modificiren:

Die von Markusson aufgestellte Regel hat Gültigkeit, wenn die negative Orthosubstitution eines carbonylsubstituirtten Körpers nur durch Einführung zweier negativer Gruppen zu erreichen ist; dagegen kann man, falls die Einführung eines negativen Restes genügt, in Orthostellung zu einer Carbonyl- oder Carboxylgruppe negative Reste einführen.

Um über die Constitution des Theerthioxens, das sich wahrscheinlich analog dem Xylol in mehreren Isomeren im Theer findet, Klarheit zu schaffen, sind von Hrn. M. Kitt Versuche angestellt. Die Einzelheiten meiner Versuche mögen kurz folgen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2457.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 2252.

### Einwirkung von Acetylchlorid auf Dibromthioxen:

Nachdem ich aus dem Rohöl das Thioxen in Form seines Dibromderivates nach den Angaben von Messinger<sup>1)</sup> abgeschieden hatte, versuchte ich, aus demselben durch Einwirkung von Acetylchlorid Monobromacetylthioxen herzustellen. Dies geschah nach dem Verfahren von Gattermann-Römer<sup>2)</sup> in folgender Weise:

Das Dibromid wurde mit der nöthigen Menge Chloracetyl in dem zweifachen Volumen Ligroin gelöst und das Aluminiumchlorid in Portionen eingetragen. Das in heftiger Reaction sich dunkel färbende Gemisch wurde eine Stunde sich selbst überlassen, dann die farblose Ligroinschicht abgegossen und die gebildete Aluminiumdoppelverbindung mit Eiswasser zersetzt. Dabei schied sich ein Oel ab, das alsbald erstarrte und nach dem Abpressen auf Thon durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in Form weisser Blättchen vom Schmelzpunkt 77° erhalten wurde. Die Analyse ergab:

Ber. für  $C_4(OH_2)_2SBr(COCH_3)$

Procente: Br 34.33, S 13.73.

Gef. » » 36.6, » 14.54.

Hieraus ging hervor, dass sich der gesuchte Körper nicht gebildet hatte, sondern Spaltung eingetreten war, und zwar derart, dass ein Bromatom und eine Methylgruppe eliminirt wurden und sich ein



Körper bildete von der Formel:  $CH_3C \begin{array}{c} \diagdown \quad / \\ \text{---} \\ S \end{array} CCOCH_3$ , ein Mono-

bromacetylthiotolen; denn auf diesen stimmte die Analyse:

Procente: Br 36.5, S 14.6.

Gef. » » 36.6, » 14.54.

So hatte sich denn hier anscheinend das oben erwähnte Gesetz bestätigt, und kann man annehmen, dass das Brom und die Acetylgruppe sich im Augenblick ihres Austausches möglichst weit von einander zu entfernen suchen und dadurch jene unerwartete Reaction herbeiführen.

Ich beschloss nun, vom Thioxen selbst auszugehen und stellte mir dasselbe nach der Messinger'schen Methode aus Jodthioxen her. Aus demselben machte ich zunächst Acetylthioxen und versuchte, das noch freie Wasserstoffatom durch Brom zu ersetzen.

### Bromiren des Acetylthioxens.

Beim Bromiren dieses, wie auch der späterhin noch untersuchten Körper wurde in folgender Weise verfahren:

Die berechnete Menge Brom wurde in Wasser gelöst, das Wasser gekühlt und in kleinen Mengen zu dem in Schwefelkohlenstoff ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 563.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 639.

lösten, ebenfalls gekühlten Keton gegossen. Nach einiger Zeit schied sich unter dem entfärbten Wasser ein fester Körper ab, der nach dem Abpressen auf Thon aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Er schied sich dabei in glänzenden Flitterchen ab, die bei 78° schmolzen. Die Analyse ergab, dass ein monobromirtes Acetylthioxen vorlag.

Analyse: Ber. Procente: Br 34.33, S 13.73.  
Gef. » » 34.5, » 13.73.

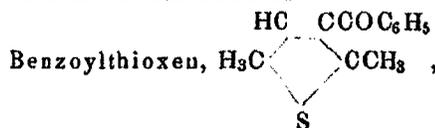
#### Versuch, das Brom abzuspalten.

Um zu sehen, ob das Brom in den Kern getreten war, und nicht etwa in eine Methylgruppe, wurde eine gewogene Menge des Körpers mit Natriumäthylat zwei Stunden erhitzt, dann der Alkohol verdampft und Wasser hinzugefügt, wobei sich alle organische Substanz zusammenballte und durch Filtriren entfernt wurde. Die klare mit Salpetersäure angesäuerte Lösung gab mit Silbernitrat keinen Niederschlag von Bromsilber, ein Beweis für die erfolgte Kernsubstitution.

#### Einwirkung von Bromwasser auf Acetothienon.

Im Anschluss an die gelungene Bromirung des Acetylthioxens wurde versucht, auf diese bequeme Art Monobromacetothienon zu erhalten, was man bisher nur auf umständlicherem Wege aus Dibromthiophen erhalten hatte<sup>1)</sup>. Es resultirte ein in hübschen Nadeln krystallisirender Körper, der sich durch seinen starken Geruch sowie seinen Schmelzpunkt als mit dem früher erhaltenen identisch erwies.

Zu einem weiteren Versuch diente das



welches nach den bei der Darstellung von Benzoylthiophen von Markussen gemachten Angaben<sup>2)</sup> aus Benzoylchlorid und Thioxen hergestellt wurde. Man erhielt ein hellgelbes Oel, das, von Benzoesäure und harzigen Substanzen befreit, erstarrte und abgepresst werden konnte, wobei ein weisser Körper zurückblieb. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bekam man prachtvolle zollgrosse weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 56° lag.

Analyse: Ber. Procente: S 14.81.  
Gef. » » 14.85.

#### Monobrombenzoylthioxen.

Das Benzoylthioxen wurde ebenfalls in der oben beschriebenen Weise bromirt. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 639.

<sup>2)</sup> Dissertation Heidelberg 1894.

blieb ein krystallinischer Körper, in Alkali und Soda völlig unlöslich, der aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirte. Die Analyse ergab den gewünschten Körper. Schmelzpunkt 78°.

Analyse: Ber. Procente: Br 27.12, S 10.84.  
Gef. » » 27.02, » 10.76.

#### Oxim des Monobrombenzoylthioxens.

Mit Hilfe dieses Bromketons glaubte ich noch eine Bestätigung der Constitution meines Thioxens dadurch erhalten zu können, dass ich dasselbe in sein Oxim umwandelte, aus dem ich dann, falls das von V. Meyer und Cathcart für die in Orthostellung negativ substituirtten Oxime der Benzolreihe bewiesene Gesetz der Indoxazenspaltung auch bei den Thiophenen gilt, unter Bromwasserstoffabspaltung ein Indoxazen hätte erhalten müssen. Das Keton wurde zu diesem Zweck mit salpetersaurem Hydroxylamin und reinem Aetznatron vier Stunden erhitzt. Eine Bromwasserstoffabspaltung trat nicht ein, vielmehr bildete sich ein in farblosen Blättchen krystallisirender Körper, der sich durch seine Alkalilöslichkeit und die Analyse als ein Oxim erwies.

Analyse: Ber. Procente: Br 25.80, N 4.51.  
Gef. » » 26.06, » 4.77.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### 373. Moritz Kitt: Ueber Thioxen.

(Eingeg. am 17. Juli.)

Auf Grund der bisher vorliegenden Erfahrungen hielt man das Thioxen aus Theer für identisch mit jenem Thioxen, welches Paal<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Acetylaceton erhielt; als Beweis hierfür galt die Thatsache, dass beide Thioxene ein Dibromsubstitutionsproduct von nahezu demselben Schmelzpunkt liefern (Dibromthioxen aus Theerthioxen 46°, aus Paal'schem Thioxen 47 bis 50°) und dass aus beiden bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine Thiophendicarbonsäure entsteht, welche beim Erhitzen im Capillarröhrchen ohne zu schmelzen sublimirt. Auch in ihren physikalischen Eigenschaften zeigen beide Thioxene keine scharfen Unterschiede. Diese Thatsachen scheinen jedoch nicht geeignet, die Identität beider Thioxene befriedigend darzuthun.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer habe ich eine vergleichende Untersuchung ausgeführt, nachdem es gelungen war, beide

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2255.

Thioxene in genügender Menge rein zu beschaffen. Es war zu erwarten, dass im Falle einer Verschiedenheit beider Körper diese in den Derivaten derselben zum Ausdruck gelangen würde; dies wurde nun in der That bei einigen Derivaten mit Bestimmtheit nachgewiesen. Obwohl in ihren übrigen Eigenschaften ziemlich übereinstimmend, zeigen sie doch scharfe Unterschiede in den Schmelzpunkten und der Krystallform, welche an folgenden Derivaten constatirt werden konnten:

Dimethylthienylphenylketon,  $C_4SH(CH_3)_2CO \cdot C_6H_5$ .

Monobromdimethylthienylphenylketon,  $C_4SHBr(CH_3)_2CO \cdot C_6H_5$ .

Oxim des Monobromdimethylthienylphenylketons,

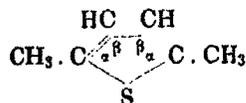
$C_4SBr(CH_3)_2C(NOHC_6H_5)$ .

Thioxenmonocarbonsäureamid,  $C_4SH(CH_3)_2CO \cdot NH_2$ .

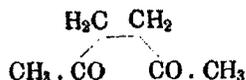
Thioxenmonocarbonsäure,  $C_4SH(CH_3)_2COOH$ .

Die ersteren drei Körper wurden aus Theerthioxen kürzlich im hiesigen Laboratorium durch K. Keiser dargestellt, die beiden letzteren sind zuerst von N. Zelinsky <sup>1)</sup> ebenfalls aus Theerthioxen erhalten worden.

Die entsprechenden Derivate aus synthetischem Thioxen waren noch nicht dargestellt worden und sind im Folgenden ihre Darstellung und Eigenschaften sowie die Unterschiede gegenüber den Derivaten des Theerthioxens gegeben unter Zugrundelegung des Symbols

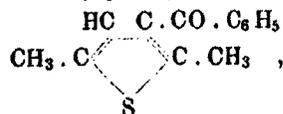


für das Paal'sche Thioxen, welche Constitution aus der Synthese aus Acetylaceton



mit Sicherheit hervorgeht und wonach das synthetische Thioxen als  $\alpha\alpha$ -Dimethylthiophen oder  $p$ -Thioxen aufzufassen ist.

$\alpha\alpha$ -Dimethylthienylphenylketon (Benzoyl- $p$ -thioxen),



entsteht aus  $p$ -Thioxen und Benzoylchlorid. Es wurden 4 g Thioxen in der dreifachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 8 g Benzoylchlorid versetzt und diese Lösung zu 4 g Aluminiumchlorid, welches in der dreifachen Menge Schwefelkohlenstoff suspendirt war, unter Umschütteln

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 244, 30.

zutropfen gelassen. Das auf Eis gegossene Reactionsproduct wurde einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen und das Keton dem Destillat durch Schütteln mit Aether entzogen. Zur Entfernung der Benzoesäure wurde die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt. Der beim Verdampfen des Aethers bleibende Rückstand wurde in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung durch Thierkohle entfärbt und der Krystallisation überlassen. Das Keton schied sich hierbei in derben glänzenden Krystallen ab.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{19}OS$ .

Procente: S 14.89.

Gef. » » 15.05.

Hr. J. Locke, welcher die Krystalle untersuchte, theilte hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem rhombisch.

a : b : c = 0.8392 : 1 : 0.58243.

Beobachtete Formen: (110)  $\infty$  P (101)  $P^{\infty}$  (010)  $\infty$   $P^{\infty}$ .

Berechnet

110 :  $\bar{1}10$  =  $99^{\circ} 59' 30''$  —

110 :  $\bar{1}\bar{1}0$  =  $80^{\circ} 0' 30''$  —

110 : 101 =  $64^{\circ} 20'$   $64^{\circ} 17'$

101 :  $\bar{1}01$  =  $69^{\circ} 31' 20''$  —

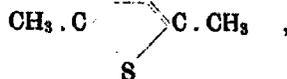
bis 5 mm lange, diamantglänzende, gelbliche, fast farblose Krystalle, welche stets nach der c-Achse gestreckt sind. Die optischen Eigenschaften entsprechen der rhombischen Symmetrie.

Das Keton schmilzt bei  $44-45^{\circ}$ . K. Keiser erhielt das entsprechende Keton aus Theerthioxen in zolllangen, seidenglänzenden Nadeln. Eine Probe des Keiser'schen Präparates zeigte am selben Thermometer einen Schmelzpunkt von  $50-51^{\circ}$ .

#### Monobrom- $\alpha\alpha$ -dimethylthienylphenylketon

(Monobrombenzoyl-*p*-thioxen),

Br . C . C . CO .  $C_6H_5$



entsteht aus dem eben beschriebenen Keton durch Einwirkung der für ein Monobromsubstitutionsproduct berechneten Menge Brom unter Bedingungen, auf welche weiter unten zurückzukommen sein wird. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadelchen vom Schmelzpunkte  $85^{\circ}$ .

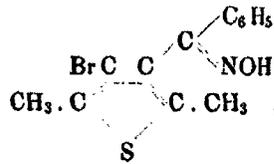
Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{11}BrOS$ .

Procente: Br 27.12, S 10.84.

Gef. » » 28.15, » 11.35.

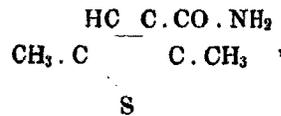
Das entsprechende Derivat aus Theerthioxen zeigt nach K. Keiser den Schmelzpunkt 77°.

Oxim des Monobrombenzoyl-*p*-thioxens,



wurde gewonnen durch Erhitzen von 0.7 g des Ketons mit 0.5 g salzsaurem Hydroxylamin und wenig Alkohol im zugeschmolzenen Rohre durch 8 Stunden auf 120—130°. Nach beendeter Reaction wurde die alkoholische Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei sich ein braunes Oel abschied, welches unter Wasser erstarrte. Aus Alkohol krystallisirt das Oxim in feinen gelblichen Nadelchen vom Schmelzpunkt 176—177°.

*p*-Thioxenmonocarbonsäureamid,



entsteht nach der Gattermann'schen Synthese aus *p*-Thioxen und Harnstoffchlorid, man verfährt hierbei zweckmässig in der Art, dass man das Thioxen mit dem gleichen Gewicht Harnstoffchlorid und der fünfzehnfachen Menge Schwefelkohlenstoff in einen Kolben bringt und nach und nach Aluminiumchlorid einträgt. Zur Anwendung kamen 4 g Thioxen, 4 g Harnstoffchlorid, 60 g Schwefelkohlenstoff, 5 g Aluminiumchlorid.

Die Reaction vollzieht sich binnen 24 Stunden bei Zimmertemperatur in befriedigender Weise. Nach dem Abgiessen des Schwefelkohlenstoffs wurde das Reactionsproduct durch Eiswasser zersetzt und wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die wässrige Lösung des Säureamids konnte nach halbstündigem Kochen mit Thierkohle mit Aether ausgeschüttelt werden und lieferte beim Verdampfen des Aethers das Säureamid in weissen glänzenden Schüppchen, welche aus Benzol umkrystallisirt bei 133—134° schmolzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_9\text{SNO}$ .

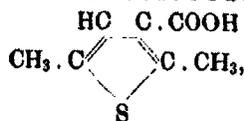
Procente: S 20.64.

Gef. » » 21.03.

Ein Präparat, welches unter den gleichen Bedingungen und gleichzeitig aus Theerthioxen dargestellt wurde, zeigte an demselben Thermometer einen Schmelzpunkt von 119—120°. N. Zelinsky giebt den Schmelzpunkt zu 115—116° an.

Das Säureamid aus Theerthioxen zeigt ferner einen Unterschied gegenüber dem Amid aus synthetischem Thioxen, insofern es in Benzol leichter löslich ist als Letzteres.

*p*-Thioxenmonocarbonsäure,



entsteht aus dem Säureamid durch Verseifen desselben mit concentrirtem alkoholischem Kali.

Es wurden 0.6 g Säureamid mit 50 ccm alkoholischem Kali 3 Tage unter Rückfluss gekocht, die Lösung nach Entfernung des Alkohols in Wasser gegossen und, um noch unzersetztes Säureamid zu entfernen, mit Aether ausgeschüttelt, hierauf angesäuert und nochmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb ein gelblicher Rückstand, welcher aus heissem Wasser krystallisirt die gesuchte Säure in farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 117–118° lieferte.

Es wurden auf diese Weise aus 0.6 g Säureamid 0.36 g Säure gewonnen, deren Analyse ergab:

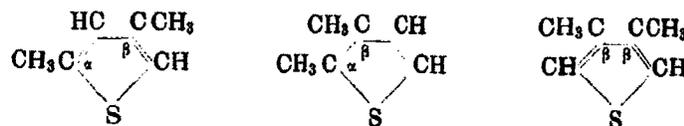
Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_8\text{SO}_2$ .

Procente: S 20.51.

Gef. " " 20.60.

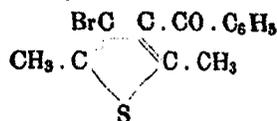
N. Zelinsky<sup>1)</sup> beschreibt die entsprechende Säure aus Theerthioxen als farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 171–172°. Bei einer Wiederholung seines Versuches fand ich den Schmelzpunkt 163–164°.

Es ist dadurch die Verschiedenheit beider Thioxene mit voller Sicherheit nachgewiesen. Welche der Constitutionen



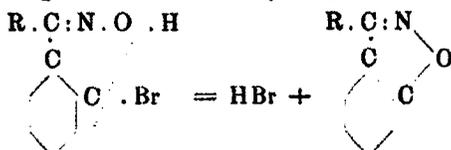
dem Theerthioxen zukommt, oder ob dasselbe überhaupt kein einheitlicher Körper ist, sondern ein Gemenge verschiedener Thioxene, analog dem Theerthiotolen, kann auf Grund vorliegender Versuche noch nicht entschieden werden.

Wie oben erwähnt, konnte durch Einwirkung von Brom auf Benzoyl-*p*-Thioxen der Körper



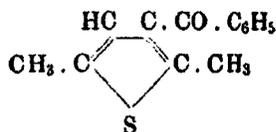
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 244, 30.

erhalten werden. Dies entspricht durchaus nicht den Erfahrungen J. Marcusson's<sup>1)</sup>, wonach am Thiophenkern ein Bromatom neben der Carbonylgruppe in Ortho-Stellung nicht bestehen kann, sondern durch das Brom die Seitenketten am Thiophenring abgespalten werden, unter Bildung von Di- bzw. Tetra-Bromthiophen. Allein Marcusson arbeitete einerseits mit einem Ueberschuss an Brom; bei der bekannten leichten Substituierbarkeit des Thiophens durch Brom kann es daher nicht überraschen, wenn schliesslich ein Tetrabromthiophen resultirte; andererseits war die Arbeit Marcusson's zu dem Zwecke unternommen, die von V. Meyer und W. R. Cathcart<sup>2)</sup> an orthosubstituirten Ketoximen aufgefundene Indoxazenspaltung



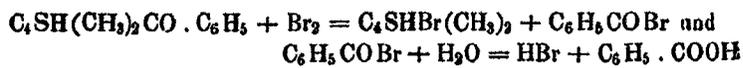
in der Thiophenreihe durchzuführen. Die Thatsache, dass eine derartige Spaltung nicht beobachtet werden konnte, führte Marcusson zu dem Schlusse, dass negative Radicale, wie Halogene oder die Nitrogruppe überhaupt nicht in *o*-Stellung zur Carbonylgruppe stehen können, während umgekehrt derartige Derivate wohl bestehen können, ohne die Indoxazenspaltung geben zu müssen.

Gelingt es, in dem Keton



den letzten Wasserstoff des Thiophenkernes durch Brom zu ersetzen, so muss das eintretende Brom sich in *o*-Stellung zur Carbonylgruppe befinden. Dies ist in der That der Fall.

1 g des Ketons wurde in der zehnfachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst und mit der einem Monosubstitutionsproduct entsprechenden Menge Brom versetzt. Das Brom kam hierbei als Bromwasser zur Anwendung und wurde in kleinen Parthien unter Umschütteln zu der Schwefelkohlenstofflösung zufließen lassen, so zwar dass nie ein Ueberschuss an Brom vorhanden sein konnte. Würde das Brom nicht in *o*-Stellung zur Carbonylgruppe treten können, so müsste die Gruppe  $\text{CO. C}_6\text{H}_5$  abgespalten werden und nach der Reaction:

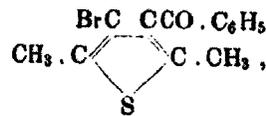


Benzoëssäure entstehen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2457.

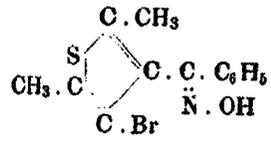
<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1498.

Nach beendeter Einwirkung wurde daher die Flüssigkeit mit Natronlauge ausgeschüttelt und die alkalische Lösung auf Benzoesäure geprüft, es konnte keine Benzoesäure nachgewiesen werden, es resultirt bei diesem Versuche vielmehr der schon eingangs beschriebene Körper

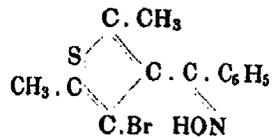


dessen Oxim beim Kochen mit concentrirter Kalilauge keine Indoxazenspaltung zeigte, sondern unverändert blieb.

Der Grund hierfür liegt vielleicht darin, dass das Oxim hier in der Form:

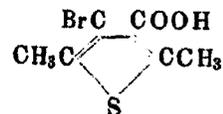


vorliegt, welche nicht wie die stereoisomere Form



zur Indoxazenebildung befähigt ist. Ein derartiger Einfluss des Halogenatoms auf die räumliche Lage der Gruppe NOH ist von A. W. Smith<sup>1)</sup> nachgewiesen worden und ist nach den Untersuchungen von A. Hantzsch und H. Goldschmidt und E. Zanoli<sup>2)</sup> die  $\alpha$ -Configuration nur ausnahmsweise in der Thiophenreihe die begünstigte. Schliesslich sei erwähnt, dass bei Einwirkung überschüssigen Broms auf das Benzoyl-*p*-thiofen lebhaft Bromwasserstoffentwicklung eintrat und, wie zu erwarten war, im Reactionsproducte Benzoesäure nachgewiesen werden konnte, in Form eines weissen sublimirbaren, in Alkalien löslichen Rückstandes.

Um mit voller Sicherheit zu zeigen, dass im Thiophen Brom und Carbonyl sehr wohl neben einander stehen können, habe ich die Säure



dargestellt.

Die oben beschriebene *p*-Thiofenmonocarbonsäure vom Schmelzpunkte 117–118° wurde mit Wasser zu einem Brei angerührt und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 4025.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 31; 25, 2573.

mit Bromwasser bromirt und das Product aus Benzol umkrystallisirt. Es entsteht eine wohlkrystallisirte Säure vom Schmelzpunkt 188—189°.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7SBrO_2$ .

Procente: Br 34.04, S 13.61.

Gef. » » 33.39, » 13.90.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

374. M. Heilbronner: Ueber Jodoniumbasen aus *o*-Jodtoluol.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Im Anschlusse an die Arbeiten von Victor Meyer und Hartmann<sup>1)</sup> über Jodoniumbasen, welche aus Jodbenzol erhalten werden, haben J. Mc. Crae<sup>2)</sup> und Wilkinson<sup>3)</sup> im hiesigen Laboratorium die entsprechenden Verbindungen aus *p*-Jodtoluol und *p*-Chlorbenzol bereitet. Ich habe es übernommen, solche Verbindungen aus *o*-Jodtoluol darzustellen. Dieselben entsprechen in Bezug auf Bildungsweise, Eigenschaften und Zersetzungen in jeder Hinsicht den Körpern der Phenylreihe. Ich lasse hier einen Auszug der Versuche folgen.

I. Die Base  $\begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \\ J \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \end{matrix} > J \cdot OH$  ist nur in wässriger Lösung bekannt.

Das Jodid ist ein gelber, unlöslicher Körper, welcher keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt und unter Zersetzung schmilzt.

Analyse: Ber. für  $(CH_3 \cdot C_6H_4)(CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot J)J \cdot J$ .

Procente: J 67.79.

Gef. » » 67.64.

Das Bromid bildet ein in heissem Wasser schwer lösliches Pulver vom Schmelzpunkte 162° C.

Analyse: Ber. f.  $(CH_3 \cdot C_6H_4)(CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot J)J \cdot Br$ .

g Halogensilber: 0.1968.

Gef. » » 0.1885.

Das Chlorid ist in heissem Wasser etwas löslich und scheidet sich darin als weisses Pulver aus. Es schmilzt bei 162.5° C.

Analyse: Ber. f.  $(CH_3 \cdot C_6H_4)(CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot J)J \cdot Cl$ .

g Halogensilber: 0.2353.

Gef. » » 0.2119.

Das Pyrochromat bildet ein gelbes Pulver, das bei 152° C. schmilzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 426, 502 u. 1592.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 97.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 99.

Analyse<sup>1)</sup>: Ber. f.  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{J})\text{J}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Procente: Cr 9.65.

Gef. » » 9.41.

Das Quecksilberdoppelsalz des Chlorhydrates der Base ist sehr schwer löslich in heissem Wasser oder Alkohol, wobei es in geringer Menge als weisses Pulver ausfällt, das bei  $137^\circ \text{C}$ . unter Zersetzung schmilzt.

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

Procente: Hg 27.01.

Gef. » » 26.48.

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

Das Jodid der Base bildet einen weissen, sich am Lichte gelb färbenden Niederschlag; aus viel heissem Wasser krystallisirt, bildet es weisse Krystallnadelchen, die bei  $152^\circ \text{C}$ . schmelzen.

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

Procente: J 58.18.

Gef. » » 58.32.

Das Bromid der Base krystallisirt in schönen, weissen, stark lichtbrechenden Nadeln aus Wasser, welche bei  $178^\circ \text{C}$  schmelzen.

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

Procente: Br 20.59.

Gef. » » 20.43.

Das Chlorid bildet einen weissen krystallinischen Niederschlag, der aus Wasser in Nadeln krystallisirt. Er schmilzt bei  $179^\circ \text{C}$ .

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

Procente: Cl 10.03.

Gef. » » 9.60.

Das Pyrochromat bildet einen gelben Niederschlag, der in Wasser löslich ist und daraus in gelben Nadeln krystallisirt, die beim Erhitzen verpuffen und am Lichte sich etwas zersetzen.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3)\text{J}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Procente: Cr 12.54.

Gef. » » 12.33.

Das Perjodid zersetzt sich sowohl in Wasser, wie in Alkohol, und konnte deshalb nicht rein erhalten werden. Es schmilzt bei  $155^\circ \text{C}$ .

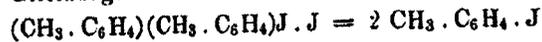
Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J} \cdot \text{J} + \text{J}_2$ .

Procente: J 73.56.

Gef. » » 70.71.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1786.

Das Jodid zerfällt bei der trockenen Destillation in *o*-Jodtoluol nach der Gleichung:



und dieses Jodtoluol wurde durch Verwandlung in nitrites Jodtoluol als solches nachgewiesen.

#### Doppelsalze

werden in derselben Weise, wie in der Phenylreihe erhalten.

Das Quecksilberdoppelchlorid fällt als weisser amorpher Niederschlag aus, der aus heissem Wasser in glänzenden, weissen Blättchen krystallisirt. Er schmilzt bei 133—144° C.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J} \cdot \text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$ .  
 Procente: Hg 32.52.  
 Gef. » » 32.85.

Das Platinchloriddoppelsalz bildet einen fleischfarbigen, flockigen Niederschlag, der in sehr viel heissem Wasser löslich ist und daraus in gelben irisirenden Nadelchen ausfällt. Es schmilzt bei 169° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{J} \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$ .  
 Procente: Pt 18.98.  
 Gef. » » 19.30.

Das Goldchloriddoppelsalz fällt in gelben Massen aus, die aus viel heissem Wasser in goldgelben Nadelchen krystallisiren. Sie schmelzen bei 108° C.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J} \cdot \text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$ .  
 Procente: Au 30.40.  
 Gef. » » 30.27.

Die hier beschriebene Base tritt auch in geringer Menge bei der Darstellung von Jodosotoluol und Jodotoluol auf.

Das Verhalten dieser Base gegen gelbes Schwefelammonium zeigt die merkwürdige, in der Phenylreihe beschriebene Erscheinung<sup>1)</sup> in genau der gleichen Weise, sodass es genügt, hier auf das z. Z. Mitgetheilte zu verweisen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1596.

375. Franz Feist und Hans Belart: Beiträge zur Kenntniss des Diacetylacetons <sup>1)</sup>.

(Eingeg. am 2. Juli)

Das Studium der sogenannten 1-3-Diketone, mit der Gruppe  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot$ , ist in den letzten Jahren eifrig gepflegt worden. Die an erster Stelle zu erwähnenden Versuche von Claisen <sup>2)</sup>, bezüglich v. Pechmann <sup>3)</sup>, haben ergeben, dass in einer Anzahl von Umsetzungen jene Verbindungen nicht als echte Diketone, resp. Ketonaldehyde, sondern in ihrer tautomeren Hydroxylform  $\text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO}$ , resp.  $\text{CHOH} : \text{CH} \cdot \text{CO}$ , reagiren. Claisen besonders zeigte, dass die Neigung zur Umlagerung in die Hydroxylform um so mehr hervortritt, je negativer die mit dem (mittleren) Kohlenstoffatom verbundenen Acylreste sind, entsprechend folgender Reihe:



deren letztes Glied (die Formylketone) überhaupt nur in der umgelagerten Form (als Oxymethylenverbindungen) bekannt ist.

Ferner ergab sich, dass mit fortschreitender Häufung von Acylresten an einem Methankohlenstoff die gleiche Tendenz gefördert wird.

Während also die Salze des Acetylacetons (Diacetylmethans) gegenüber Benzoylchlorid im Sinne des Typus I reagiren, verhält sich das benzoylirte Product (Benzoyldiacetylmethan) beim gleichen Prozesse, dem Schema II:



gemäss, als Diketonalkohol. Ein gleiches Verhalten wird wohl auch vom bisher unbekanntem Triacetylmethan zu erwarten sein.

Es ist nun von Interesse, die jenen — wenn der Ausdruck erlaubt ist — »tertiären«  $\beta$ -Triketonen:  $\text{CH}(\text{COR})_3$  isomeren normalen  $\beta$ -Triketone:  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ , auf ihr Verhalten zu untersuchen. Sie müssen eine Mittelstellung zwischen den  $\beta$ -Diketonen und jenen tertiären Triketonen einnehmen, indem zwar nur zwei Acylreste an den Methankohlenstoff herangetreten sind, der eine derselben  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$  aber negativer als der einfache Rest  $\text{CO} \cdot \text{R}$  ist und daher die Bildung der Hydroxylform gegenüber den Diketonen stärker begünstigen wird. Es fragt sich also: Reagiren

<sup>1)</sup> Kurzer Auszug aus H. Belart's Inaug.-Diss., Zürich 1895.

<sup>2)</sup> Claisen, diese Berichte 25, 1763; Ann. d. Chem. 277, 162; 281, 306; Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu München XX, 445.

<sup>3)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 25, 1040.

diese Verbindungen als echte Triketone oder als Diketonalkohole, oder gar als Dioxyketone?

Als Repräsentant dieser sogenannten 1-3-5-Triketone wurde das Diacetylaceton:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  zur Untersuchung benutzt, welches Feist <sup>1)</sup> aus  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethylpyron durch Umwandlung in dessen gelbes Xanthobaryumsalz und Zersetzen desselben mit Salzsäure zuerst dargestellt hatte.

Diese Verbindung war schon mehrfach, besonders in letzter Zeit, Gegenstand physikalischer Untersuchung, in der speciellen Absicht, die Bindungsverhältnisse der drei Sauerstoffatome zu ergründen.

W. H. Perkin <sup>2)</sup> fand, dass die magnetische Rotation sowie die Refractions- und Dispersionsconstanten bei steigender Versuchstemperatur sämmtlich sinken. Aus der Grösse der gefundenen Zahlen ist der Schluss zu ziehen, dass bei niedriger Temperatur das Diacetylaceton sich wie ein Trienol verhält und dass es bei höherer Temperatur mehr und mehr sich ketonisirt. Dieser Ansicht schliesst sich Brühl <sup>3)</sup> an. Auwers <sup>4)</sup> andererseits hat bei kryoskopischen Versuchen mit Benzollösungen des Diacetylacetons von sehr verschiedener Concentration (0.59–6.39) stets normales Moleculargewicht gefunden, was nach anderen analogen Beobachtungen nicht der Fall wäre, wenn »Enolisation« des Triketons zu Hydroxylformen stattgefunden hätte.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche ergaben nun, dass diese Verbindung bei ihren einfachen Umsetzungen als Diketonalkohol reagirt und demgemäss als Heptadienonol zu bezeichnen wäre. Nur bei Condensation mehrerer Moleküle Diacetylaceton untereinander und bei der Rückverwandlung des Diacetylacetons in's Dimethylpyron durch Abgabe von einem Molekül Wasser muss intermediär die Existenz der Dioxyketonform angenommen werden.

Die Untersuchungen mussten naturgemäss zerfallen in solche zur Constatirung von Carbonylgruppen und in solche zur Ermittlung von Hydroxylgruppen, zumal nach deren Zahl. Als recht erschwerende Momente stellten sich diesen Versuchen drei Eigenschaften des Diacetylacetons in den Weg: einmal die bereits oben erwähnte, leichte Anhydrisirung zu dem wenig reactionsfähigen Dimethylpyron <sup>5)</sup>, wodurch häufig ein grosser Theil des Triketons der gewünschten Umsetzung entzogen und dadurch die Ausbeute stark herabgedrückt wird. Sodann ist es die Fähigkeit des Diacetylacetons, complicirte Condensationsproducte für sich oder mit anderen Molekülen zu bilden,

<sup>1)</sup> Feist, Ann. d. Chem. 257, 267, 276.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. 1892, 825, 858.    <sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 50, 193.

<sup>4)</sup> Journ. für phys. Chem. 15, 40, 47.

<sup>5)</sup> Vergl. Victor Meyer und Jacobson, Lehrbuch I, S. 858.

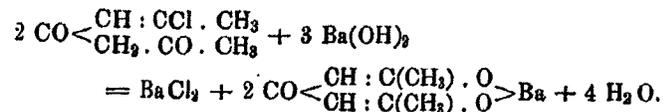
die häufig zu anderen und für die gewünschten Schlussfolgerungen nicht geeigneten Verbindungen führt<sup>1)</sup>.

Neben der Neigung zum Wasserverlust und zur Condensation ist der verhältnissmässig leichte Zerfall des Triketons in Aceton und Essigsäure bei Reactionen in alkalischen Lösungen ein Grund zur Herabsetzung an Ausbeute anderer erwünschter Producte.

#### Experimenteller Theil.

Das als Ausgangsmaterial benutzte Diacetylaceton wurde auf eine, gegenüber der von Fr. Feist zuerst angewandten, sehr vereinfachte Art gewonnen. Es ist nämlich unnöthig, vom fertigen Dimethylpyron auszugehen, dessen Gewinnung aus Dehydracetsäure mittels Jodwasserstoff im geschlossenen Rohr mit Umständen verknüpft ist.

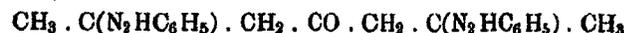
Wie Collie<sup>2)</sup> gefunden hat, verwandelt sich Dehydracetsäure beim Kochen mit Salzsäure unter Kohlensäureverlust in ein Hydrochlorid,  $C_7H_9O_3Cl + 3H_2O$ , das beim Eindampfen der salzsauren Lösung in glasglänzenden Krystallmassen zurückbleibt. Dies möglichst von Salzsäure befreite Product kann nun direct durch Kochen mit concentrirtem Barytwasser in das unlösliche Xanthobaryumsalz des Dimethylpyrons übergeführt werden:



In Form dieses feinpulverigen Baryumsalzes  $C_7H_9O_3Ba$  bewahrt man das Diacetylaceton am besten auf und stellt daraus — falls nicht das Salz als solches zur Anwendung gelangen kann —, je nach Bedarf das freie Triketon durch Uebergiessen mit kalter, mässig concentrirter Salzsäure dar, wobei sich ein Theil desselben sogleich fest ausscheidet, der Rest der Lösung durch Aether entzogen wird.

#### a) Reactionen auf Carbonylgruppen.

Feist<sup>3)</sup> hatte bereits durch Einwirkung essigsauren Phenylhydrazins auf das Triketon ein Diphenylhydrazon dargestellt und ihm die symmetrische Formel



zugeschrieben.

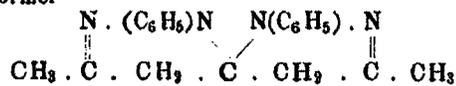
Dieselbe Verbindung entsteht aus der  $\alpha$ -Dimethylpyron- $\beta$ -Carbonsäure<sup>3)</sup> bei der Behandlung mit essigsaurem Phenylhydrazin neben dem einfachen Phenylhydrazinsalz der Säure und einer weissen, nicht

<sup>1)</sup> Vergl. Collie, Journ. für chem. Soc. 1893, 122, 329.

<sup>2)</sup> Journ. f. chem. Soc. 1891 I, 617; s. a. Feist, diese Berichte 25, 1067.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 257, 278, 292.

explosiven und gleichfalls alkalionlöslichen Verbindung, die ein Anhydrid des Dihydrasons darstellt, und welcher von Feist <sup>1)</sup> die Constitutionsformel



beigelegt worden ist.

Es gelang nun, die beiden analogen Verbindungen des Triketons mit Hydroxylamin zu bereiten.

#### Diacetylacetondioxim.

Nachdem vergeblich versucht worden war, der Reihe nach 3, 2 und 1 Molekül Hydroxylamin als Chlorhydrat oder als freie Base unter den verschiedensten Bedingungen mit dem Triketon umzusetzen, wurden schliesslich bei directer Anwendung des gelben Baryumsalzes bessere Resultate erzielt.

Wird das Baryumsalz in wässriger Suspension, mit einer entsprechenden Menge Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, einige Zeit sich selbst überlassen, so schwindet die gelbe Farbe des Baryumsalzes allmählich. Mit Aether lässt sich dann ein gelber Syrup ausziehen, in dem Stickstoff nachweisbar war. Aus seiner (absoluten) Aetherlösung fällt trockenes Salzsäuregas ein weisses Chlorhydrat aus, das bei 110° Spuren von Zersetzung zeigt und bei 132° auf einmal schmilzt. Eine vorläufige Salzsäurebestimmung durch Titration mit Soda ergab 17.16 pCt. Salzsäure (berechnet 18.80 pCt.).

In dem Syrup selbst zeigten sich nach wochenlangem Verharren über Schwefelsäure im Vacuum und wiederholtem Umrühren mit dem Glasstab kleine Nadelchen, die sich in der Winterkälte mehrten. Das abgepresste, mit Aether und Ligroin gewaschene, weisse Product schmolz constant bei 68.5°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}(\text{NOH})_2$ .

Procente: C 48.83, H 6.99, N 16.28.

Gef. » » 48.69, 48.65, » 7.17, 6.89, » 16.20.

Das Dioxim ist leicht löslich in Wasser, dagegen nur sehr schwer in Aether. Es reducirt Fehling'sche Lösung schnell und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Die Darstellungsmethode wurde in der Weise verbessert, dass das Diacetylacetonbaryum und festes pulveriges salzsaures Hydroxylamin in Aethersuspension unter öfterem Schütteln längere Zeit mit einander in Berührung gelassen wurden. Der von dem unlöslichen Salzgemisch abgesaugte Aether hinterlässt dann öliges Oxim, aus dem mit der Zeit das feste Product erhältlich ist. Aus der rückständigen Salzmasse zieht absoluter Alkohol ein weisses, vollkommen

<sup>1)</sup> Feist, Ann. d. Chem. 257, 292.

verbrennliches Salz aus, das nach dem Reinigen bei 132° schmelzende Nadeln bildet und sich als Chlorhydrat des Dioxims zu erkennen gab. Wird die alkoholische, concentrirte Lösung mit kaustischem Natron versetzt, so fällt eine orangegelbe Verbindung heraus.

Es ist das Anhydrid des Diacetylacetondioxims,  $C_7H_{10}N_2O_2$ .

Um dasselbe in grösseren Mengen darzustellen, wird Diacetylacetonbaryum und Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Suspension vier Tage stehen gelassen, dann der abfiltrirte Alkohol völlig eingedampft, das rückständige Oel in Salzsäure aufgenommen und mit Natronlauge gefällt. Weder die Salzsäure noch die Natronlauge dürfen zu concentrirt sein, sonst verharzt die Masse leicht.

Der gelbe Körper ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt daraus in gelben Nadelchen. In Alkohol und Aether ist er ziemlich schwer löslich; von verdünnter Salzsäure wird er gelöst und ist daraus durch Alkali wieder fällbar. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung. Gegen kochende Barytlösung ist die Verbindung beständig, ebenso beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 200°. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schmilzt der Körper bei 242,5° scharf unter explosionsartiger Zersetzung und ähnelt darin dem Diacetylacetondiphenylhydrazon.

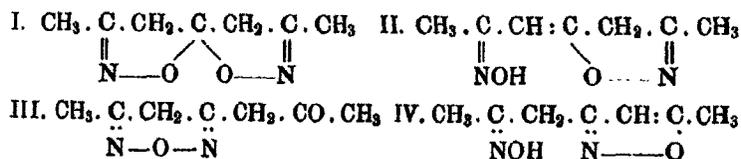
Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}N_2O_2$ .

Procente: C 54.54, H 6.49, N 18.18.

Gef. » » 54.55, » 6.66, » 17.82, 18.43.

Das Anhydrid kann auch durch Erhitzen des festen Dioxims auf 120—125° bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhalten werden. Das abgespaltene Wasser condensirt sich in Tropfen an den kälteren Wandstellen des Reagenaglases. (Es reagirt neutral.) Der Schmelzrückstand wird dann öfters aus Wasser umkrystallisirt.

Für das Anhydrid bleibt die Wahl zwischen den Formeln



Die Unlöslichkeit der Verbindung in Alkali schliesst nun die Constitutionsformeln II und IV mit freien Oximidgruppen aus, und von den übrigen entspricht die erste weit besser dem explosiven Charakter der Verbindung und wird auch der Analogie in Bildung und Verhalten dieses Anhydrids mit dem Hydrazon gerechter. Schliesslich hat die Formel I noch den Vorzug der Symmetrie für sich.

Durch das Dioxim und das Dihydrizon sind also bisher zwei Carbonylsauerstoffatome im Diacetylaceton nachgewiesen; noch bleibt die Frage offen, ob das dritte Sauerstoffatom einer Hydroxylgruppe angehört oder einer Ketongruppe, deren Wirkungsfähigkeit aus irgendwelchen Gründen (dynamischen?) latent bleibt.

Es wurde deshalb nicht unterlassen, zu prüfen, ob sich aus dem zu diesem Zwecke nach Feist<sup>1)</sup> bereiteten Diacetylaceton-Diphenylhydrazon mittels Hydroxylamin ein Dihydrizon-Oxim gewinnen liesse, indessen ohne Resultat; ebensowenig gelang es, mit Acetylchlorid ein Acetylderivat des Oxims zu erhalten.

#### Verhalten des Triketons gegen Blausäure.

Die Erwartung, durch Anlagerung von drei oder zwei Molekülen Cyanwasserstoff an das Triketon und Verseifung des respectiven Cyanhydrins zu einer dreibasischen bezüglich zweibasischen Oxyssäure oder inneren Anhydriden derselben — die sich ja auf mannigfachste Weise bilden konnten — zu gelangen, wurde nicht erfüllt. Die Blausäure scheint lediglich condensirend zu wirken. Die erzielten Producte waren nur in geringen Mengen erhältlich und luden nicht zu weiterem Studium ein.

Als in eine Lösung von Diacetylaceton in Essigäther unter Zusatz weniger Tropfen Ammoniak Cyanwasserstoffgas eingeleitet wurde, schied sich nach und nach eine braune, amorphe, feste Substanz ab, die sich nach dem Trocknen leicht pulvern liess. Sie ist in Aether, Chloroform und Ligroin nicht, in Alkohol, Aceton und warmem Essigäther dagegen löslich. Aus der alkoholischen Lösung — die mit Eisenchlorid keine Farbenreaction giebt — wird die Verbindung von Aether in weisslichen Flocken gefällt, die auf der Thonplatte aber alsbald verharzen. Ebenso zersetzt sich die Verbindung beim Versuch, sie aus Wasser umzukrystallisiren, bei etwa 60°.

Es wurde deshalb, um einen Anhalt zu haben, das amorphe, sicherlich noch nicht einheitliche Product vacuumtrocken probeweise analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{23}N_5O_9$ .

Procente: C 44.75, H 5.36, N 16.81.

Gef. » » 44.68, » 5.87, » 16.00, 16.35.

Bei längerem Kochen mit Wasser am Rückflusskühler spaltet die Verbindung Essigsäure ab, beim Verseifen in alkoholischer Lösung im Rohr mit Natriumäthylat wird Ammoniak und Blausäure neben andern, nicht isolirbaren sauren Spaltungsproducten gebildet.

Anmerkung: Im Folgenden übergehe ich die vielfachen Versuche, Blausäure zu addiren, die gar nicht zu stickstoffhaltigen Körpern führten.

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

## b) Reactionen auf Hydroxylgruppen.

Die Studien Claisen's und Nef's haben gelehrt, dass 1.3-Diketone zweierlei Arten von Acylverbindungen zu liefern vermögen, solche, in welchen der Säurerest am Methylenkohlenstoff (C-Acylverbindungen), und solche, in welchen derselbe an Sauerstoff gebunden ist (O-Acylverbindungen). Diese beiden Esterreihen unterscheiden sich chemisch dadurch, dass die Verbindungen der ersten Kategorie in Soda löslich sind, also starken Säurecharakter besitzen, die andern dagegen nicht.

Das Diacetylaceton selbst ist bekanntlich in Soda löslich, was auf die Gruppierung zweier Methylengruppen zwischen drei Carbonylgruppen zurückzuführen ist.

Es wäre demnach nicht ausgeschlossen, Monoacylverbindungen zu erzielen, die, einerlei ob der eingeführte Säurerest an Kohlenstoff oder Sauerstoff gebunden wäre, in Soda löslich sein könnten. Es sind mir derartige Verbindungen indessen nicht in die Hände gelangt.

## Verhalten gegen Phosphorpentachlorid.

In der Absicht, die Sauerstoffatome des Diacetylacetons durch Chlor zu substituieren, um aus der Zahl der eingetretenen Atome Chlor auf Hydroxyl- oder Ketongruppen zu schliessen, wurde das »Triketon« mit Phosphorpentachlorid behandelt. Die beiden Agentien wirken äusserst heftig, sogar unter theilweiser Verkohlung, auf einander, so dass mit Phosphoroxychlorid verdünnt werden muss. Das erzielte Product — farblose Krystalle vom Schmp. 132° — enthält indessen kein Chlor und erwies sich identisch mit Dimethylpyron. Es sublimirt in den charakteristischen Nadelchen; der Dampf besitzt den kratzenden Geruch; beim Kochen mit concentrirter Barythydratlösung entsteht das gelbe Xanthobaryumsalz, kurz, es hatte statt Chlorirung einfach Wasserabspaltung stattgefunden.

## Acylierversuche.

**Acetylverbindung.** Durch Kochen des Diacetylacetons mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler wurde keine wesentliche Umsetzung erzielt.

Bei längerem Stehen des Triketons mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig bildet sich ein durch Wasser fällbares gelbes Product vom Schmelzpunkt 174°, das als Condensationsproduct des Diacetylacetons für sich anzusehen und aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit Collie's <sup>1)</sup> Dimethylacetodinaphtol, für welches er den Schmelzpunkt 180° angiebt, ist.

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

Durch Umsetzen des gelben Diacetylacetonbaryumsalzes mit etwas mehr als der 2 Molekülen entsprechenden Menge Acetylchlorid in der Kälte wurde endlich ein in weissen Blättchen krystallisirender, in Wasser ziemlich schwer löslicher Körper vom Schmelzpunkt  $44^{\circ}$  erhalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Analyse: Gef. Procente: C 57.87, 57.88, H 6.96, 7.14,

welche indessen nicht sicher entscheiden lassen, wie viel Acetylgruppen in das Triketon eingetreten sind, denn es berechnet sich für die

Monoacetylverbindung . . .	C	58.69 pCt.	H	6.52 pCt.
Diacetylverbindung . . .	»	58.40 »	»	6.19 »
Triacetylverbindung . . .	»	58.20 »	»	6.00 »
Unverändertes Triketon . . .	»	59.15 »	»	7.04 »

Mehr Aufschluss war von der Benzoylirung zu erwarten. Benzoylchlorid direct wirkt auf Diacetylaceton weder in der Kälte noch in der Wärme in den verschiedensten zur Anwendung gebrachten Lösungsmitteln ein. Ebenso versagte die Schotten-Baumann'sche Methode, wie auch die Claisen'sche den Dienst, bis schliesslich Natriumalkoholat, am besten in Benzollösung angewandt, Condensation herbeiführte. Ein Gemenge von einem Molekül Diacetylaceton, zwei Molekülen <sup>1)</sup> Benzoylchlorid und zwei Molekülen Natriumäthylat <sup>2)</sup> wurden 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, nach dem Erkalten die Lösung vom gebildeten, rein anorganischen Rückstand (NaCl) abgesaugt und von Benzol befreit. Der Rückstand, ein gelbes Oel, wurde in Aether aufgenommen und von ein wenig Benzoylchlorid durch Schütteln mit kleinen Mengen verdünnter Sodälösung befreit, von welcher sonst kein wesentliches Product aufgenommen wurde. Die abgetrennte Aetherlösung hinterliess beim Abdunsten gelbe Nadeln, welche nach der Reinigung bei  $55^{\circ}$  constant schmolzen.

Die Substanz ist löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien, unlöslich in Wasser, löslich in Alkali und langsam aber völlig löslich in Soda.

Analyse: Ber. für  $C_7H_5O_3(COC_6H_5)_2 = C_{21}H_{18}O_6$ .

Procente: C 72.00, H 5.14.

Gef. » » 71.40, 71.71, 71.6, » 5.32, 6.08, 6.14.

Es liegt also Dibenzoyldiacetylaceton vor, und zwar als C-Substitutionsproduct, da die Verbindung in Soda löslich ist. Demnach ist auch anzunehmen, dass die oben beschriebene Acetylverbindung das

<sup>1)</sup> Nach orientirenden Versuchen mit 3 Molekülen Benzoylchlorid, wobei unangegriffene Mengen desselben zurückblieben.

<sup>2)</sup> Das Natriumäthylat war nach Claisen's Vorschrift dargestellt und bei  $200^{\circ}$  im Wasserstoffstrom getrocknet.

Diacetylderivat des Diacetylacetons ist. Auffällig bleibt nur, dass bei beiden Diacylverbindungen der Wasserstoff stets gleichmässig zu hoch gefunden wurde.

Dass die Benzoylirung am Kohlenstoff stattgefunden hat, dafür spricht noch folgender Versuch:

Ehe es geglückt war, das Benzoylproduct in fester Form zu erhalten, wurde unter Anderem das rohe Reactionsproduct, nach der Trennung vom Kochsalz und dem Verjagen des Benzols, direct destillirt. Die beiden ersten aufgefangenen Fractionen (105—135° und 135—180°) blieben flüssig und enthielten hauptsächlich Essigsäure neben etwas Benzoësäureester und unverändertem Benzoylchlorid. Die nächsten Fractionen (180—230° und 230—270°) erstarrten, während bei höherer Temperatur nur braune Zersetzungsproducte übergingen.

Aus den festen Antheilen, welche in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Aether und Ligroin waren, liessen sich zwei Verbindungen isoliren und durch ihre Löslichkeit in Soda trennen.

Die lösliche Verbindung war Benzoylacetone, das durch Schmelzpunkt (60—61°), die Färbung mit Eisenchlorid — die von der des Diacetylacetons verschieden ist — durch Spaltung in Benzoësäure mittels Salzsäure und eine Moleculargewichtsbestimmung (in Aether) identificirt wurde.

Moleculargewicht: Gef. 142, Ber. 162.

Es verdankt seine Entstehung einer Spaltung zuvor gebildeten C-Dibenzoyldiacetylacetons in Benzoylacetone, Kohlensäure und Essigsäure.

Das zweite Product stellt weisse, in Wasser, Soda und Alkali unlösliche Nadelchen dar. Es ist löslich in concentrirter Schwefelsäure und wird von Wasser daraus unverändert gefällt. Die Analyse und Moleculargewichtsbestimmung (Siedemethode in Benzol) zeigen, dass ein Condensationsproduct zweier Moleküle Diacetylacetone, unter Abspaltung von drei Molekülen Wasser, vorliegt, also ein Isomeres der von Collie bereiteten Verbindung  $C_{14}H_{14}O_3$ , von deren weiterer Untersuchung abgesehen wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}O_3$ .

Procente: C 73.04, H 6.08.

Gef. » » 72.87, 72.68, 72.54, » 6.13, 6.47, 6.14.

Moleculargewicht: Ber. 230, Gef. (Mittel) 215.3.

Verhalten gegen Diazobenzolchlorid.

Die Untersuchungen von Japp und Klingemann<sup>1)</sup>, von Pechmann<sup>2)</sup> und von Bamberger und seinen Schülern<sup>3)</sup> über die Formazyl-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 247, 190.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3175.

<sup>3)</sup> Bamberger und Wulst, diese Berichte 24, 2793; Bamberger und Wheelwright, diese Berichte 25, 3201; Bamberger und Lorenzen, diese Berichte 25, 3539; Bamberger und de Gruyter, diese Berichte 26, 2783.

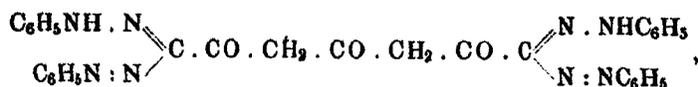
verbindungen,  $R \cdot C \begin{array}{l} \diagup N \cdot NHC_6H_5 \\ \diagdown N : N \cdot C_6H_5 \end{array}$ , haben gezeigt, dass dieselben entstehen können durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung:

1. Auf aliphatische Carbonylverbindungen mit saurer Methylengruppe  $X \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Y$ , indem sich zunächst unter Abspaltung eines Azyrestes (bezw. COOR) ein Hydrazon bildet, welches mit einem zweiten Molekül Diazochlorid sich in Salzsäure und die Formazyilverbindung,  $X \cdot CO \cdot C \begin{array}{l} \diagup N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown N : NC_6H_5 \end{array}$ , umsetzt.

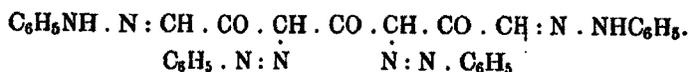
2. Auf einfache Ketone und Aldehyde, in welchen eine endständige Methylgruppe als Angriffspunkt für zwei Moleküle Diazochlorid dient. So entsteht aus Aceton dasselbe Formazylmethylketon, wie aus Acetessigester (sub 1).

Da nun Diacetylaceton sowohl saure Methylengruppen besitzt als auch ein substituirtes Aceton mit endständigen Methylgruppen darstellt, so war es nicht ohne Interesse, die Einwirkung von Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung auf dasselbe zu verfolgen.

Es ergab sich die merkwürdige Thatsache, dass die lange, sonst so leicht spaltbare Kohlenstoffkette des Triketons dabei unverändert erhalten bleibt; ferner, dass vier Moleküle Diazochlorid in ein Molekül Triketon substituierend eintreten. Das erzielte Product hat wohl die empirische Zusammensetzung  $C_{31}H_{26}N_8O_3$ , besitzt aber nicht die Eigenschaften der zu erwartenden Formazyilverbindung,



denn es liefert mit concentrirter Schwefelsäure nicht die für die Glieder jener Körperklasse äusserst charakteristische rothviolette Färbung. Es bleibt demnach nur die folgende Constitutionsformel für die Verbindung übrig:



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde die eiskalte wässrige Lösung von Diacetylaceton (ein Molekül) mit einer ebenfalls gut gekühlten Lösung von Diazobenzolchlorid (vier Moleküle) versetzt und die klare, gelbe Lösung in eisgekühlte Sodalösung eingegossen, wobei sich sofort ein reichlicher Niederschlag eines braunrothen Körpers abscheidet. Man saugt rasch ab, wäscht gut mit Wasser aus und krystallisirt rasch aus möglichst wenig siedendem Alkohol um, da sehr

leicht Verharzung eintritt. Die reine Verbindung bildet dunkelrothbraune Nadelchen vom Schmelzpunkt  $152^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{28}N_6O_3$ .

Procente: C 66.66, H 4.65, N 20.07.

Gef. » » 66.37, 66.50, » 5.34, 4.84, » 20.12.

Eine eigenthümliche Beobachtung wurde bei dem Versuch, Diacetylaceton mit Acetessigester vermittelt festem Natriumäthylat zu condensiren, gemacht. Kocht man die in Benzol gelöste, respective suspendirte Substanzmenge einige Stunden am Rückflusskühler, versetzt dann mit Wasser und zieht die alkalische Lösung mit Aether aus, so nimmt dieser ausser dem Benzol mit Leichtigkeit eine kleine Menge eines gelben neutralen Körpers (a) auf, der beim Verdunsten des Lösungsmittels in gelben Nadelchen zurückbleibt. Mit Ligroin gewaschen und getrocknet schmilzt die reine Substanz bei  $170^{\circ}$ . Sie ist unlöslich in Wasser sowie in Soda und Alkali, schwer löslich in Alkohol, aber leicht in Aether. Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $C_{13}H_{14}O_3$ .

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{14}O_3$ .

Procente: C 71.56, H 6.42.

Gef. » » 70.99, 71.61, » 6.00, 6.35.

In der alkalischen Flüssigkeit, aus welcher diese Verbindung extrahirt wurde, entstand gleichzeitig durch den Aetherzusatz eine gelbe Fällung (eines Natriumsalzes). Es wird nun, ohne erst abzufiltriren, mit Salzsäure angesäuert, wodurch eine gelbe Säure (b) gefällt wird. Man filtrirt sie ab und befreit sie durch Waschen mit kaltem Alkohol und Aether — worin sie so gut wie unlöslich ist — von geringen Harzmengen und krystallisirt aus siedendem absolutem Alkohol um, der sie ebenfalls ziemlich schwierig löst. Man erhält die Verbindung alsdann in glänzenden gelben Nadelchen vom Schmelzpunkt  $197^{\circ}$ . Eine beträchtliche Menge des angewandten Diacetylacetons konnte unverändert durch Aetherextraction des Filtrates der gelben Säure zurückerhalten werden. Spätere Versuche lehrten, dass dieselbe gelbe Säure, wenn auch in beträchtlich geringerer Menge, gebildet wird, wenn statt Acetessigester einfach Essigester angewandt wird.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}O_5$ .

Procente: C 64.12, H 5.34.

Gef. » » 64.24, 63.96, 63.50, » 5.28, 5.25, 5.14.

Demnach unterscheidet sich diese Verbindung (b) von der erst-erwähnten neutralen (a) durch einen Mehrgehalt von  $CO_2$ ; sie ist die Monocarbonsäure der ersteren, und dieser Auffassung entspricht auch ihr Verhalten. Sie löst sich in Soda und Alkali mit tiefgelber Farbe und ist durch Säure wieder fällbar. Dabei lässt sich eine interessante Erscheinung beobachten. Eine genau neutrale Lösung

der Säure in Natronlauge (nicht Soda) ist schön violetroth gefärbt, ein einziger Tropfen Alkaliüberschuss bewirkt Umschlag der Farbe in gelb; ein Tropfen Säure zerstört ebenfalls das Violet und die Flüssigkeit trübt sich durch Ausscheidung der freien Säure.

Aus der neutralen Natriumsalzlösung fällt Baryumchlorid einen schwer löslichen weissen Niederschlag; Silbernitrat bewirkt ebenfalls eine weisse flockige Fällung, die in der Hitze reducirt wird.

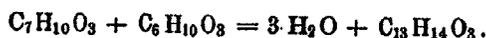
Die Erklärung der Bildung der Verbindungen  $C_{14}H_{14}O_5$  und  $C_{13}H_{14}O_3$  blieb lange räthselhaft. Schliesslich ergab sich, dass der Process analog dem der Bildung der sogen. Resacetsäure<sup>1)</sup>  $C_{13}H_{14}O_3$  aufzufassen sein wird.

Die einbasische Resacetsäure entsteht in Form ihres Natrium-salzes beim Kochen von Acetessigester mit Natriumäthylat, ein Vorgang, der durch die Gleichung Isbert's



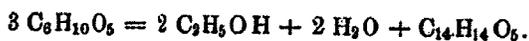
wohl nur höchst mangelhaft charakterisirt wird.

Wohl lässt sich die neutrale Verbindung  $C_{13}H_{14}O_3$  als einfaches Condensationsproduct von je einem Molekül Diacetylaceton und Acetessigester unter Abspaltung von 3 Mol. Wasser betrachten.



Für die um  $CO_2$  reichere Säure aber — die doch höchst wahrscheinlich in genetischem Zusammenhang mit jener ersteren Verbindung steht — lässt sich keine Formel eines Condensationsproductes von Triketon und Acetessigester mit solch relativ geringem Wasserstoffgehalt ableiten.

Die Verbindung  $C_{14}H_{14}O_5$  unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung von derjenigen der Resacetsäure durch einen Mindergehalt von  $C_4H_8$ , d. h. zwei Aethylgruppen. Man kann sich die Entstehung des Körpers demnach so vorstellen, dass aus Acetessigester (oder Essigester) Wasser und Alkohol abgespalten wird, im Sinne der Gleichung:

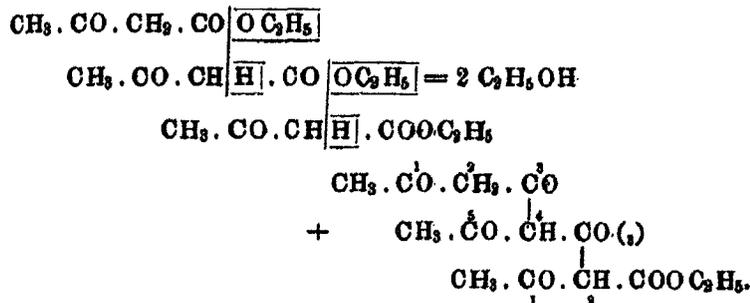


Neben  $C_{14}H_{14}O_5$  entsteht dann in geringerer Menge durch Kohlensäureabspaltung die Verbindung  $C_{13}H_{14}O_3$ .

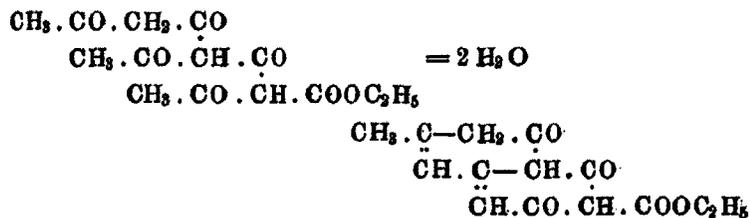
Dieser Condensation entsprechend, können verschiedene Constitutionsformeln für  $C_{14}H_{14}O_5$  aufgestellt werden, unter welchen die Wahl durch ferneres Studium getroffen werden muss. Unter Vorbehalt möchte ich deshalb die folgende Erklärung der Reaction, die mir den grössten Grad von Wahrscheinlichkeit zu haben scheint, anführen.

<sup>1)</sup> Isbert, Ann. d. Chem. 284, 168.

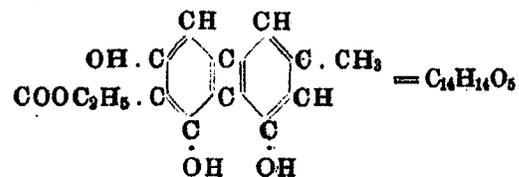
Es würden sich aus 3 Mol. Acetessigester zunächst 2 Mol. Alkohol in folgender Weise abspalten:



Es entsteht auf diese Weise ein doppeltes 1.5-Diketon. Nun hat Knoevenagel gezeigt, dass 1.5-Diketone mit endständigen Methylgruppen sehr leicht Wasser abspalten unter Mitwirkung einer Methylgruppe und Schliessung eines Sechsrings. Aus jenem Zwischenproduct würde diese Wasserabspaltung zweimal erfolgen unter Bildung eines Naphtalinderivates:



oder anders geschrieben:



und durch Verseifung und Aethylirung einer Hydroxylgruppe schliesslich  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$ .

Zürich, Chem.-analyt. Labor. des Polytechnicums.

## 376. S. Gabriel und Franz Müller: Ueber Phtalazin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Im Anschluss an eine Arbeit, die der Eine von uns gemeinschaftlich mit G. Pinkus vor einiger Zeit veröffentlicht hat <sup>1)</sup>, haben wir die Untersuchung des Phtalazins aufgenommen. Die Ergebnisse derselben sind im Folgenden zusammengestellt.

## Darstellung des Phtalazins.

Die Bereitung des bisher als Ausgangsmaterial dienenden  $\omega_2$ -Tetrachlor-*o*-xylols,  $C_6H_4(CHCl_2)_2$ , ist ziemlich umständlich und zeitraubend, sobald es sich um die Beschaffung etwas grösserer Mengen Material handelt; das Chlor darf nur sehr langsam durch das heisse *o*-Xylol strömen, weil sonst erhebliche Mengen des chlorirten oder auch nicht chlorirten Kohlenwasserstoffs von der Salzsäure mitgeführt werden, sodass alsdann die Gewichtszunahme den Maassstab für den Verlauf der Chlorirung nicht mehr abgeben kann. Ueberdies ist die Reinigung des Tetrachlorxylols in Folge seines niedrigen Schmelzpunkts besonders während der Sommermonate mit so grossen Verlusten verknüpft, dass niemals mehr als 50 pCt. der theoretischen Menge erhalten wurden, auch wenn die berechnete Menge Chlor aufgenommen war. Wir haben daher die bisher unbekannt Tetrabromverbindung herzustellen versucht.

 $\omega_2$ -Tetrabrom-*o*-xylol,  $Br_2CH.C_6H_4.CHBr_2$ .

In 20 g *o*-Xylol, die sich in einem Fractionirkolben befinden, dessen seitliches Ansatzrohr verlängert und nach oben gebogen ist, sodass es als Rückflusskühler dient, wird bei 140° die berechnete Menge Brom (4 Moleküle) sehr langsam eingetröpft. Es empfiehlt sich, den Tropftrichter in den Hals des Kolbens einschleifen zu lassen, um einen Verschluss von Kork oder Gummi zu vermeiden, welche durch Brom und Bromwasserstoff stark angegriffen werden und eine Verschmierung des Reactionsproductes herbeiführen würden. Die Masse wird, nachdem alles Brom eingetropt ist, in eine Schale gegossen, worin sie sofort krystallinisch erstarrt. (73 g). Nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und Abpressen auf Thon wurden 60 pCt. der theoretischen Ausbeute an Tetrabromid gewonnen. In den Mutterlaugen ist u. A. ein stechend riechendes, die Augen heftig angreifendes öliges Nebenproduct enthalten.

Das Bromid schmilzt bei 115—117°. Es ist in Chloroform leicht, in Aether und Essigäther weniger leicht, in Alkohol ziemlich schwer

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2210.

und in Ligroin und heissem Wasser nicht löslich. Zur Analyse wurde der Körper mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_6Br_4$ .

Procente: C 22.8, H 1.4, Br 75.3.

Gef. » » 22.7, » 1.9, » 76.8.

#### Ueberführung des Bromids in Phtalazin.

Man kocht 10 g  $\omega_2$ -Tetrabrom-*o*-xylol 6—8 Stunden mit 1 L Wasser unter Rückfluss; die von einer kleinen Menge unveränderter Substanz abgegossene Lösung wird mit Alkali neutralisirt und mit 1 Mol. Hydrazinsulfat und 2 Mol. Kaliumhydrat (pro 1 Mol.  $C_8H_6Br_4$ ) vermischt. Dann dampft man die schwach saure Flüssigkeit bis zur beginnenden Krystallisation ein, übersättigt sie stark mit Alkali, schüttelt sie 3—4 Mal mit Benzol aus und entzieht den Benzolanszügen die Base durch Schütteln mit Salzsäure. Die saure Lösung wird auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, wobei 3.5 g salzsaures Phtalazin zurückbleiben. Diese Menge entspricht einer Ausbeute von 88.7 pCt. der Theorie, während aus 10 g Tetrachlorxylol 4.4 g, d. h. nur 64.5 pCt. der berechneten Ausbeute erhalten worden sind. (Vergl. l. c.)

In der Absicht, die Phtalazindarstellung zu beschleunigen, d. h. den lang dauernden Auflösungsprocess des Tetrabromids zu umgehen, haben wir Letzteres in alkoholischer Lösung mit freiem Hydrazin im Rohr 2 Stunden lang auf  $100^\circ$  erhitzt. Hierbei entstand zwar ebenfalls Phtalazin, doch war seine Reinigung von Nebenproducten mit Schwierigkeiten und Verlusten verknüpft. Auch der Versuch, die Auflösung des Tetrabromids in siedendem Wasser durch Zusatz von Soda abzukürzen, blieb erfolglos.

#### Phtalazinjodmethylat.

Phtalazin wirkt auf Jodmethyl schon in der Kälte sehr heftig ein. Zur Darstellung des Jodmethylats empfiehlt es sich daher, die Base zunächst in der 4 fachen Menge Methylalkohol zu lösen, einen Ueberschuss von Jodmethyl zuzugeben und das Ganze 12 Stunden im Kölbchen stehen zu lassen. Im Verlaufe dieser Zeit scheidet sich das Methylat in schönen, gelben Krystallen aus, welche man abfiltrirt und mit Holzgeist auswäscht. Aus den Mutterlaugen krystallisiren beim Stehen noch weitere Mengen des Körpers aus. Im Ganzen wurden 85 pCt. der Theorie erhalten. Die Substanz schmilzt bei  $235-240^\circ$ ; sie ist in heissem Wasser leicht, in Chloroform und Benzol schwerer, in Aether und Ligroin nicht löslich. Aus Methylalkohol krystallisirt sie in büschelförmig angeordneten, spitzen, gelben Nadeln.

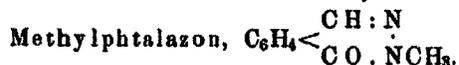
Analyse: Ber. für  $C_8H_6N_2, CH_3J$ .

Procente: J 46.7.

Gef. » » 46.50.

## Zerlegung des Jodmethylats mit Silberoxyd.

3 g Jodmethylat wurden in wässriger Lösung mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem, feuchten Silberoxyd digerirt und schliesslich 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Aethert man die filtrirte Lösung aus, so verbleibt nach dem Verdunsten des Aethers ein in langen Prismen krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 112—114° zurück. (1 g). Er wird auch beim Eindunsten der wässrigen Lösung im Vacuum erhalten. Durch die Analyse erwies sich die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz identisch mit dem von Gabriel und Neumann<sup>1)</sup> auf anderem Wege erhaltenen



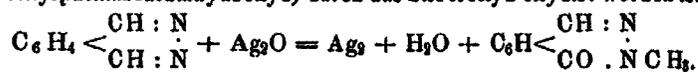
Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 67.5, H 5.0, N 17.5.

Gef. » » 67.3, 67.1, » 5.2, 5.1, » 17.3.

Der Körper ist in heissem Wasser, Aether und Essigäther leicht, in Ligroin und Alkalien nicht löslich.

Die Entstehung des Methylphtalazons erklärt sich leicht durch die Annahme, dass die in erster Linie gebildete Ammoniumbase (Methylphtalazoniumhydroxyd) durch das Silberoxyd oxydirt worden ist:



CH<sub>3</sub> OH

In der That war eine Reduction des Silberoxyds nachzuweisen: die Wandung des Reaktionskölbchens hatten sich mit einem Silber Spiegel überzogen.

Um eine solche Oxydation zu vermeiden, prüften wir die

## Zerlegung des Jodmethylates mit Kalilauge.

Setzt man zu der wässrigen Lösung des Jodmethylats die äquimoleculare Menge Kali hinzu und erwärmt ganz wenig, so trübt sich die Lösung unter Abscheidung eines stark nach Chinolinbasen riechenden Oeles. Dasselbe ist leicht mit Wasserdampf flüchtig, besitzt basische Eigenschaften und verwandelt sich sehr schnell an der Luft in Methylphtalazon. Um diese Oxydation zu verhüten, wurde die Base im Wasserstoffstrom mit Wasserdampf übergetrieben und dem mit festem Kali versetzten Destillat durch Aether entzogen. Das beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel ging aber selbst beim Aufbewahren im luftverdünnten Raum ebenfalls sehr bald in Methylphtalazon über.

Durch Eindampfen des mit Salzsäure versetzten wässrigen Destillats wurde ein salzsaures Salz mehr oder minder gefärbt erhalten, das sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 521.

aber beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder sonstigen Lösungsmitteln zum grössten Theil zersetzt. Schliesslich konnte es auf folgendem Wege in einem für die Analyse geeigneten Zustand erhalten werden.

8 g Methyljodidphtalazin werden in ungefähr 50 ccm Wasser gelöst, mit der entsprechenden Kalimenge versetzt und im Wasserstoffstrom mit Wasserdampf langsam destillirt, bis das Destillat weder mit Pikrinsäurelösung eine Fällung, noch bei Zusatz von festem Kali eine Trübung zeigt. Das Destillat wird nun sehr stark alkalisch gemacht, zweimal ausgeäthert und in die ätherische Lösung sofort unter starker Kühlung getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Dabei fällt in weissen Nadeln ein Chlorhydrat aus, welches man an der Saugpumpe schnell mit absolutem Aether auswäscht und im Exsiccator über Natronkalk bis zur Gewichtsconstanz trocknet. Die Ausbeute betrug ungefähr 2.5 g, d. h. 45 pCt. der Theorie.

Die ganze Operation muss möglichst schnell durchgeführt werden, weil sich das Salz sonst gelb färbt.

Eine Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}N_3Cl$ .

Procente: C 59.2, H 6.0, N 15.7, Cl 19.5.

Gef. " » 59.4, » 6.3, » 15.4, » 19.9.

Danach liegt also das salzsaure Salz des

Dihydrumethylphtalazins,  $C_6H_4 \begin{matrix} CH : N \\ \diagdown \\ CH_2 \cdot N \cdot CH_3 \end{matrix}$

vor. Die aus dem Salz durch Kali abgeschiedene Base bildet ein Oel, besitzt schwach basische Eigenschaften, ist in Alkohol, Aether und anderen Lösungsmitteln leicht, in Wasser ziemlich löslich, hat einen durchdringenden, an Isochinolin erinnernden Geruch, destillirt auch im Vacuum nicht unzersetzt, giebt in saurer Lösung mit Kaliumbichromat einen Niederschlag und oxydirt sich, wie bereits erwähnt, von selbst mit grosser Schnelligkeit zu Methylphtalazon. Platinchlorid und Goldchlorid werden von ihr reducirt.

Das salzsaure Salz zeigt einen Schmelzpunkt von 140—141° (unter Zersetzung), wird durch Wasser theilweise dissociirt und ist in Alkohol ziemlich leicht, in Aether und Ligroin nicht löslich.

Es schiebt aus Alkohol oder Essigäther in kuglig angeordneten feinen weissen Nadeln an.

Das Pikrat,  $C_9H_{10}N_2$ ,  $C_6H_3N_3O_7$ , scheidet sich allmählich beim Stehen aus der mit einer 1 procentigen Pikrinsäurelösung versetzten, nicht zu verdünnten wässrigen Lösung der Base in schönen, gelben Nadeln aus. Sie schmelzen bei 93—95° unter Zersetzung. Die Verbindung ist nicht umzukrystallisiren, da sie sich stets dabei unter Rothfärbung zersetzt. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}N_5O_7$ .

Procente: N 18.7.

Gef. " » 18.8.

Erhitzt man frisch dargestelltes Dihydromethylphtalazin mit einem Ueberschuss von Jodmethyl 15 Minuten im Rohr auf 100°, so erstarrt das Ganze zu feinen Blättchen, die aus heissem Wasser umkrystallisirt bei 153 — 154° unter Bräunung schmelzen. Sie sind in Wasser ziemlich leicht, in Aether, Benzol und Essigäther nicht, in Alkohol schwer löslich und schiessen aus dem letzten Lösungsmittel in schönen Nadeln an.

Die Analysen stimmen annähernd auf

Dihydromethylphtalazinjodmethylat,  $C_9H_{10}N_2 \cdot CH_3J$ :

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}N_2J$ .

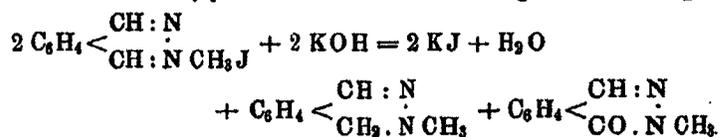
Procente: C 41.7, H 4.5, N 9.7, J 44.1.

Gef. » » 40.7, » 4.6, » 9.8, » 44.4, 44.6.

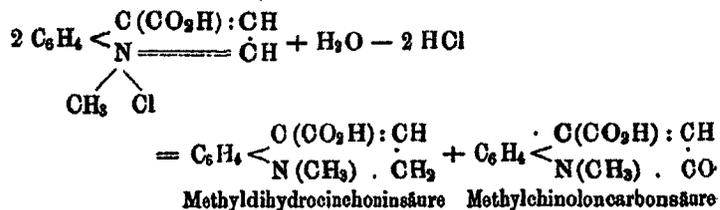
Mit Alkali zersetzt sich der Körper unter Bildung einer mit Wasserdampf leicht flüchtigen Base von charakteristischem, aminartigem Geruch, die ein in Säulen krystallisirendes Platinchloriddoppelsalz, ein schönes Pikrat und salzsaures Salz vom Schmelzpunkt 159—161° liefert. Aus Mangel an Material konnte diese Base indess nicht genauer untersucht werden.

Das Dihydromethylphtalazin scheint nicht das einzige Product der Einwirkung des Kalis auf Phtalazinjodmethylat zu sein. Aethert man nämlich nach völligem Abblasen der Dihydrobase die im Kolben verbliebene alkalische Flüssigkeit aus, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers Methylphtalazon.

Diese Umwandlung des Phtalazinjodmethylats in Dihydromethylphtalazin und Methylphtalazon lässt sich durch folgende Gleichung



ausdrücken und zeigt die Analogie zwischen Phtalazinderivaten und Chinolinabkömmlingen: W. Roser<sup>1)</sup> hat bekanntlich beobachtet, dass z. B. Cinchoninsäuremethylchlorid durch Kali gemäss der Gleichung



zerlegt wird.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 282, 363 (diese Berichte 28, 59).

Phtalazinäthyljodid,  $C_8H_6N_2 \cdot C_2H_5J$ , gewinnt man analog der Methylverbindung in langen gelben Nadeln vom Schmp. 204 bis 210°;

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{11}N_2J$ .

Procente: J 44.4.

Gef. » » 43.6.

es ähnelt derselben vollkommen in seinem Verhalten; so gab es mit Kali versetzt eine mit Dampf flüchtige, chinolinartig riechende, ölige Base, welche beim Stehen an der Luft allmählich in eine Verbindung, Nadeln vom Schmp. 55—58°, übergang, die anscheinend Aethylphtalazon darstellt.

Offenbar dieselbe Verbindung (Schmp. 59—60°) wurde nämlich in geringer Ausbeute erhalten, als man Phtalazonkalium,  $C_8H_6N_2OK$  (Ber.: 21.2, Gef.: 20.8 pCt. K), welches beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Phtalazon und Kali in schimmernden weissen Blättchen ausfällt, mit Jodäthyl auf 100° erhitzte.

Phtalazinbenzylchlorid,  $C_8H_6N_2 \cdot C_7H_7Cl$  (Ber.: 13.8, Gef.: 13.4 pCt. Cl), scheidet sich beim Stehen einer Lösung von Phtalazin in Benzylchlorid im Verlauf von 12 Stunden ab und krystallisirt aus Alkohol auf Zusatz von Aether in Nadeln vom Schmp. 97—99°; es ist in Alkohol und Wasser leicht, in Benzol, Essigester und Aether nicht löslich.

Phtalazin und Chloressigester geben beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche während des Erkaltes theilweise zu Krystallen erstarrt. Diese zerfliessen an der Luft und werden aus ihrer alkoholischen Lösung durch fractionirte Fällung mit Aether in farblosen Nadeln vom Schmp. 155—159° erhalten. Ihrer grossen Hygroskopicität wegen wurden sie nicht selbst analysirt, sondern in das Pikrat verwandelt: aus der wässrigen Lösung des Chlorides fiel dieses durch vorsichtigen Zusatz von Pikrinsäure, nachdem man die ersten rothen, schmierigen Niederschläge beseitigt hatte, in schönen hellgelben Nadeln vom Schmp. 129—131°, und zeigte die erwartete Zusammensetzung  $C_8H_6N_2 \cdot CH_2CO_2C_2H_5 \cdot C_4H_3N_3O_7$ .

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{15}N_5O_7$ .

Procente: C 48.5, H 3.4, N 15.7.

Gef. » » 48.6, » 3.8, » 16.4.

Berichtigungen:

- Jahrgang 28, Heft 12, S. 1466, Z. 3 v. o. lies: »Jünger« statt »Junger«.  
» 28, » 12, » 1469, » 20 v. o. lies: »esterificirbaren« statt  
»estificirbaren«.  
» 28, » 12, » 1472, » 16 v. u. lies: »eben« statt »abers«.

## Sitzung vom 29. Juli 1895.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied der Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. L. Aronstein aus Delft.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Ulrich, Carl, Hannover;  
Massioni, Dr. B., Zürich;  
Bugeac, A. A., Focsani;  
Boerlage, J., Nymwegen;  
Bialon, Konrad, } Heidelberg;  
Junger, Dr. Ernst, }  
Barth, Georg, } München;  
Schmiedel, Theodor, }  
Sieber, Wilh., }  
Jeiteles, Dr. B., } Prag;  
Baczewski, }  
Sprenger, Herm., Erlangen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Freund, Dr. Franz, Seefeldstr. 26, Zürich (durch H. Loesner und W. Loessner);  
Freese, Hans, } Maxstr. 4, Würzburg (durch  
Hornbostel, Ernst von, } H. Wislicenus und L. Mai);  
Benedict, J. G., 150 Huntington Ave, Boston, Mass. (durch  
V. Meyer und L. Gattermann);  
Corti, Arnold, Arcisstr. 1, München (durch J. Thiele und  
W. Koenigs).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 70 (Zucker).  
Breslau 1895.  
628. Bolley und Birnbaum. Handbuch der chemischen Technologie.  
VI. Band, VI. Gruppe, I. Abthlg.: Die Industrie der Explosivstoffe von  
Oscar Guttman. Braunschweig 1895.

753. Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der anorganischen Chemie von H. E. Roscoe und Alexander Classen. I. Bd., 2. Abthlg., 3. Aufl. Braunschweig 1895.
759. Fresenius, C. Remigius. Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 16. Aufl. Braunschweig 1895.
703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lfrg. 49 u. 50. Hamburg u. Leipzig 1895.

Der Vorsitzende:  
C. Liebermann.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

## Mittheilungen.

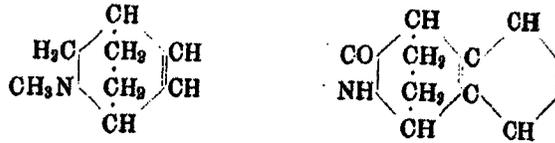
877. P. Friedlaender und J. Weisberg: Ueber einige para-substituirte  $\alpha$ -Naphtoessäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 15. Juli.)

Die nachstehende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen auf synthetischem Wege zu Körpern zu gelangen, welche die eigenthümliche von Merling im Tropin und Tropicin u. s. w. angenommene Verkettung zweier para-Kohlenstoffatome im Benzolkern zeigen. Nach den gegenwärtig herrschenden Vorstellungen ist die Möglichkeit einer derartigen Bindung für den reducirten Benzolkern unter Beibehaltung der Affinitätsrichtungen der einzelnen Kohlenstoffatome ohne weiteres verständlich, wenn man sich die Resultate der Untersuchungen von Sachse am Modell vor Augen führt. Bekanntlich giebt es für die räumliche Lagerung der Atome des Hexahydrobenzols zwei bevorzugte Configurationen, in welchen keine Ablenkung der Kohlenstoffaffinitäten stattfindet. Die eine, welche je drei Kohlenstoffatome in zwei parallelen Ebenen enthält, lässt eine innere Bindung nach Art des Tropins in der Metastellung zu und es darf angenommen werden, dass diese Lagerung in der Hexahydroisoptalsäure vorliegt, welche nach den Untersuchungen von A. Baeyer und Villinger ein inneres Anhydrid zu bilden im Stande ist.

Die zweite Configuration ermöglicht eine Bindung in der Parastellung; sie ist weniger symmetrisch und wird vermuthlich bei den beständigeren Tetrahydrobenzolderivaten vorhanden sein. Es war deshalb nicht unwahrscheinlich, dass sich aus einer Tetrahydro. 1.4. amidonaphtoessäure durch Wasserstoffabspaltung ein inneres Anhydrid

gewinnen liess, das in seinen Bindungsverhältnissen dem Tropidin an die Seite gestellt werden konnte.



Zu diesem Zwecke stellten wir zunächst die noch unbekannte 1.4-Amidonaphtoessäure dar, deren Gewinnung mit unerwarteten Schwierigkeiten verbunden war und welche sich in ihrem Verhalten sehr auffällig von der *p*-Amidobenzoessäure unterscheidet. Die Hydrirung derselben mit Natriumamalgam erfolgt sehr leicht, doch gelang es uns bisher nicht, die Amidogruppe zu conserviren; als wesentliches Reactionsproduct resultirte vorläufig nur die bereits bekannte Tetrahydronaphtoessäure; doch werden die Versuche noch modificirt fortgesetzt. Wir beschreiben nachstehend die Bildung und Eigenschaften der neu dargestellten Zwischenkörper.

#### 1.4-Nitro-Naphtonitril.

Die Darstellung der Verbindung erfolgte in bekannter Weise durch Einwirkung von Cyankupfer auf die Diazoverbindung der 1.4-Nitronaphtylamins. Wir bemerken hierbei, dass sich letzteres bequemer als durch Nitriren von Acet- $\alpha$ -naphtalid — wobei die Trennung von dem gleichzeitig entstehenden *o*-Nitronaphtylamin etwas umständlich ist — nach den Angaben von Lange durch Nitriren von Naphtyloxaminsäure erhalten lässt. (Die etwas umständliche Vorschrift von Ballo (aus  $\alpha$ -Naphtylamin und Oxaläther) kann wesentlich vereinfacht werden, da die Säure in guter Ausbeute beim Erhitzen von Naphtylamin mit gewöhnlicher krystallwasserhaltiger Oxalsäure auf 140—150° gewonnen wird.

Zur Diazotirung des Nitronaphtylamins ist es nothwendig, dasselbe in fein vertheilten Zustand überzuführen: z. B. durch Lösen im Alkohol und Ausfällen mit Wasser, da die Verbindung zu schwach basisch ist, um sich in der berechneten Menge Salzsäure zu lösen und Krystalle derselben von salpetriger Säure zu langsam angegriffen werden. Die Zersetzung beim Eingiessen in Cuprocyanürcyanalkaliumlösung erfolgt vollständig bereits in der Kälte. Erwärmen ist überflüssig und für die spätere Reinigung nachtheilig. Der abgeschiedene hellbraune Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure gereinigt. Das so erhaltene Product bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 119° und ist für die weitere Verarbeitung rein genug. Völlig rein erhält man es nur durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen, mit denen es langsam aber unzersetzt in fast

farblosen Nadelchen übergeht, die jetzt den constanten Schmelzpunkt  $133^{\circ}$  zeigen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8NO_2CN$ .

Procente: C 66.67, H 3.03.

Gef. » » 66.55, » 3.00.

1.4-Nitronaphtonitril ist geruchlos, unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig in heissem, gut löslich in Benzol, Essigsäure und Alkohol.

#### 1.4-Amidonaphtonitril.

Zur Reduction des Nitronitrils sind verschiedene Reductionsmittel zulässig; wir blieben bei Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure, nachdem wir constatirt hatten, dass hierbei keine Verseifung zu befürchten ist. Man erhält zunächst das Zinndoppelsalz der Base in weissen Krystallen, welche durch Lösen in wenig Alkohol und Zusatz von viel rauchender Salzsäure in das schwerlösliche Hydrochlorat umgewandelt werden, während alles Zinn in Lösung bleibt. Durch Alkali wird daraus die Base in Freiheit gesetzt und zur Reinigung aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8NH_2CN$ .

Procente: C 78.57, H 3.21, N 16.61.

Gef. » » 78.87, » 3.19, » 16.35.

Amidonaphtonitril ist geruchlos, sehr schwer löslich in Wasser, schwierig in Benzol, Ligroin und Aether, leicht in Chloroform, Alkohol, Eisessig; Schmelzpunkt  $174^{\circ}$ . Sein salzsaures Salz ist ziemlich schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Salzsäure. Das Sulfat ist löslich in Alkohol und Essigsäure, fast unlöslich in Wasser. Die Acetylverbindung krystallisirt aus Eisessig oder Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt  $189.5^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8CN.NH.COCH_3$ .

Procente: N 13.33.

Gef. » » 13.05.

#### 1.4-Chlornaphtonitril.

wurde nach der Sandmeyer'schen Reaction aus der Amidoverbindung dargestellt: krystallisirt aus Essigsäure in langen weissen Nadeln vom Schmp.  $110^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8Cl.CN$ .

Procente: Cl 18.9.

Gef. » » 18.8.

Etwas löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig.

#### 1.4-Nitronaphtoësäure.

Die mannigfach variirten Versuche, Nitronaphtonitril zu verseifen, ergaben uns Anfangs ein völlig negatives Resultat, sodass wir schon geneigt waren die Substanz den unverseifbaren Nitrilen, über welche

Küster und Stallberg, Ann. 278, 207 berichtet haben, in dieser Hinsicht an die Seite zu stellen. Schwefelsäure in verschiedener Concentration (wässrige, alkoholische und in Mischung mit Eisessig) war bei stundenlangem Kochen ohne Einwirkung, während im Rohr tiefere Zersetzung erfolgt. Wässrige Natronlauge liess die Substanz unverändert, während alkoholische allmählich verharzt. Dagegen gelang es verhältnissmässig leicht das Nitril nach der Methode von Radziszewski in

1.4-Nitronaphtoesäureamid,  $C_{10}H_6NO_2CONH_2$   
überzuführen.

Man verfährt in folgender Weise.

Nitronaphtonitril wird in der ca. 100fachen Menge Alkohol gelöst, mit wenig Kalilauge versetzt und bei einer Temperatur von etwa  $40^\circ$  unter kräftigem Durchschütteln allmählich mit dem gleichen Volum einer 3procentigen Wasserstoffsperoxydlösung behandelt. Unter lebhafter Sauerstoffentwicklung ist die Reaction in wenigen Minuten beendet. Das gebildete Nitronaphtoesäureamid wird durch Erwärmen nach Zusatz von wenig Essigsäure in Lösung gebracht und krystallisirt beim Erkalten in schönen gelben Nadeln, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigsäure chemisch rein sind.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6NO_2CONH_2$ .

Procente: C 61.11, H 3.7, N 12.9.

Gef. » » 61.03, » 3.9, » 13.3.

Die Verbindung schmilzt bei  $218^\circ$ . Sie löst sich schwer in heissem Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Auffallender Weise zeigt auch das Säureamid den gebräuchlichen Verseifungsmitteln gegenüber eine grosse Widerstandsfähigkeit. Säuren in verschiedener Concentration, auch salpetrige Säure, lassen es unangegriffen, desgl. Aetznatron.

Endlich gelang es uns, in kochendem Barytwasser ein Mittel zu finden, welches sowohl Nitronaphtonitril wie Nitronaphtoesäureamid bei längerer Einwirkung zu Nitrosäure verseift. Bei 3- bis 4stündigem Kochen gehen die Substanzen in Lösung, aus welcher sich durch Säuren das Verseifungsproduct abscheidet, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigsäure gereinigt wird.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6NO_2COOH$ .

Procente: C 60.8, H 3.22.

Gef. » » 60.5, » 3.60.

1.4-Nitronaphtoesäure ist in heissem Wasser etwas löslich, schwer in Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Sie krystallisirt aus Alkohol in langen, schwach gelblichen Nadeln vom Schmp.  $220^\circ$ . Ihre Alkalisalze sind leicht löslich, das Baryumsalze bildet schwer lösliche Kryställchen, Blei- und Kupfersalze sind unlöslich. Der Aethyläther bildet gelbe Nadeln vom Schmp.  $54^\circ$ .

## 1.4. Amidonaphtoësäure.

Zur Gewinnung dieser Säure gingen wir anfänglich von dem oben beschriebenen Amidonaphtonitril oder von Amidonaphtoësäureamid aus. Letzteres, durch Reduction des Nitroamids mit Zinnchlorür dargestellt, bildet weisse Nadeln, die bei 175° unter vorheriger Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{CONH}_2$ .

Procente: N 15.05.

Gef. » » 15.34.

Löslich in heissem Wasser, Alkohol, Ligroïn, schwer in Aether.

Bei den Versuchen, diese Verbindungen zu verseifen, ist man auf die Anwendung von Alkalien angewiesen, da die Amidonaphtoësäure von Säuren ausserordentlich leicht in Naphtylamin übergeführt wird. Alkoholische Kalilauge wirkt erst im Einschmelzrohr bei ca. 130—140° (3 Stunden), doch wird hierbei stets ein sehr grosser Theil unter Kohlensäureabspaltung zersetzt, (beim Kochen am Rückflusskühler findet keine Einwirkung statt), besser wirkt Barytwasser, doch wandten wir schliesslich Nitronaphtoësäure als Ausgangsmaterial an und reducirten dieselbe entweder in stark ammoniakalischer Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Erwärmen oder durch Natronlauge und Eisenvitriol. Auch hier ist die Bildung von  $\alpha$ -Naphtylamin nicht ganz zu vermeiden, das der alkalischen Lösung durch Aether entzogen werden kann. Amidonaphtoësäure löst sich schwer in kaltem Wasser, Benzol, Ligroïn, leichter in heissem Wasser, in Alkohol, Eisessig und Aether. Durch schnelles Abkühlen einer heissen wässrigen Lösung erhält man schwach bräunliche Nadelchen, die bei 177° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$ .

Procente: C 70.59, H 4.82, N 7.4.

Gef. » » 70.71, » 4.92, » 7.5.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, das Ammoniakalz dissociirt beim Eindampfen seiner Lösung; die Salze der Schwermetalle bilden schwer lösliche, flockige Niederschläge, das Silbersalz zersetzt sich beim Erwärmen.

Auffallend ist die ausserordentliche Zersetzlichkeit der Säure, welche die Gewinnung grösserer Mengen sehr erschwert. Giesst man eine alkalische Lösung in der Kälte in überschüssige verdünnte Salzsäure, so löst sich der zunächst ausfallende, sehr fein vertheilte Niederschlag beim Schütteln wieder auf, während grössere Kryställchen, wie sie sich beim Neutralisiren der Lösungen abscheiden, nur unvollständig aufgenommen werden. Die salzsaure Lösung ist sehr unbeständig. Schon bei längerem Stehen in der Kälte, vollständig bei einmaligem Aufkochen, tritt Kohlensäureentwicklung ein und die Flüssigkeit enthält nur noch salzsaures Naphtylamin. Nicht ganz so

empfindlich ist die wässrige Lösung der freien Säure, doch ist auch hier längeres Erwärmen zu vermeiden.

Mit Essigsäureanhydrid erhielten wir eine gut krystallisierende alkalilösliche Acetylverbindung, mit salpetriger Säure ein Diazoderivat.

Erwähnt sei hier noch ein Versuch, Amidonaphtoesäure durch Einwirkung von Ammoniak auf 1.4-Chlornaphtoesäure zu gewinnen. Letztere lässt sich leicht durch mehrstündiges Kochen des oben beschriebenen Chlornaphtonitrils mit einer Mischung von 2 Vol. 50procentiger Essigsäure und 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler darstellen, wobei vollständige Verseifung eintritt. Sie bildet weisse Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp.  $210^{\circ}$  und ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Kohlenwasserstoffen, Chloroform, Aether und Wasser schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6Cl.COOH$ .

Procente: C 63.92, H 3.33, Cl 17.16.

Gef. » » 63.61, » 3.41, » 17.04.

Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, die Calcium-, Baryum- und Silbersalze krystallisiren in weissen, schwer löslichen Nadeln. Eisen-, Blei- und Kupfersalze geben unlösliche Niederschläge. Mit concentrirtem Ammoniak lässt sich die Säure ohne Veränderung auf  $200^{\circ}$  erhitzen. Auch Ammoniumcarbonat ist bei  $220^{\circ}$  ohne Einwirkung.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 378. Fr. Konek von Norwall: Erwiderung.

(Eingegangen am 8. Juli.)

O. Hesse würdigt meine »Ueber Hydrirungsversuche mit Cinchonin« betitelte und in den Monatsh. f. Chem. 16, 298 ff. veröffentlichte Abhandlung einer eingehenden Kritik, deren Richtigkeit ich bestreite, indem ich Folgendes bemerke:

Dass ich bei meinen Versuchen das Zorn'sche »krystallisirte Hydrocinchonin« niemals erhalten, erklärt Hesse ganz richtig aus der abweichenden Beschaffenheit der bezüglichen Ausgangsmaterialien; hierzu bemerke ich, dass auch ich in dem Manuscripte in Parenthese genau dieselbe Erklärung gegeben, den Passus aber als überflüssig später wieder gestrichen habe. — Bei diesen Versuchen habe ich mich ausschliesslich auf rein chemische Thatsachen beschränkt und die optischen Isomeriemöglichkeiten nicht berücksichtigt. Was nun meinen Identitätsbeweis der drei Verbindungen: »Chlorcinchonid, Hydrochlor-

apocinchonin und Hydrochlorcinchonin« anlangt, so erkläre ich auch an dieser Stelle, dass ich denselben auf rein chemischem Wege auch thatsächlich erbracht habe. — Selbst bei den genau nach Zorn's Angaben ausgeführten Versuchen (die »kleinen Abänderungen«, auf welche Hesse solches Gewicht legt, bestanden blos in längerem Erhitzen der Röhren, wobei ich das Reactionsproduct in etwas besserer Ausbeute erhielt) habe ich als einziges fassbares Product stets nur eine Verbindung erhalten, die mit dem »Hydrochlorcinchonin« von Königs in Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit vollkommen übereinstimmte, also mit ihm identisch war. Es muss daher die etwas dunkle Bezeichnung »Chlorcinchonid« der viel rationelleren: »Hydrochlorcinchonin« weichen, und ist und bleibt dieselbe als imaginär aus der Literatur zu streichen.

Nach Hesse soll das »Hydrochlorapocinchonin« bei 197° schmelzen<sup>1)</sup>; ich habe bei Wiederholung der hier beschriebenen Versuche eine Verbindung vom Schmp. 197° niemals — wohl aber eine solche vom Schmp. 213—214° beobachtet, welche chemisch mit »Hydrochlorcinchonin« vollkommen übereinstimmte; es mag wohl möglich sein dass auch dieses abweichende Ergebniss auf dem verschiedenen Reinheitsgrade der Ausgangsmaterialien beruht. Die so erhaltene Verbindung habe ich weder mit weingeistigem Kali gekocht, noch auch untersucht, ob sie bei dieser Reaction ein rechts oder links drehendes Isocinchonin giebt, da mir die scharfe Uebereinstimmung der Schmelzpunkte vollkommen genügend schien, selbst physikalische Isomerie auszuschliessen<sup>2)</sup>.

Ich erkläre daher meinen l. c. geführten Identitätsbeweis, vom rein chemischen Standpunkte aus, als vollkommen richtig und die aus »reinem Cinchonin« nach Zorn's oder Hesse's Angaben erhältlichen Verbindungen für identisch mit Königs' »Hydrochlorcinchonin« und schlage vor, letztere Benennung dieses Salzsäureadditionsproductes, als einzige und rationellste, auch fernerhin in der Literatur beizubehalten.

Budapest, im Juli 1895.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 205, 349.

<sup>2)</sup> Meines Wissens zeigen optische Isomere doch meistens eine Differenz im Schmelzpunkt.

379. H. v. Pechmann und E. Wedekind:  
Ueber das Aldol des Diacetyls.

[Notiz aus dem chem. Laborat. d. k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingang, am 19. Juli; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Während aromatische 1.2-Diketone durch Alkalien in substituirte Glycolsäuren umgelagert werden, gehen die 1.2-Diketone der Fettreihe, oder allgemein solche Vertreter dieser Körperklasse, welche ein mit der Diketogruppe verbundenes Methylen enthalten, schon mit verdünnten Alkalien in aromatische Chinone über<sup>1)</sup>. Der Process verläuft in 2 Phasen. Aus Diacetyl  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  z. B. entsteht zunächst ein öliges Condensationsproduct, welches bisher als

Dimethylchinogen,  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$   
 $\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , angesprochen wurde;

dieses geht unter Ringschluss und Anhydridbildung weiter in

*p*-Xylochinon,  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{H}$   
 $\overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_3$ , über. Da das als Chi-

nogen bezeichnete Zwischenproduct bisher nur in Form seiner Phenylhydrazinverbindung analysirt worden war, so hat der Eine von uns schon vor mehreren Jahren in Gemeinschaft mit Dr. Franz Neger die nähere Untersuchung des Körpers begonnen. Nachdem dieselbe damals durch äussere Umstände unterbrochen wurde, haben wir sie jetzt wieder aufgenommen.

Wir haben festgestellt, dass das ölige Zwischenproduct, welches im Vacuum fast unzersetzt destillirt werden kann, nicht das eigentliche Chinogen des Diacetyls, sondern, wie schon in der ersten Publication darüber als möglich angeführt, ein um 1 Mol. Wasser reicheres Hydrat desselben, d. h. ein Aldol ist, welches dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Diacetyl besitzt. Nachdem die Moleculargewichtsbestimmung ergeben hat, dass die Verbindung durch Condensation zweier Moleküle Diacetyl entsteht, waren zunächst zwei Möglichkeiten ins Auge zu fassen, insofern sowohl einmalige als zweimalige Aldolcondensation stattgefunden haben konnte. Im ersten Fall

wird eine offene Kette  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$   
 $\text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , im zweiten ein

Hexahydrobenzolderivat,  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$   
 $\text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , vorliegen.

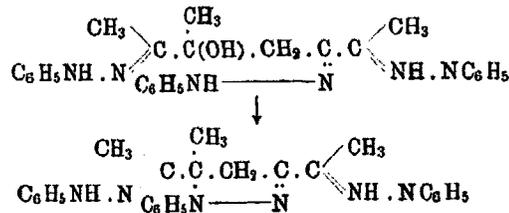
Nun wurde früher schon gezeigt<sup>2)</sup>, dass das Condensationsproduct mit 3 Mol. Phenylhydrazin reagirt. Daraus folgt aber, dass die zweite

<sup>1)</sup> H. v. Pechmann, diese Berichte 21, 1417.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1420.

Formel auszuschliessen und der ersteren der Vorzug zu ertheilen ist, sodass die Verbindung als das Aldol des Diacetyls bezeichnet werden muss. Bemerkenswerth ist, dass der Körper wie schon erwähnt, im luftverdünnten Raum ohne Wasserabspaltung destillirt werden kann; er erinnert durch dieses Verhalten an das von Claisen<sup>1)</sup> beschriebene Hydracetylaceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , das Condensationsproduct aus Aldehyd und Aceton.

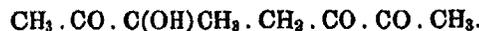
Mit Phenylhydrazin verbindet sich der Körper, wie früher angenommen, zu einem »Trihydrazon«. Diese Auffassung ist jetzt nicht mehr haltbar. Wir beobachteten nämlich, dass der Körper die Osazonreaction, welche zur Zeit der ersten Publication noch nicht bekannt war, nicht giebt. Daraus folgt aber, dass er kein 2 benachbarte Hydrazongruppen enthaltendes Trihydrazon sein kann, sondern als ein substituirtes Pyrazolin aufgefasst werden muss, welches aus dem zunächst entstehenden Aldol-trihydrazon durch Wasserabspaltung und Ringbildung entsteht:



Diese Anschauung steht sowohl mit den früher publicirten Analysen als mit der veränderten Auffassung des ersten Condensationsproductes des Diacetyls in Einklang.

Die Ueberführung des Aldols in das eigentliche Chinogen durch Wasserabspaltung ist uns bis jetzt nicht gelungen und soll mit grösseren Mengen Material, als uns gerade zur Verfügung steht, wiederholt werden.

Aldol des Diacetyls (3-Methyl-3-heptanol-2.4.5-trion),



Zu einer Lösung des Diacetyls in der 4fachen Menge Wasser lässt man Normalkalilauge tropfen, bis die Flüssigkeit farblos oder wieder schwach bräunlich geworden ist. Dann säuert man mit Schwefelsäure an und extrahirt zehnmal mit Aether. Wird nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Aether abdestillirt, so hinterbleibt ein dickliches, farbloses Oel, dessen Gewicht etwas weniger als die angewandte Menge Diacetyl beträgt. Unter einem Druck von 18 mm geht es zwischen 125—140° ohne bemerkenswerthe Zersetzung über. Nach wiederholter Rectification wurde eine unter 18 mm Druck bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3166.

126—130° siedende Portion analysirt (I); zu demselben Resultat führten die von F. Neger schon früher mit einer unter 60 mm Druck bei ca. 190° übergehenden Fraction ausgeführten Analysen (II):

Ber. für  $C_8H_{12}O_4$  Procente: C 55.8, H 6.9.  
 Gef. » I. » 55.8, » 6.9.  
 » » II. » 56.0, 55.7, » 6.9.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig:

Ber. für  $C_8H_{12}O_4$  172.

Gef. 147. 172. 176.

Das Aldol ist ein geruchloses, farbloses Oel von bitterem Geschmack und glycolartiger Consistenz, mit Wasser und organischen Solventien ausser Ligroin mischbar. Es erstarrt nicht. In der Wärme wird es dünnflüssig. Nicht unter Luftdruck, wohl aber im verdünnten Raum unter nur geringfügiger Zersetzung destillirbar. Siedepunkt ca. 128° unter 18 mm, ca. 190° unter 60 mm Druck. Das destillirte Material löst sich in Aether oder Wasser unter Hinterlassung einer geringen Menge eines weissen, amorphen Pulvers; auf die Zusammensetzung der für die Analyse benutzten Präparate ist dasselbe ohne wesentlichen Einfluss, da ein mittels Aether davon befreites Material die nämlichen Zahlen gab:

Analys: Ber. für  $C_8H_{12}O_4$ .

Procente: C 55.8, H 6.9.

Gef. » » 56.2, » 6.4.

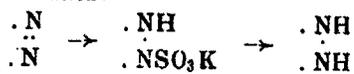
Durch Alkalien wird das Aldol in *p*-Xylochinon verwandelt; ob es dabei zuerst in Chinogen übergeht, haben wir nicht festgestellt. Die Versuche, mittels Essigsäureanhydrid das Chinogen zu erhalten, haben noch nicht zum Ziel geführt. Phenylhydrazin liefert das Pyrazolin, welches früher als Trihydrazon beschrieben wurde. Fehling'sche und alkalische Silberlösung werden in der Wärme reducirt. Reductions- und Benzoylirungsversuche führten bisher zu keinem greifbaren Resultat.

### 380. H. v. Pechmann: Ueber das Verhalten fester Diazoverbindungen gegen schweflige Säure Alkalien.

[Aus dem Laboratorium d. k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 22. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

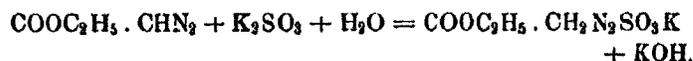
Vor kurzer Zeit<sup>1)</sup> habe ich mitgetheilt, dass aromatische Diazoverbindungen Alkalisulfit unter Bildung von Stickstoffsulfonsäuren zu addiren vermögen, welche beim Kochen mit Säuren in Schwefelsäure und ein Hydrazin zerfallen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 363.

Ein ähnliches Verhalten zeigen nun, wie aus der Untersuchung über die Einwirkung von Alkalisulfit auf Diazoessigester hervorgeht, die Diazoverbindungen der Fettreihe.

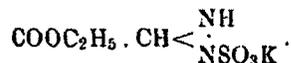
Während Diazoessigester durch primäre Alkalisulfite unter Stickstoffentwicklung zersetzt wird, bildet er in Berührung mit secundären schwefligsauren Alkalien Additionsproducte, von welchen das Kaliumsalz durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Da die neuen Verbindungen nur ein Metallatom enthalten, so ist ihre Bildungsweise folgendermaassen zu formuliren:



Da sie farblos sind, dürfen sie nicht als Azokörper, entstanden unter gleichzeitiger Sprengung des für die fetten Diazoverbindungen charakteristischen Dreiringes:  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K}$  betrachtet werden, sondern sind als die Salze eines am Stickstoff sulfonirten Hydrazimethylencarbonesters (nach der Nomenclatur von Curtius)  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} < \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NSO}_3\text{K} \end{matrix}$  zu betrachten. Wie

bei den Diazoverbindungen der aromatischen Reihe, so erfolgt also auch in der Fettreihe die Addition von Sulfit unter Verwandlung der doppelten Stickstoffbindung in die einfache.

Kaliumsalz des Sulfohydrazimethylencarbonesters



60 g Diazoessigester giesst man allmählich zu einer auf 20–30° gehaltenen Lösung der äquimolecularen Menge Kaliumsulfite, welche zweckmässig durch Neutralisiren von 200 g einer aus Kalilauge 1:5 hergestellten Bisulfidlösung mit fester Potasche hergestellt wird. Bei kräftigem Schütteln geht der Ester unter Temperaturerhöhung bald in Lösung und beim Abkühlen erstarrt das Reactionsproduct zu einem fast farblosen Krystallbrei. Zweckmässiger ist es, die erhaltene Lösung mit Eisessig anzusäuern, bis sie schwach röthlich wird. Nach kurzem Stehen in der Kälte wird das fast reine Sulfosalz abgesaugt und auf Thon getrocknet. Ausbeute 120 g, also theoretisch. Zur Reinigung wird aus wenig heissem Wasser, am bequemsten unter Zusatz von Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_7\text{KN}_2\text{SO}_5$ .

Procente: C 20.5, H 3.0, K 16.7, N 11.9, S 13.7.

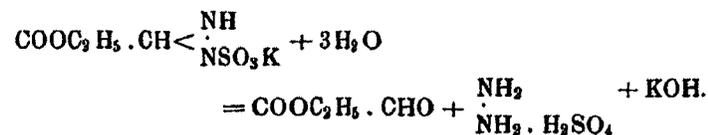
Gef. » » 20.2, » 3.0, » 16.6, » 12.1, » 13.5, 13.9.

Die Schwefelbestimmungen wurden durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter, die Metallbestimmung durch Abrauchen mit Schwefelsäure ausgeführt; da bei der letzteren der erste Glührückstand

Schwefelmetall enthält, muss nach dem Glühen noch einmal mit Schwefelsäure abgeraucht werden.

Das Salz bildet zu Büscheln vereinigte Säulen, welche leicht einen Stich ins Röthliche bekommen. Sie schmelzen bei 174° unter Aufschäumen, sind sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Verhalten gegen Wasser. Gegen Wasser ist das Salz relativ beständig, wie schon daraus hervorgeht, dass es aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden kann. Bei längerem Erhitzen wird es jedoch gespalten unter Bildung von Glyoxylsäureester und Hydrazinsulfat:



Löst man das Salz in wenig Wasser und erwärmt im Wasserbad, so scheidet sich nach einiger Zeit ein dickes rothgelbes Oel ab, welches zugleich carbylamin- und aldehydartig riecht, und dem Reactionsproduct durch Aether entzogen wird. Es besteht im Wesentlichen aus Glyoxylsäureester, welcher ein krystallisirendes Phenylhydrazon liefert, woraus durch Verseifen mit Alkali Glyoxylsäurephenylhydrazon entsteht. Dieses zeigte alle Eigenschaften der von Elbers<sup>1)</sup> beschriebenen Verbindung, und krystallisirt aus Wasser in gelblichen Nüdelchen, die bei 137° unter Zersetzung schmelzen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Ferrichlorid- oder Kaliumdichromatlösung violett gefärbt. Wahrscheinlich lässt sich die Reaction zur Darstellung des früher noch nicht bekannten Glyoxylsäureesters verwerthen.

Aus dem Reactionsproduct scheidet sich neben diesem Ester Hydrazinsulfat ab, welches durch Schmelzpunkt (256°), Verhalten gegen Fehling'sche Lösung und Verwandlung in Benzalazin (Schmp. 93°) identificirt wurde.

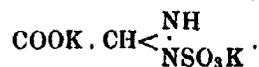
Spaltung durch Säuren. Diese verläuft ähnlich wie durch Wasser, jedoch etwas verschieden, je nachdem sie bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur bewerkstelligt wird.

Erwärmt man die mit ungefähr 1 Mol. verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung des Salzes, so trübt sich die Flüssigkeit plötzlich unter Abscheidung eines sich rasch vermehrenden, rothgelben Oeles, welches im Wesentlichen wieder aus Glyoxylsäureester besteht, und, um es vor Zersetzung zu bewahren, möglichst bald mit Aether extrahirt werden muss. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt Hydrazinsulfat aus.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 227, 353.

Uebergiesst man das Salz mit 5 Theilen verdünnter Schwefelsäure und lässt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so verläuft die Reaction in demselben Sinne. Die Flüssigkeit färbt sich gelbroth, und nach 1—2 Stunden ist das Sulfosalz in reines Hydrazinsulfat verwandelt; statt des Glyoxylsäureesters erhält man indessen nur seine Spaltungsproducte, nämlich Formaldehyd, Kohlensäure und Alkohol.

Dikaliumsalz der Sulfohydrazimethylencarbonssäure



Durch Verseifung mit Kalilauge geht der Ester in dieses Salz über. 20 g wurden in 10 g Wasser gelöst, mit 6 g 50 procentiger Kalilauge aufgeköcht und über Nacht stehen gelassen. Durch Alkohol wird das Salz als allmählich erstarrendes Oel ausgefällt, welches aus sehr wenig Wasser auf Zusatz von Alkohol in farblosen Prismen krystallisirt. Diese enthalten wahrscheinlich 1 Mol. Krystallwasser, obwohl dieses nicht direct bestimmt werden konnte, weil das Salz beim Erwärmen auf 90—100°, auch im Vacuum, mehr oder weniger zersetzt wurde. Bei der Spaltung durch Säuren liefert es Hydrazin.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_2\text{K}_2\text{N}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ .

Procente: K 29.5, S 12.2.

Gef. » » 29.5, » 11.6.

Hrn. Franz Coblitz habe ich für seine wirksame Unterstützung wiederum bestens zu danken.

**381. M. Konowalow: Ueber eine empfindliche Reaction der primären und secundären Nitroverbindungen.**

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Wiederholt habe ich mich in meinen Arbeiten von der Anwesenheit primärer oder secundärer Nitroverbindungen zu überzeugen gehabt, die in geringen Mengen und zugleich in Mischung mit anderen Verbindungen vorhanden sein konnten. Die ausgezeichnete Reaction der salpetrigen Säure, welche von V. Meyer zu diesem Zweck vorgeschlagen wurde, ist scharf und empfindlich nur dann, wenn sie bei Nitroverbindungen von geringem Moleculargewicht angewandt wird; je grösser aber das Moleculargewicht, um so mehr verliert diese Reaction an Empfindlichkeit; ich hatte Gelegenheit, mich an vielen von mir erhaltenen Nitroverbindungen davon zu überzeugen. Folgende Reaction wurde in solchen Fällen von mir mit Erfolg angewandt.

Schon V. Meyer hat darauf hingewiesen, dass die Wasserlösung des Kaliumnitroäthansalzes von Eisenchlorid intensiv roth ge-

färbt wird, indem sich dabei offenbar ein in Wasser lösliches Eisenoxydsalz bildet. Nach meinen Versuchen ist die rothe Färbung gut zu erkennen, wenn der Lösung viel Wasser zugesetzt wird. Schüttelt man die rothe Lösung mit Aether, so nimmt auch der Aether eine leicht röthliche Farbe an. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich bei Nitroisopropan, mit dem Unterschied jedoch, dass hier die Färbung des Aethers intensiver auftritt; Chloroform, weniger Benzol, werden im letzteren Fall ebenfalls gefärbt. Ist der Ueberschuss an Eisenchlorid bedeutend, so geht bei Nitroisopropan die rothe Farbe des Aethers in Grün und Blau über. Die Wasserlösung des secundären Kaliumnitrohexans wird beim Zusatz von Eisenchlorid bereits schwächer gefärbt und bildet einen Niederschlag, welcher von Aether gelöst wird; diese Lösung ist intensiv roth gefärbt. Ueberhaupt je höher das Moleculargewicht einer primären oder secundären Nitroverbindung, umso weniger löslich in Wasser ist ihr Eisenoxydsalz und um so schärfer tritt eine Färbung des Aethers, Benzols, Chloroforms, Schwefelkohlenstoffe ein. Insofern kann die Bildung eines Eisenoxydsalzes, welches sich in einem der angeführten Lösungsmittel löst, als sehr empfindliche Reaction der primären und secundären Nitroverbindungen dienen. Der Versuch wird wie folgt ausgeführt.

Die zu untersuchende Substanz wird mit concentrirter Kalilauge oder Natriumalkoholat behandelt; und zwar erweist sich einige Minuten langes Schütteln im ersten Fall nothwendig, Erwärmung wirkt günstig, während im letzteren Falle einmaliges Schütteln genügt. Das resultirende Alkalisalz wird mit wenig Wasser extrahirt, der Wasserlösung ein kleines Volum Aether (resp. Benzol etc.) zugesetzt und dann fortwährend schüttelnd tropfenweise die übliche Eisenchloridlösung zugegeben. Das überschüssige Alkali bildet anfangs, selbstverständlich, mit Eisenchlorid Eisenoxydhydrat und sollte deswegen der Ueberschuss an Alkali so unbedeutend als möglich sein — Tropfen genügen —, da sonst viel Eisenchlorid zugesetzt werden muss und die Reaction der Nitroverbindungen erst spät eintritt. Die Zugabe von Eisenchlorid soll mit Vorsicht erfolgen, da Eisenchlorid im grossen Ueberschuss vorhanden das entstandene Nitroisenoxydsalz zerstört.

Die Bildung des Alkalisalzes muss selbstverständlich vorangehen, da die Nitroverbindungen unmittelbar mit der Eisenchloridlösung nicht reagiren. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist sehr bedeutend. Einige Beispiele mögen zur Beleuchtung des Gesagten dienen.

1. 0.037 g  $\alpha$ -Phenylnitropropan ( $C_6H_5CHNO_2C_2H_5$ ) waren in 20 g Benzol gelöst; 3—4 ccm dieser Lösung (also 0.185 procentig) zeigten eine sehr schwache Reaction der Pseudonitrole, dagegen eine scharfe Reaction mittels Eisenchlorür.

2. 1 ccm derselben Lösung wurde in 25 ccm Benzol gelöst; (die entstandene Lösung enthielt also 1 Theil Nitroverbindung auf 14000 Theile

Benzol). 5 ccm davon zeigten mit Eisenchlorid noch eine gut merkliche Reaction, falls die Lösung ungefähr eine Stunde mit dem Alkoholat in Berührung stand.

Alle gesättigten und ungesättigten Nitroverbindungen, theils von mir dargestellt, theils sonst mir zu Gebote stehende, etwa 25 an der Zahl, zeigten ausnahmslos diese Reaction.

Unter Anderm habe ich diese Reaction auf die Ester der salptrigen Säure angewandt, welche mir gerade zur Verfügung standen. Einer derselben — Isopropylnitrit — war als Nebenproduct bei der Darstellung von Nitroisopropan gewonnen; ein anderer, Amylnitrit, wurde von Kahlbaum bezogen. Das reine, gut fractionirte Isopropylnitrit vom Sdp. 44—46° zeigte keine Spur von der Reaction; die um etwas höher flüchtige Fraction dagegen ergab mit Eisenchlorid nach der ersten Behandlung mit dem Alkoholat eine deutliche Reaction der Nitroverbindungen. Sobald ich dem reinen Isopropylnitrit  $\frac{1}{4}$  Tropfen Phenylnitropropan zugab, konnte ich eine sehr deutliche Reaction der Nitroverbindungen wahrnehmen. Das Präparat des Amylnitrits destillirte mit einem Dephlegmator innerhalb weiter Grenzen. Die Hälfte wurde unter 110°, ein Drittel zwischen 110—150° und der Rest über 150° abdestillirt. Ebendasselbe Amylnitrit zeigte nach der ersten Behandlung mit Alkoholat eine deutliche Reaction mittels Eisenchlorid, nach der zweiten eine kaum merklich röthliche Färbung, bei der drittmaligen Behandlung keine Reaction. Getrennt zeigte die niedrigste Fraction des Amylnitrits (bis 110°) keine Reaction der Nitroverbindungen.

Moskau, Juni 1895. Universitätslaboratorium.

**382. M. Konowalow: Nitrirende Wirkung der Salpetersäure auf den Charakter gesättigter Verbindungen besitzende Kohlenwasserstoffe und deren Derivate.**

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Nachdem ich meine Untersuchungen über die nitrirende Wirkung der Salpetersäure auf den Charakter gesättigter Verbindungen besitzende Kohlenwasserstoffe, welche im Jahre 1893<sup>1)</sup> ausführlich veröffentlicht wurden, wieder aufgenommen hatte, war ich während der letzten Jahre unter Anderm mit der Nitrirung von Diisobutyl, Nitrodiisobutyl, Diisoamyl, Isopropylbenzol, von drei Butylbenzolen, Dibenzyl, Toluol

<sup>1)</sup> Ursprünglich in den »Wissenschaftlichen Beiträgen der kaiserl. Moskauer Universität«, sodann im Journ. d. russ. Phys.-Chem. Gesellsch. 1893, [1], 509; 1894, [1], 68.

und Mesitylen beschäftigt, und ich halte es für zweckmässig, die Resultate dieser allerdings noch nicht zum Abschluss gebrachten Arbeit jetzt, wenn auch kurz, mitzuthellen. Ein unbedeutender Theil der hier mitgetheilten Thatsachen gelangte bereits in den Sitzungen der chemischen Section in Moskau zur Mittheilung und findet sich in deren Protocoll abgedruckt (J. der russ. Phys.-Chem. Ges.).

In allen folgenden Fällen kam stets dasselbe von mir ausgearbeitete Nitrierverfahren zur Anwendung. Die betreffende Verbindung wurde in zugeschmolzenen Glasröhren mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, wobei Temperatur und Dauer der Erhitzung für jeden einzelnen Fall durch Versuche ermittelt wurden.

Die Trennung der entstandenen Nitroverbindungen von den Nebenproducten der Reaction wurde ebenfalls nach einer von mir früher ausgearbeiteten Methode ausgeführt, nämlich die sauren Producte durch Auswaschen mit Sodalösung entfernt, während der unangegriffene Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf oder mit dem Dephlegmator abdestillirt wurde. Primäre und secundäre Nitroverbindungen wurden in Alkalisalze mittels concentrirter Kali- oder Natronlauge (1 Theil Alkali auf 1 oder 2 Theile Wasser) übergeführt und aus dem reinen Salz dann unmittelbar die Nitroverbindung durch Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure rein ausgeschieden.

## I.

Diisobutyl vom Sdp.  $108.5^{\circ}$  wurde mittels Salpetersäure von 1.075 spec. Gew. bei einer Temperatur von  $105-110^{\circ}$  nitriert. Von dem Rohproduct gingen nur 22 pCt. der Substanz in die alkalische Lösung über. Die aus der Alkalilösung ausgeschiedene Nitroverbindung erwies sich als secundär und wird erst später von mir untersucht werden; vorläufig wurde nur die in Alkali unlösliche, also tertiäre Nitroverbindung einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Durch fractionirte Destillation wurde eine bei  $201-202^{\circ}$  constant siedende Fraction abdestillirt (corr. bei 755 mm). Die Analyse ergab Zahlen, die der Zusammensetzung  $C_9H_{17}NO_2$  entsprechen.

Analyse: Ber. Procente: C 60.37, H 10.72, N 8.80.

Gef. » » 60.41, » 10.68, » 9.02.

Es ist eine gelbliche Flüssigkeit, dessen Geruch an den junger Sprösslinge von *Prunus Padus* erinnert; das spec. Gew. beträgt  $d_0^{\circ} = 0.9396$ ;  $d_0^{20} = 0.9205$  krystallisirt nicht im Schnee mit Salz; Brechungsindex ( $n$ ) bei  $20^{\circ}$  für Na-Flamme = 1.43156; Molecularrefraction  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d_0^{20}} = 44.76^1$ ). Durch Zinn und Salzsäure wird die

<sup>1)</sup> Die hier mitgetheilten Thatsachen über Brechungsvermögen stickstoffhaltiger Körper zugleich mit den früher ermittelten werden in einer besonderen Abhandlung für den Druck bearbeitet.

Nitroverbindung zu einem Amin reducirt, dessen Siedepunkt bei 145° (bei 746.5 mm) liegt. Das Amin verbindet sich mit Salzsäure zu einem Salz, welches sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, weniger in Petroleumäther löst; krystallisirt aus Aether in Form vielseitiger Täfelchen, aus Alkohol und Petroleumäther als dünne Nadeln, die bei 157—160° flüssig werden. Aus Wasser scheidet es sich im Exsiccator als eine gelatinöse Masse aus. Das Chloroplatinat krystallisirt aus Wasser in dünnen orangegelben Blättchen; der Platingehalt entspricht der Formel  $(C_8H_{17}NH_2 + HCl)_2PtCl_4$ .

Analyse: Ber. Procente: Pt (194.4) 29.12.  
Gef. » » 29.09.

Neben dem Amin wurde bei der Reduction eine übrigens sehr geringe Menge eines öligen Neutralkörpers (vielleicht ein Keton oder Alkohol) gewonnen. Durch fractionirte Destillation der Nitroverbindung wurde ausserdem ein krystallinischer Körper erhalten, der in Aether schwer, in Benzol leicht löslich ist, mit dem Schmelzpunkt bei 125—126°.

Nitrodiisobutyl,  $C_8H_{17}NO_2$ , bildet, mit Salpetersäure von 1.075 spec. Gew. bis 120—125° erhitzt, einen krystallisirbaren Körper, welcher in Aetzalkalien unlöslich ist. Ausgewaschen mit Aether, welcher ihn nur schwer löst, wurde dieser Körper aus Benzol umkrystallisirt; es bildeten sich dünne farblose Blättchen von genau derselben Art wie die eben erwähnten. Der Schmelzpunkt, der mit absolut wasserfreiem Aether ausgewaschenen und bei 108° getrockneten Krystalle liegt bei 124—125°; die Zusammensetzung ist  $C_8H_{16}(NO_2)_2$ .

Analyse: Ber. Procente: C 47.45, H 7.84.  
Gef. » » 47.28, » 7.73.

Im reinen Zustand ist Dinitrodiisobutyl vollkommen geruchlos und bei Erhitzung bis auf 205° unveränderlich; wird von Zinkstaub in essigsaurer Lösung bei schwacher Erhitzung sehr energisch und schnell zum Diamin reducirt; Bildung von Ammoniak wurde hierbei nicht wahrgenommen.

Das Diamin bildet eine starke, rauchende Base, welche sich bei Neutralisation mit Salzsäure erwärmt und mit atmosphärischer Kohlensäure leicht verbindet. Sein chlorwasserstoff- und salpetersaures Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus sehr gesättigten Lösungen. Die Platindoppelverbindung löst sich leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol, fast gar nicht in Aether und Benzol; aus heissem Wasser krystallisirt letztere in orangegelben Schuppen. Im Vacuum zur Trockne gebracht, bleibt dies Salz, bis auf 130° erhitzt, unveränderlich und enthält Pt 35.38 pCt., während die Theorie für die Formel  $C_8H_{16}(NH_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$  35.13 pCt Pt. (194.4) verlangt.

Die Constitution aller untersuchten Verbindungen, ausgehend von der Formel des Diisobutyls,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , muss offenbar die folgende sein:

$(\text{CH}_3)_2\text{CNO}_2\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$   $(\text{CH}_3)_2\text{CNH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$   
 tertiäres Mononitrodiisobutyl, Diisobutylamin Siedepunkt 145°;  
 Siedepunkt 201—202°;

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)_2$   
 Dinitrodiisobutyl, Schmp. bei 124—125°;

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{CH}_3)_2$   
 Diisobutyldiamin.

Bei Nitrirung von Diisopropyl, Octan, Heptan, Nononaphten etc. wurde bereits früher von mir auf die Bildung von stickstoffhaltigen Körpern hingewiesen, deren Siedepunkt weit höher liegt als bei den Mononitroverbindungen. Die Ergebnisse des eben besprochenen Theiles meiner Arbeit werfen auch auf die Beschaffenheit dieser Körper ein Licht: letztere sind wahrscheinlich Dinitroverbindungen.

Aus Diisopropyl wurde ein krystallinischer Körper gewonnen, der bei 206—208° flüssig wird. Eine ähnliche Verbindung (zwischen beiden Präparaten wurde ein Vergleich gemacht) erhielt Prof. Zelinsky bei der Elektrolyse des Kaliumnitroisopropansalzes.

Dinitrodiisobutyl und Dinitrodiisopropyl (in beiden ist die Stellung der Nitrogruppe tertiär) bilden infolge dessen in der Fettreihe die ersten Glieder von unzweifelhaft reinen Dinitroverbindungen, in denen die Nitrogruppen an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Beide zeichnen sich im Vergleich zu dem von V. Meyer und Kepler<sup>1)</sup> dargestellten Dinitropropan durch grosse Beständigkeit aus und lässt sich ausserdem mein Dinitrodiisobutyl im Gegensatz zu Dinitropropan leicht zu dem entsprechenden Amin reduciren.

## II.

Die Nitrirungsweise von Diisoamyl vom Sdp. 158—159° und dem spec. Gew.  $d_4^{20} = 0.7255$  blieb genau dieselbe, und nur der Erhitzungsgrad war um etwas höher als im vorhergehenden Falle gewählt. Auch hier resultirte hauptsächlich eine tertiäre Nitroverbindung (mehr als 60 pCt. vom Gesamtproduct). Letztere destillirte (bei 22.5 mm Quecksilberstand) bei 125° mit unbedeutender Zersetzung, während sie bei 749 mm Druck zwischen 235—237° unter starker Zersetzung siedet. Die Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_2$  fand sich durch eine Analyse bestätigt.

Analyse: Ber. Procente: C 64.17, H 11.23.

Gef. » » 63.97, » 11.24.

Das tertiäre Nitrodiisoamyl bildet eine Flüssigkeit und hat einen schwachen angenehmen Geruch, erinnernd an den des Kohlenwasser-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1709.

stoffs, von dem ausgegangen war; in Schnee mit Salz erstarrt es nicht; das spec. Gew.  $d_4^{20} = 0.9092$ . Durch Zinn und Salzsäure wird dasselbe zu dem entsprechenden Amin vom Sdp.  $190^\circ$  reducirt (Thermometersäule in Dampf, bei  $758$  mm).

Ausserdem wurde zu gleicher Zeit ein Neutralkörper abgesondert, welcher mit primärem Natriumsulfit eine krystallisirbare Verbindung bildet. Endlich hatte ich neben flüssigen Nitroverbindungen aus Diisoamyl eine beträchtliche Menge eines krystallinischen Körpers, vielleicht Dinitrodiisoamyl, erhalten.

### III.

Die Nitrirung von Isopropylbenzol wurde von mir bereits vor mehreren Jahren ausgeführt und darüber berichtet. Während damals eine Reindarstellung des Präparats nicht in meiner Absicht lag, war ich jetzt zwecks einer eingehenderen Untersuchung über verschiedene Reactionen und besonders Reduction dieser Nitroverbindung bestrebt, letztere in genügender Menge und durchaus rein zu erhalten. Zu diesem Zweck nitrirte ich Isopropylbenzol, das ich synthetisch aus Brompropyl und Benzol unter Anwendung von Aluminiumchlorid erhalten hatte. Nitriert wurde die Fraction des Kohlenwasserstoffs, deren Siedepunkt bei  $152.5$ — $153.5^\circ$  liegt und das spec. Gew.  $d_4^{20} = 0.8791$  besitzt, mittels Salpetersäure von  $1.075$  spec. Gew. bei  $100^\circ$ . Das entstandene rohe Nitroproduct wurde mit concentrirter Kalilauge<sup>1)</sup> (1:2) sorgfältig gereinigt und bei  $15$  mm fractionirt. Die Zusammensetzung der grössten Fraction vom Siedepunkt  $125$ — $127^\circ$  wurde analytisch bestimmt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{17}NO_2$ .

Procente: C 65.45, H 6.66, N 8.48.

Gef.     "     " 65.71,   " 6.61,   " 8.62.

Bei atmosphärischem Druck siedet diese Nitroverbindung bei  $224^\circ$  unter starker Zersetzung; das spec. Gew. ist  $d_4^{20} = 1.1176$ ;  $d_4^{25} = 1.1025$ ; zeigt Liebermann's Reaction. Die Constitutionsformel wurde durch die früheren Untersuchungen festgestellt und entspricht dem Phenylnitroisopropan (Phenyldimethylnitromethan),  $C_6H_5C(NO_2)(CH_3)_2$ , ebendasselbe findet sich auch eine Beschreibung des entsprechenden Amins.

### IV.

Die Nitrirung der drei Butylbenzole war für mich insofern von Interesse, als dadurch meine früheren Behauptungen bestätigt und

<sup>1)</sup> In die Kalilauge ging eine beträchtliche Menge von Nitroproducten über. Damit im Zusammenhang steht meine neue Arbeit über die Isomerisation bei der Synthese nach Friedel. Ein Theil davon ist bereits veröffentlicht, während der andere sogleich nach dieser Arbeit in Druck erscheinen wird.

andererseits neue Fragen, welche mit der Structur dieser Kohlenwasserstoffe im Zusammenhang stehen, gelöst werden konnten.

Es wurde Normalbutylbenzol vom Sdp. 183—185° und  $d_0^\circ = 0.8761$ ;  $d_{20}^\circ = 0.8620$  spec. Gew. mittels Salpetersäure von 1.075 spec. Gew. bei einer Temperatur von 100° nitrirt. Die Zusammensetzung der gewonnenen Nitroverbindung  $C_{10}H_{13}NO_2$  wurde auf Grund einer Analyse festgestellt.

Analyse: Ber. Procente: C 67.04, H 7.26.  
Gef. » » 66.98, » 7.08.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche im Schnee mit Salz nicht erstarrt; destillirt zwischen 151—152° bei 25 mm Druck ohne Zersetzung, zwischen 250—256° bei 758 mm Druck unter starker Zersetzung; das spec. Gew.  $d_0^\circ = 1.0756$ ;  $d_{20}^\circ = 1.0592$ . Brechungsindex ( $n$ ) bei 20° für Na-Flamme = 1.507464; Molecularrefraction nach der Formel  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d_0^\circ} = 50.33$ . Mit salpetriger Säure nach V. Meyer giebt diese Verbindung eine deutliche Reaction der Pseudonitrole, wobei eine Bildung von Nitrolsäure nicht im Geringsten zu bemerken war. Bei Behandlung ihrer Kaliumsalzlösung mit Brom bildete sich ein Monobromid, dessen Krystalle in Aetzalkalien unlöslich sind und bei 55—56° flüssig werden. Das Eisenoxysalz gleicht den Salzen der übrigen von mir dargestellten Nitroverbindungen<sup>1)</sup>. Auf Grund dieser That-sachen muss die Constitutionsformel für diese secundäre Nitroverbin-dung:  $C_6H_5CHNO_2(CH_2)_2CH_3$  sein, da früher bereits von mir nachgewiesen worden war, dass unter den angegebenen Bedingungen die Nitrogruppe an das Kohlenstoffatom gebunden wird, das mit Phenyl in Verbindung steht.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wurden ein Amin und ein Neutralkörper (wahrscheinlich ein Keton in Mischung mit dem entsprechenden Alkohol) gewonnen. Der Siedepunkt des Amins liegt bei 748 mm Druck zwischen 220—220.5° (Thermometersäule in Dampf); das spec. Gew.  $d_0^\circ = 0.9505$ ;  $d_{20}^\circ = 0.9367$ .

Sein salzsaures Salz ist in Wasser, Benzol, Alkohol und Aether leicht löslich; aus Wasser krystallisirt es in Nadelform, aus Benzol in seidenartigen dünnen Fäden. Bei einer Temperatur von 250° verkohlt das Salz, noch ehe es geschmolzen. Oxalsaures Salz krystalli-sirt in knollenartigen Aggregaten. Das Platindoppelsalz — goldgelbe Schuppen — ist in kaltem Wasser nur schwer löslich; wird unter schwacher Zersetzung bei 184—184.5° flüssig. Der ermittelte Platingehalt beträgt 27.5 pCt., während er für die Formel

<sup>1)</sup> Vergl. meine sehr empfindliche Reaction der primären und secundären Nitroverbindungen, angefangen von Nitrohexan.

$[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NH}_2\text{HCl}]_2 \text{Pt Cl}_4$  berechnet 27.43 pCt. Pt (194.4) betragen sollte.

Isobutylbenzol,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , vom Siedepunkt 170 bis 173° und dem spec. Gew.  $d_0^\circ = 0.8752$  und  $d_{20}^\circ = 0.8596$  wurde genau unter denselben Bedingungen wie die früheren Kohlenwasserstoffe nitriert. Die Ausbeute an tertiärem Nitroproduct war äusserst gering. Die aus dem Alkalisalze mittels Schwefelwasserstoff oder Borsäure ausgeschiedene Nitroverbindung hatte die Constitution  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ .

Analyse: Ber. Procente: C 67.04, H 7.26, N 7.82.

Gef. » » 66.87, » 7.11, » 7.7.

Es ist eine farblose, schwach riechende, ölige Flüssigkeit, welche im Schnee mit Salz nicht erstarrt; Siedepunkt bei 25 mm Druck zwischen 145–146°; bei gewöhnlichem Druck destillirt dieselbe bei 244° unter starker Zersetzung. Der Brechungsindex (n) beträgt bei 20° für Na-Flamme  $= 1.50746$ ;  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{M}{d_0^\circ} = 50.52$ .

Mit salpetriger Säure nach V. Meyer zeigt diese Nitroverbindung deutlich die Reaction der Pseudonitrole; Bildung von Nitroisäure wurde hierbei nicht wahrgenommen. Bei Einwirkung von Brom auf das Salz resultirt ein Monobromid  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrNO}_2$  (gefunden Br = 31.33 pCt., berechnet = 31.07 pCt.): eine ölige Flüssigkeit, die in Aetzkalkalien vollkommen unlöslich ist; das spec. Gewicht  $d_0^\circ = 1.4525$ ;  $d_{20}^\circ = 1.4333$ ; Brechungsindex (n) bei 20° für Na-Flamme  $= 1.55172$ ;  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d_0^\circ} = 57.538$ . Für die eben besprochene Nitroverbindung ist die einzig mögliche Constitutionsformel:  $\text{C}_8\text{H}_5\text{CHNO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

Das Natron- und Kalisalz krystallisiren leicht aus heissen verdünnten Alkalilösungen; Natronsalz löst sich in Wasser schwerer als das Kalisalz. Die Zusammensetzung des Natronsalzes  $\text{C}_8\text{H}_5\text{CNa}(\text{NO}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  wurde analytisch festgestellt.

Analyse: Ber. Procente: Na 11.44.

Gef. » » 11.37.

Die Wasserlösung des Natronsalzes zeigt charakteristische Reactionen mit verschiedenen Salzlösungen; die Salze der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich; viele davon in Aether und Benzol löslich, wie z. B. das Eisenoxysalz — wie bei den Nitroverbindungen überhaupt; das Silberoxysalz löst sich in Aether, das Kupferoxysalz bildet mit Ammoniak und Benzol intensiv blaue Lösungen. Im trocknen Zustande und bei gutem Verschluss erleidet dies Salz keine Veränderung, während hingegen andauernder Zutritt von Luft und wahrscheinlich sauren Dämpfen eine Zersetzung desselben bewirkt. Seine Zusammensetzung wurde analytisch bestimmt.

Analyse: Ber. für  $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}_2]_2\text{Cu}$ .

Procente: Cu 15.03.

Gef. » » 15.21.

Die Aetherlösung des Silberoxydsalzes reagirt bei gewöhnlicher Temperatur energisch mit verschiedenen Halogenverbindungen. So entsteht mit dem Monobromid dieser Nitroverbindung ein krystallinischer Körper; wahrscheinlich erfolgt hierbei die Synthese einer Dinitroverbindung.

Bei der Reduction des Natronsalzes der Nitroverbindung mittels Zinkstaub in alkalischer Lösung entsteht nur ein einziges Amin. Der Neutralkörper, welcher in sehr unbedeutender Menge auftritt, ist offenbar ein entsprechendes Keton.

Das durch fractionirte Destillation gereinigte Amin destillirt zwischen  $213.5-215^{\circ}$  (Thermometersäule in Dampf) bei 743 mm Quecksilberstand; das spec. Gewicht  $d_4^0 = 0.9390$ ;  $d_4^{20} = 0.9199$ ; Brechungsindex (n) bei  $20^{\circ}$  für Na-Flamme = 1.51226;  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d_4^0} = 48.623$ .

Die Salzsäureverbindung ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Benzol wenig löslich; krystallisirt aus Wasser in eckigen Nadeln; wird bei  $275-277^{\circ}$  flüssig und dabei braun gefärbt. Das salpetersaure Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich; krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, die strahlenförmig aus einander gehen. Die neutrale Verbindung mit Oxalsäure ist in Wasser und Alkohol leicht, in heissem Benzol sehr wenig und in Aether gar nicht löslich; krystallisirt aus Wasser in knollenartigen Aggregaten, aus Alkohol in dünnen langen Nadeln; wird unter Zersetzung bei  $120.5$  bis  $122^{\circ}$  flüssig. Das Pikrinsalz bildet gelbe Nadeln, die bei  $166-167^{\circ}$  schmelzen. Das Platindoppelsalz scheidet sich anfangs aus heisser concentrirter Lösung des salzsauren Salzes als eine dicke ölige Flüssigkeit aus, welche erst nach Zugabe von Wasser erstarrt; ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in goldgelben Schuppen; nimmt bei  $206-210^{\circ}$  eine sehr dunkle Farbe an. Im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht, besitzt es die Zusammensetzung  $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NH}_2\text{HCl}]_2 \text{Pt Cl}_4$ .

Analyse: Ber. Procenta: Pt (194.4) 27.43.  
Gef. " " 27.55.

Das tertiäre Butylbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , vom Siedepunkt  $166$  bis  $168^{\circ}$  lässt sich leicht nur bei einer Temperatur von ungefähr  $130^{\circ}$  mittels Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht nitriren, während eine solche von 1.075 spec. Gewicht beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  auch nach drei Tagen keine merkliche Wirkung zeigte. Das gewonnene Nitroproduct ist im vollkommen reinen Zustande noch nicht dargestellt.

Es ist eine mit Wasserdampf sich langsam verflüchtigende Flüssigkeit; zeigt deutlich V. Meyer's Reaction der Nitrosäuren. Das Eisenoxydsalz gleicht den Salzen anderer Nitroverbindungen. Das Kupferoxydsalz löst sich in Aether; das Kaliumsalz krystallisirt sehr schwer, das Natriumsalz ist in Alkohol leicht löslich.

## V.

Dibenzyl,  $C_6H_5CH_2 \cdot CH_2C_6H_5$ , wurde mittels Salpetersäure von 1.075 specifischem Gewicht bei  $100^\circ$  nitriert. Das durch Kohlensäure aus dem Kaliumsalz ausgeschiedene Nitroproduct destillirt, obwohl langsam, mit Wasserdampf. Die abdestillirte Substanz hat die Constitution  $C_6H_5CHNO_2CH_2C_6H_5$ .

Analyse: Ber. Procente: C 74.01, H 5.73.

Gef. » » 74.62, » 5.84.

Das Eisenoxyd verhält sich wie überall bei den Nitroverbindungen. Das Kupferoxydsalz ist in Wasser unlöslich, dagegen in Benzol löslich. Bei Behandlung des Kaliumsalzes mit Brom resultirt ein krystallinisches Bromid. Bei der Reduction durch Zinn und Salzsäure werden ein neutraler Körper (wahrscheinlich ein Keton oder ein entsprechender Alkohol) und ein Amin gebildet. Das salzsaure Salz krystallisirt sehr gut in seidenartigen Nadeln, wird bei  $251.5-252.5^\circ$  flüssig und dabei braun gefärbt. Das Platindoppelsalz krystallisirt aus Wasser mit zwei Molekülen Wasser und hat folgende Zusammensetzung:  $(C_{14}H_{13}NH_2HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ .

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  4.49,  $Pt_{(194.4)}$  23.95.

Gef. » » 4.49, » 23.77.

Dieses Resultat der Nitrirung gab mir die Veranlassung, um des Vergleiches willen das isomere Dibenzyl — unsymmetrisches Diphenyläthan,  $(C_6H_5)_2CHCH_3$ , unter genau denselben Bedingungen zu nitriren, da Anschütz und Römig<sup>1)</sup> bei Behandlung dieses Kohlenwasserstoffs mit Salpetersäure in essigaurer Lösung ganz andere Producte — keine Nitroproducte — erhielten. Meine Versuche darüber sind noch nicht zu Ende geführt.

## VI.

Nitrirungsversuche der Seitenkette des Toluols wurden von mir bereits vor vier Jahren ausgeführt und ihre günstigen Resultate schon veröffentlicht. Jetzt lag es in meiner Absicht, Darstellungsweisen zu finden, die eine gute Ausbeute der gewünschten Nitroverbindung möglich machten. Am besten gelingt die Nitrirung mittels Salpetersäure von 1.12 specifischem Gewicht bei einer Temperatur von  $100^\circ$ . Im Durchschnitt gewann ich an rohem Nitroproduct 50 pCt. von der theoretisch berechneten Menge. Die Ausscheidung aus dem Salz gelingt mit gleichem Erfolg mittels Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff oder Borsäure.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7(NO_2)$ .

Procente: C 61.31, H 5.11, N 10.22.

Gef. I. (mittels $CO_2$ )	»	»	61.36,	»	5.02,	»	—
» II. ( » $H_2S$ )	»	»	—	»	—	»	10.19.
» III. ( » $BO(OH)_3$ )	»	»	61.73,	»	5.29,	»	10.35.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 233, 327.

Das auf diesem Wege hergestellte Phenylnitromethan,  $C_6H_5CH_2(NO_2)$ , bildet eine gelbe, sehr schwach riechende Flüssigkeit, welche in Schmelze mit Salz nicht erstarrt. Destillirt bei 35 mm Druck zwischen  $141^\circ$  bis  $142^\circ$  unter geringer Zersetzung. Das gelbliche Destillat erlitt im Verlauf von 2 Monaten keine Veränderung. Bei gewöhnlichem Druck destillirt es unter starker Zersetzung bei  $225-227^\circ$  (es tritt Wasser auf, Stickstoffoxyde, Benzaldehyd); specifisches Gewicht  $d_4^{20} = 1.1756$ ;  $d_4^{20} = 1.1598$ ; Brechungsindex ( $n$ ) bei  $20^\circ$  für Natrium-Flamme  $= 1.53230$ ;  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d_4^{20}} = 36.61$ .

Nach dem Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck zu urtheilen, erweist sich meine Nitroverbindung als identisch mit Phenylnitromethan, das längst vorher<sup>1)</sup> von Gabriel dargestellt worden war; unterscheidet sich aber im Siedepunkt bei 35 mm Druck sehr wesentlich von Phenylnitromethan, welches vor Kurzem erst von Hollemann<sup>2)</sup> nach V. Meyer's Methode aus Benzylchlorid erhalten wurde. Hollemann's Verbindung destillirte bei 35 mm Druck zwischen  $158-160^\circ$ . Worin die Ursache liegt, dass die Siedetemperaturen nicht übereinstimmen, kann definitiv nur durch weitere Untersuchungen ermittelt werden; Vermuthungen auszusprechen, die mehr oder weniger wahrscheinlich sind, erscheint im Augenblick nicht nothwendig. Die Eigenschaften des Natronsalzes meines Präparats stimmen vollständig mit denen Hollemann's überein; es zeigt scharf V. Meyer's Reaction der Nitrosäuren; seine Lösung zeigt charakteristische Reactionen mit Wasserlösungen anderer Salze. Das Eisenoxydsalz — wie bei anderen Nitroverbindungen. Das Kupferoxydsalz ist in Benzol löslich; das Silberoxydsalz dagegen weder in Benzol noch in Aether löslich. Mit den Salzen der schweren Metalle wurden mittels verschiedener Halogenverbindungen synthetische Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind, ausgeführt. Bei der Reduction von Phenylnitromethan mittels Zinn und Salzsäure wurde ein Amin gewonnen, das bei  $182^\circ$  (Bar. 749 mm) siedet und das specifische Gewicht  $d_4^{20} = 0.9797$  besitzt; Brechungsindex ( $n$ ) bei  $20^\circ$  für Natrium-Flamme  $= 1.54015$ ;  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d_4^{20}} = 34.275$ .

Die physikalischen Eigenschaften diesesamins bestätigen seine Identität mit Benzylamin. Das salzsaure Salz meines Präparats krystallisirt aus Alkohol in viereckigen rechtwinkligen Tafeln. Bei  $120^\circ$  getrocknet wird dasselbe bei langsamer Temperatursteigerung zwischen  $246-250^\circ$  flüssig. Wenn man jedoch die mit diesem Salz gefüllte Capillarröhre in ein bis auf  $240^\circ$  erwärmtes Bad eintaucht, so wird

<sup>1)</sup> Jahresber. 1885, 1492 und diese Berichte 19, 1145.

<sup>2)</sup> Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 13, 403.

das Salz unter langsamer Temperatursteigerung bei 248° flüssig; ist endlich das Salz bis auf 248° erwärmt, so schmilzt das Salz im Capillarrohr bei 255—256°. Einmal erstarrt wird das Salz zum zweiten Mal bei 230—235°, zum dritten Mal bei 220—225° flüssig. Offenbar wird durch anhaltende Erwärmung bei hoher Temperatur eine Zersetzung bewirkt, wodurch die verschiedenen Verflüssigungsangaben verschiedener Autoren<sup>1)</sup> möglicherweise sich erklären lassen.

## VII.

Mesitylen, von Kahlbaum bezogen, wurde mittels Salpetersäure von 1.155 spec. Gew. bei 100° nitriert. Die auf gewöhnlichem Wege aus dem Salz mittels Kohlensäure ausgeschiedene Nitroverbindung wurde unmittelbar krystallinisch gewonnen und zur Reinigung mit Wasserdampf abdestillirt. Die im Vacuum getrockneten Krystalle werden bei 46—47° (fast vollständig bei 46.8°) flüssig. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Benzol, Aether, Petroleumäther erleidet der Schmelzpunkt keine Veränderung. Krystalle, welche nicht mit Wasserdampf abdestillirt waren, wurden bei 45—46° flüssig. Die Zusammensetzung wurde analytisch bestimmt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}NO_2$ .

Procente: C 65.45, H 6.66, N 8.48.

Gef. » » 65.07, » 6.47, » 8.33.

Dieses Xylynitromethan,  $C_6H_3\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ \diagdown \\ CH_2NO_2 \end{matrix}$ , bildet dicke spindelartige oder (aus Alkohol) viereckig längliche farblose, fast geruchlose Krystalle. Auch bei langer Aufbewahrung im Exsiccator verändert es sich nicht. Ist in Aether, Benzol, Alkohol leicht, in Petroleumäther nur schwer löslich; reagirt bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit Alkalilösungen; erwärmt wird es langsam aber vollständig durch Sodalösung aufgelöst und aus der Lösung durch schwache Schwefelsäure unverändert gefällt. Alkalisalze sind in Alkohol leicht löslich, in kalten concentrirten Laugen unlöslich, obwohl sie daraus, allerdings nur schwer, krystallisiren können. Die Reaction auf Nitrosäure nach V. Meyer gelingt damit sehr gut; andere Salzlösungen zeigen charakteristische Reactionen. Das Eisenoxydsalz wie bei allen übrigen Nitroverbindungen, das Kupferoxydsalz ist in Benzol und Aether löslich, das Silbersalz löst sich in Benzol, in Aether dagegen nicht. Mit Salzen der schweren Metalle wurden auch in diesem Falle synthetische Versuche, die noch nicht zu Ende geführt sind, ausgeführt. Bei Behandlung mit Brom giebt diese Nitroverbindung in alkalischer Lösung ein flüssiges Monobromid, welches mit Aetzkali ein in Wasser schwer lösliches Salz bildet. Letzteres zeigt mit Eisenchlorid eine Reaction

<sup>1)</sup> Spica, Curtius, Lederer, Hoogewerff, v. Dorp. Siehe Beilstein's Handbuch der organ. Chemie.

analog andern Nitroverbindungen. Zu gleicher Zeit mit dem Monobromid entsteht eine schwere Flüssigkeit, welche mit Alkali nicht reagirt. Bei weiterer Einwirkung von Brom auf das Monobromidsalz bildet sich ein krystallinischer Körper, welcher noch nicht näher untersucht worden ist.

Xylylnitromethan wird mittels Zinn und Salzsäure zu einem Amin reducirt, das bei 220—221° siedet (corr. bei 758 mm) und die Zusammensetzung  $C_9H_{11}NH_2$  besitzt.

Analyse: Ber. Procents: C 80.00, H 9.63.  
Gef. » » 80.29, » 9.68.

Es ist eine starke Base, welche sich mit der atmosphärischen Kohlensäure sehr energisch verbindet; der Geruch ist ähnlich dem anderer Fettamine; das spec. Gew.  $d_4^{20} = 0.9631$ ;  $d_4^{30} = 0.9509$ , Brechungsindex  $(n_D)^{20.5} = 1.53046$ ;  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d^{20.5}} = 43.927$ .

Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in unregelmässigen Nadeln, welche zu Bündeln vereinigt sind; geht bei 245—246° unter einiger Zersetzung in eine braune Flüssigkeit über. Salpetersaures Salz löst sich unschwer in Wasser und Alkohol und krystallisirt gleich dem salzsauren Salz; bläht sich bei der Verflüssigung bei 180° auf. Das Platindoppelsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich; krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden orangegelben Schuppen. Bei der Verflüssigung erleidet es eine volle Zersetzung. Ueber Schwefelsäure getrocknet besitzt das Chloroplatinat die Zusammensetzung  $[C_9H_{11}NH_2HCl]_2PtCl_4$ .

Analyse: Ber. Procents: Pt (194.4) 28.78.  
Gef. » » 28.57.

Bei andauerndem Kochen mit Salpetersäure von 1.155 spec. Gewicht bildet Xylylnitromethan eine mit Wasserdampf flüchtige — Mesitylensäure — und unflüchtige Säuren, welche letztere wahrscheinlich identisch sind mit denen, welche von Fittig<sup>1)</sup> bei unmittelbarer Einwirkung von Salpetersäure auf Mesitylen gewonnen wurden.

Durch alle angeführten Thatsachen werden meine früheren Schlüsse bestätigt:

1. Lässt sich in der Fettreihe die CH-Gruppe leichter nitriren.
2. Tritt in der aromatischen Reihe bei Anwendung schwacher Salpetersäure die Nitrogruppe vorwiegend an das Kohlenstoffatom, welches an Phenyl gebunden ist.
3. Werden die Methylgruppen sogar wenn sie unmittelbar an Phenyl gebunden sind, schwerer als andere Gruppen nitriert.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 141, 144; 147, 296.

4. Verläuft am schwersten die Nitrirung der Methylgruppen, welche nicht unmittelbar an Phenyl gebunden sind.

5. Werden mittels schwacher Salpetersäure Mononitroverbindungen weiter nitriert.

Um auch hier etwaige Regelmässigkeiten der Nitrirung zu erforschen, wurde von mir eine ganze Reihe von Versuchen mit sowohl fetten als auch aromatischen Nitroverbindungen (darunter isomere Nitrotoluole) vorgenommen.

6. Als erste Oxydationsphase der Kohlenwasserstoffe mittels schwacher Salpetersäure erscheint deren Nitrirung.

Um sich bei andern Verbindungen davon zu überzeugen, wurde eine Reihe von Nitrirungsversuchen verschiedenartiger organischer Körper mittels schwacher Salpetersäure in Angriff genommen. Einige Versuche mit Pyridinbasen, Säuren, ungesättigten Kohlenwasserstoffen haben bereits zu den erwarteten Ergebnissen geführt und wurden seinerzeit veröffentlicht<sup>1)</sup>.

7. Sowohl jetzt, als auch früher gewann ich in allen Fällen zuerst Salze von primären und secundären Nitroverbindungen; eine andere Trennungsmethode derartiger Nitroproducte existirt vorläufig nicht. Durch fractionirte Destillation konnten die hochsiedenden Nitroverbindungen, welche sich, besonders im Gemisch mit Nebenproducten, leicht zersetzen, schwer gereinigt werden. Anfangs wollte mir die Reindarstellung von freien Nitroverbindungen lange Zeit nicht gelingen. Sogar bei Anwendung von verdünnter Schwefel-Salpeter-Essigsäure faud bei 0° stets eine Zersetzung statt mit Ausscheidung von Stickstoffoxyden, Ketonen und Aldehyden. Diese Beobachtung wurde von mir bereits vor 3 Jahren veröffentlicht<sup>2)</sup>, und es freut mich, dieselbe durch die Arbeit von Nef<sup>3)</sup> bestätigt zu finden. Doch damals schon wurde von mir eine Ausscheidungsmethode vorgeschlagen, welche vollkommen reine Nitroverbindungen aus deren Salzen mittels Schwefelwasserstoff und Kohlensäure darzustellen ermöglicht. Die neuen von mir festgestellten Thatsachen bestätigen meine frühere Behauptung, dass diese schwachen Säuren zur Ausscheidung der Nitroverbindungen sehr bequem angewandt werden können; als drittes, gleichfalls sehr bequemes Ausscheidungsmittel liesse sich Borsäure empfehlen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. Phys.-Chem. Ges. 1894, [1], 380, [2], 16; 1893, [2], 102.

<sup>2)</sup> Journ. d. russ. Phys.-Chem. Ges. 1892, 202, [2].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 280, 263.

<sup>4)</sup> Auf die Schrift von Nef »Ueber Structur der Nitroparaffinsalze« erschien vor Kurzem eine Bemerkung von V. Meyer. Ich theile vollkommen die Ansicht des Letzteren, genau dieselben Bemerkungen wurden vor 1/2 Jahr von mir in der chem. Section zu Moskau gemacht.

8. Bei der Reduction der Nitroverbindungen resultirten stets Neutralkörper in grösseren oder kleineren Mengen: Aldehyde, Ketone, deren Condensationsproducte, Alkohole.

## VIII.

Theils um das Nitrirungsverfahren mittels schwacher Salpetersäure zu vereinfachen, theils um die in Punkt 6 aufgestellte Behauptung zu begründen, habe ich bereits seit langer Zeit Nitrirungsversuche mittels Salpetersäure im offenen Gefäss gemacht, und die Resultate lassen sich vorläufig wie folgt zusammenfassen.

Kohlenwasserstoffe, die sich bei 100° in zugeschmolzenen Glasröhren nitriren lassen, können auch beim Kochen mit Salpetersäure von derselben Concentration in offenen Gefässen nitriert werden, obwohl im letzten Fall die Reaction mehr Zeit in Anspruch nimmt und die Ausbeute geringer ist. Durch Zugabe von Kaliumnitrit wird weder die Reaction beschleunigt, noch die Ausbeute erhöht. Bei Nitrirung im offenen Gefäss war die Ausbeute sehr gross für Diphenylnitromethan.

Bekanntlich giebt Mesitylen bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure von 1.155 spec. Gewicht Mesitylensäure. Wenn man nun die Einwirkung der Salpetersäure unterbricht, sobald die ölige Schicht schwerer geworden als die Wasserlösung, so resultirt eine bedeutende Menge des oben besprochenen Xylylnitromethans. Nach Angaben von Fittig und Storer<sup>1)</sup> wird als Oxydationsnebenproduct des Mesitylens in diesem Falle Nitromesitylen vom Schmp. 41—42° gewonnen. In welchem Verhältniss die letztere Verbindung zu der meinigen steht, muss nothwendigerweise bestimmt werden. Um einen Vergleich möglich zu machen, muss Fittig's Nitromesitylen auch auf anderm Wege hergestellt werden.

Die Untersuchungen über die genannten Verbindungen und die Nitrirungsreaction selbst werden von mir fortgesetzt und das bereits gesammelte Material für den Druck bearbeitet.

Ich halte es für eine angenehme Pflicht, den Studenten: E. Orlof, Prihotko, Brick, Nikitin, Sidorenko für ihre Theilnahme an der abgehandelten Untersuchung meine Anerkennung auszusprechen.

Universitätslaboratorium zu Moskau. Juni 1895.

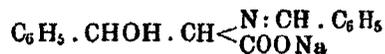
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 147, 2.

383. E. Erlenmeyer jun.: Ueber Isodiphenyloxäthylamin, ein  
Condensationsprodukt von Benzaldehyd und Glycocoll.

(Eingeg. am 22. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Bei der Condensation von Benzaldehyd und Glycocoll durch Natronhydrat in der Kälte entstehen, wie früher<sup>1)</sup> mitgetheilt, zwei Körper. Der eine davon ist das Natronsalz einer Säure von der Formel  $C_{16}H_{14}NO_3Na$ . Nach dieser Formel ist der Körper entstanden aus 1 Mol. Glycocoll und 2 Mol. Benzaldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser. Durch Säuren zersetzt sich das Natronsalz in Phenyl- $\alpha$ -amidomilchsäure und Benzaldehyd entsprechend der Gleichung  $C_{16}H_{14}NO_3Na + HCl + H_2O = C_9H_{11}NO_3 + C_6H_5CHO + NaCl$ .

Auf Grund dieser Zersetzung habe ich für das Natronsalz die Formel



aufgestellt. Das Vorhandensein der Hydroxylgruppe konnte ich durch die Darstellung der acetylrten Säure nachweisen.

Neben diesem Natronsalz entsteht nun ein anderer in Alkohol löslicher, in Wasser unlöslicher Körper, über dessen Constitution ich heute Mittheilung machen möchte.

Dieser Körper entsteht nicht nur neben dem Natronsalz, sondern auch aus demselben, wenn man es mit Benzaldehyd und Natronhydrat in der Kälte stehen lässt, sodass wohl ein genetischer Zusammenhang zwischen beiden Körpern anzunehmen ist.

Eine Analogie dieses Körpers mit dem Natronsalz in Bezug auf die Atomverkettung macht sich durch die Gleichartigkeit in der Reactionsweise geltend. Wie das Natronsalz durch Säuren in die Amidosäure und Benzaldehyd zerfällt, so spaltet sich dieser Körper durch Salzsäure leicht in Benzaldehyd und eine Aminbase. Ebenso lässt er sich durch Essigsäureanhydrid in eine Monoacetylverbindung überführen. Hierdurch wird es wahrscheinlich, dass dieser Körper ebenfalls die Gruppe



enthält.

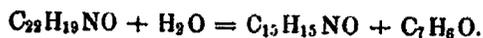
Auf Grund der Analysen, die zwischen 4—5 pCt. N und zwischen 83—84 pCt. C ergaben, hatte ich anfangs für den Körper die empirische Formel  $C_{23}H_{19}NO$  annehmen und die Entstehung desselben aus Benzaldehyd und Glycocoll durch die Gleichung



ausdrücken zu müssen geglaubt, wenn auch die bei der Analyse ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3445 und Ann. d. Chem. 284, 36.

gefundenen Zahlen hinter den von der Formel  $C_{22}H_{19}NO$  verlangten stets zurückblieben. Aus einem Körper dieser Formel konnte sich dann unter Abspaltung von Benzaldehyd eine Base der Formel  $C_{15}H_{13}NO$  bilden:



Aber auch die Analysen der Base gaben stets zu geringen Kohlenstoffgehalt, so dass diese Formel fallen gelassen wurde.

Die folgenden Beobachtungen führten nun zu dem sehr merkwürdigen Resultat, dass die vorliegende Base Isodiphenyloxäthylamin ist:  $C_6H_5CH(OH) \cdot CHNH_2 \cdot C_6H_5$  und zu dem Diphenyloxäthylamin von Goldschmidt und N. Polonowska <sup>1)</sup> in demselben Verhältnisse steht wie das Isohydrobenzoïn zum Hydrobenzoïn, während das ursprüngliche Condensationsproduct die Benzylidenverbindung des Isodiphenyloxäthylamins vorstellt.

Bei dem Versuche, die Base durch Destillation mit Zinkstaub vom Sauerstoff zu befreien, bildete sich neben Ammoniak ein fester Körper, der sich durch Schmelzpunkt, Geruch, durch die Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol und Aether und durch seine Ueberführung in ein Dibromid vom Schmp.  $237^{\circ}$  als Stilben zu erkennen gab.

Bei der Verbrennung der Base hatte ich vorübergehend das Auftreten eines gelben Körpers beobachtet und dachte mir, dass derselbe, entsprechend der Stilbenbildung, Benzil sein könnte. Auf Grund dieser Annahme unterwarf ich die Base der Oxydation mit Salpetersäure und konnte in der That ohne Schwierigkeit Benzil gewinnen, welches sich leicht durch Krystallform und seine charakteristischen Reactionen identificiren liess. Daneben entstehen hier, ebenso wie Fittig und Ammann <sup>2)</sup> bei der Oxydation des Isohydrobenzoïns angegeben haben, besonders bei Verwendung sehr concentrirter Salpetersäure, viele harzige Producte.

Auf Grund der Bildung von Stilben und Benzil ist wohl für die Base die Atomgruppierung  $C_6H_5 \cdot C \cdot C \cdot C_6H_5$  nachgewiesen, aber noch keine Entscheidung getroffen, ob die Base 15 oder nur 14 Kohlenstoffatome enthält.

Weiteren Aufschluss über die Constitution der Base suchte ich zu erhalten dadurch, dass ich dieselbe auf dem Wege der Diazotirung in das zugehörige Glycol verwandelte. Die auf diesem Wege erhaltene Verbindung zeigte sofort den Schmelzpunkt  $119.5^{\circ}$ . Sie gab bei der Analyse Zahlen, welche sehr gut auf die Formel  $C_{14}H_{14}O_2$  stimmten. Schmelzpunkt wie Analyse führten zu der Annahme, dass der Körper Isohydrobenzoïn sei. Die aus Aether erhaltenen Krystalle zeigten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 492 und 21, 483.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 168, 76.

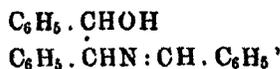
auch dieselbe merkwürdige Hemimorphie, wie sie von Bodewig<sup>1)</sup> in der Abhandlung von Forst und Zincke erwähnt wird.

Durch Benzoylchlorid erhielt ich ein Benzoat, welches glatt bei 130° schmolz, wie das Monobenzoat des Isohydrobenzöins.

Endlich hatte Hr. Privatdocent Dr. Bruhns die Freundlichkeit, meine Krystalle zu messen, und fand vollständige Uebereinstimmung mit den Messungen, die Bodewig an dem Isohydrobenzöin von Forst und Zincke vorgenommen hat, so dass an einer Identität beider Körper nicht zu zweifeln ist.

Auf Grund der Bildung von Isohydrobenzöin ergibt sich demnach für meine Base in ungezwungener Weise die Formel  $C_{14}H_{15}NO$  oder aufgelöst  $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHNH_2 \cdot C_6H_5$ , womit auch die Analysen der Base und ihres salzsauren Salzes aufs beste übereinstimmen. Ferner lässt sich noch für die Richtigkeit dieser Formel die folgende Reaction anführen. Erhitzt man nämlich die Base, welche bei 128° schmilzt, nur wenig über 130°, so zersetzt sie sich unter Wasserabspaltung. Setzt man darauf Salzsäure zu, so scheidet sich Benzaldehyd ab, der mit Wasserdampf abgetrieben wird. Macht man nun die Lösung alkalisch und destillirt wieder mit Wasserdampf, so geht in einer dem Benzaldehyd entsprechenden Menge Benzylamin über. Die Base lässt sich also zersetzen in Benzaldehyd und Benzylamin.

Für das ursprüngliche Condensationsproduct ergibt sich dann die Formel  $C_{21}H_{19}NO$  oder aufgelöst:



womit einerseits die leichte Zersetzlichkeit des Körpers in die Base und Benzaldehyd und andererseits die leichte Bildung desselben aus der Base und Benzaldehyd beim Kochen der beiden in alkoholischer Lösung aufs beste im Einklang steht.

Wie bereits erwähnt, ist mit der vorliegenden Base stereochemisch isomer die Base, welche Goldschmidt und Polonowska bei der Reduction von Benzoinoxim oder Benzilmonoxim erhielten. Nach der Beobachtung von Polonowska entsteht neben dieser Base in sehr geringer Menge eine Base, die bei 128° schmilzt und die dem Schmelzpunkt nach zu urtheilen mit der von mir aufgefundenen Base identisch ist.

Die beiden Basen und die beiden Hydrobenzöine stehen ja in demselben Verhältniss zu einander, wie Traubensäure zu Mesoweinsäure. Wenn es sich nun darum handelt, die Frage zu entscheiden, welche der beiden Basen und welches der beiden Hydrobenzöine dem Typus der Traubensäure und welche dem Typus der Mesoweinsäure

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 182, 279.

entspricht, so scheint mir die Antwort auf diese Frage bereits gegeben durch die Krystallbilder des Isohydrobenzöins, welche sich in der Abhandlung von Forst und Zincke<sup>1)</sup> vorfinden. Die dort abgebildeten Krystalle, welche zusammengewachsen erscheinen, stellen Bild und Spiegelbild zu einander dar, und es dürfte wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass man durch Krystallisation eine Trennung des Isohydrobenzöins in optisch active Componenten bewerkstelligen kann<sup>2)</sup>. Danach entspricht das Isohydrobenzöin dem Traubensäuretypus und das Gleiche gilt von meiner Base, die in genetischem Zusammenhang mit Isohydrobenzöin steht und gleichfalls bei der Krystallisation Hemimorphie zeigt. Die isomere Base aber vom Schmelzpunkt 161° sowie das Hydrobenzöin müssen dem Mesowein säuretypus zugerechnet werden.

Wenn aus dem Vorstehenden auch die Atomverkettung der bei der Condensation von Benzaldehyd und Glycocoll entstehenden Körper erhellt, so lässt sich vorläufig doch noch kein endgültiges Urtheil fällen über den merkwürdigen Verlauf der Reaction.

Meine weitere Aufgabe wird es sein, den Zusammenhang zwischen dieser Reaction und der von Curtius und Lederer<sup>3)</sup> beschriebenen, bei der aus Benzaldehyd und Glycocoll bei 130° Benzylamin entsteht, festzustellen, denn es ist ebenso möglich, dass die beiden Reactionen nur analog sind — d. h. ebenso gut wie aus Benzaldehyd und Glycocoll Benzylamin entsteht, könnte sich aus Phenyl- $\alpha$ -amidomilchsäure und Benzaldehyd Diphenyloxäthylamin bilden —, als vielmehr, dass die Bildung meiner Base der Bildung des Benzylamins vorausgeht.

Um einen besseren Einblick in das Wesen obiger Reactionen zu gewinnen, werde ich einerseits dieselbe auf andere Aldehyde und Ketone ausdehnen, andererseits habe ich das Methylamin und Benzylamin mit Benzaldehyd in Reaction gebracht und hoffe besonders durch die letzteren Reactionen meinem Ziele näher zu kommen.

Endlich habe ich das Studium des isomeren Diphenyloxäthylamins (Schmp. 161°) aufgenommen und werde dasselbe einer genauen Vergleichung mit der vorliegenden Diphenyloxäthylaminbase unterziehen.

Ausführliche Mittheilung folgt in den Annalen der Chemie.

Strassburg i. E., Universitätslaboratorium, Juli 1895.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 182, 279.

<sup>2)</sup> Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 2462.

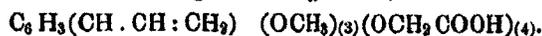
384. Ch. Gassmann und Eug. Krafft: Ueber Eugenol-  
derivate.

(Eingegang. am 22. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Eugenol giebt mit grosser Leichtigkeit, mit Monochloressigsäure behandelt, Eugenolessigsäure. Es war von Interesse, die Umlagerung dieser Eugenolessigsäure in alkalischer Lösung zu erforschen und speciell die Oxydation der Isoeugenolessigsäure zu Vanillinessigsäure zu untersuchen.

Die Umlagerung der Eugenolessigsäure bewirkt man in wässriger und in amyalkoholischer Lösung. Dieselbe ist glatt und bilden sich nur wenig Nebenproducte. Was die Oxydationsproducte der Isoeugenolessigsäure anbelangt, so wurde in alkalischer oder besser neutraler Permanganatoxydation die Bildung von Vanillinessigsäure und Acetaldehyd als Hauptproducte wahrgenommen. Die Spaltung der Vanillinessigsäure mit Säuren gab bei niedriger Temperatur schlechte Ausbeuten, bei höherer ist sie etwas besser.

Eugenolessigsäure,



Kocht man während 20 Stunden am Rückflusskühler 65 g Eugenol mit 130 g 30.6 procentiger Natronlauge und 37.5 g Monochloressigsäure auf dem Sandbade, so bildet sich das Natriumsalz der Eugenolessigsäure.

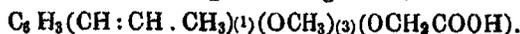
Die freie Säure erhält man bequem durch Zusatz von 111 g 14 procentiger Salzsäure zum Reaktionsgemisch, wobei sie sich als Krystallkuchen abscheidet. Mit Wasserdampf ist sie flüchtig, jedoch schwer. Man krystallisirt sie entweder aus warmem Wasser oder aus verdünntem Alkohol um und erhält so Nadeln vom Schmp. 75°.

Sie ist schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, Benzol und Ligroin löslich, löst sich auch in Aether und bildet leicht Salze, aus welchen sie Kohlensäure nicht verdrängt.

Die Kohlenstoffwasserstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 64.85, H 6.32.  
Gef. » » 65.00, » 5.90.

Isoeugenolessigsäure,



40 g Eugenolessigsäure werden mit 84 g Kaliumhydroxyd und 122 g Amylalkohol während 20 Stunden am Rückflusskühler auf 145° erhitzt; man destillirt nun den Amylalkohol mit Wasserdampf ab und lässt zum erkalteten Reaktionsgemisch bei 0–5° 200 g kalte Salzsäure von 30 pCt. und 100 g Wasser, beide gemischt einfließen, wobei sich die Isoeugenolessigsäure abscheidet. Man filtrirt die erhaltene weisse

Krystallmasse ab, wäscht sie mit Wasser aus und krystallisirt dieselbe aus verdünntem Alkohol um. Sie bildet weisse Nadeln, schmilzt bei 92—94°, lässt sich nicht aus Wasser umkrystallisiren, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Petroläther. Ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich, werden jedoch durch überschüssiges Alkali ausgefällt, da sie in diesem wenig löslich sind.

Die Kohlenstoffwasserstoffbestimmung ergab:

Analys: Ber. Procente C 64.85, H 6.32.  
Gef. » » 64.50, » 6.00.

Die Eugenolessigsäure lässt sich noch folgendermaassen in ihr Isoderivat umlagern:

Man trägt 1 Th. Eugenolessigsäure in die Lösung von 2.5 Th. Kalihydrat in 5 Th. Wasser ein, verdampft die Lösung und erwärmt entweder 10 Stunden auf 150° oder schnell auf 200° und bleibt  $\frac{1}{2}$  Stunde bei dieser Temperatur. Man trägt nun in ca. 6 Th. kalte (0—5°) Salzsäure ein, nachdem man die Schmelze mit Wasser aufgenommen hat, und isolirt durch Filtration und nachmalige Krystallisation die Isoeugenolessigsäure.

Isoeugenolessigsäure erhält man auch noch durch 15 stündiges Erwärmen von 16 g Isoeugenol mit 10 g Monochloressigsäure und 27 g 30.6 procentiger Natronlange am Rückflusskühler. Die freie Säure wird in der Kälte durch 30 g Salzsäure (30 pCt.) ausgeschieden und besitzt ganz oben erwähnte Eigenschaften.

Vanillinessigsäure,  $C_6H_3(COH)_{(1)}(OCH_3)_{(3)}(OCH_2COOH)_{(1)}$ .

21.6 g Isoeugenolessigsäure werden in 200 g Wasser, welches 4 g Natriumhydroxyd enthält, gelöst. Zu dieser Lösung lässt man tropfenweise unter Rühren die Lösung von 21.1 g Kaliumpermanganat in 525 g Wasser und 16 g 50 procentiger Essigsäure fliessen, wobei Acetaldehydgeruch unter gleichzeitigem Entfärben der Lösung auftritt. Nachdem Alles zugegeben worden ist, kocht man auf, filtrirt vom Manganperoxyd, kocht die filtrirte Lösung mit Thierkohle, filtrirt, engt ein und versetzt mit Salzsäure im Ueberschuss. Ein Theil der Vanillinessigsäure scheidet sich ab; der Rest wird der Flüssigkeit durch Aether entzogen.

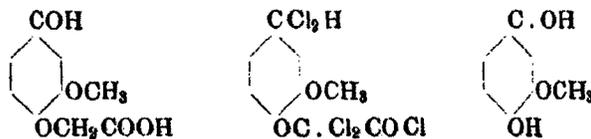
Vanillinessigsäure bildet, aus Alkohol krystallisirt, weisse Krystalle vom Schmp. 188—190°. Sie ist in warmem Wasser löslich, löst sich in Alkohol und den meisten gebräuchlichen Solventien. Dieselbe ist identisch mit der in diesen Berichten 19, 3055 beschriebenen Aldehydsäure<sup>1)</sup>. Als solche bildet sie Salze, welche Kohlensäure intact lässt, und eine weisse Bisulfidverbindung.

<sup>1)</sup> Erhalten aus Vanillin und Monochloressigsäure.

Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. Procente C 57.14      H 4.77.  
Gef.    »    » 57.5                    » 4.5.

Wird 1 Th. dieser Vanillinessigsäure mit 2 Th. Phosphorpentachlorid auf 130° bis zu ganzer Verflüssigung erwärmt, und wirft man nachher in kochendes Wasser, so extrahirt Aether aus der Lösung Vanillin, welches durch Schmelzpunkt und sonstige Verhalten charakterisirt wurde. Daneben scheint sich Trichloressigsäure und Kohlensäure gebildet zu haben. Die Reaction verläuft wahrscheinlich folgendermaassen:



Salzsäure greift unter 180° die Vanillinessigsäure wenig an und wirkt bei 210° verharzend neben wenig Vanillinbildung ein.

Klingenthal, Laboratorium der Farbenfabriken A. Ossinger & Co. und Mülhausen, Chemieschule.

### 385. R. J. Knoll und Paul Cohn: Ueber Naphtylindoxazen.

(Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.)

(Eingegangen am 25. Juli.)

Vor kurzer Zeit haben wir über die Darstellung des *o*-Bromphenylnaphtylketons berichtet <sup>1)</sup>. Dasselbe wurde durch Condensation von *o*-Brombenzoylchlorid und Naphtalin mit Hilfe von frisch bereitetem Aluminiumchlorid als ein schön krystallisirender Körper vom Schmp. 89° erhalten. Es trat an uns die Aufgabe heran, dieses Keton in das entsprechende Oxim überzuführen. Mehrere Versuche zeigten, dass die Oximirung äusserst schwierig vor sich geht. Als das relativ beste Verfahren wurde noch jenes erkannt, wo das Keton mit einem Ueberschuss von Hydroxylaminchlorhydrat, Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure in einer Druckflache 196 Stunden am Wasserbade erhitzt wurde. Der Kolbeninhalt besteht trotz der langen Zeit des Erhitzens aus viel unverändertem Keton und kleinen Mengen des Oxims. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol kann das bei weitem niedriger schmelzende und löslichere Keton von dem

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte, Februar 1895.

Oxim getrennt werden. Man erhält so durch diese wiederholte Behandlung eine in kleinen Nadelchen krystallisirende, bei  $165^{\circ}$  scharf schmelzende Substanz, welche schwer löslich in Weingeist und Petroleumäther, leicht löslich in Essigäther gefunden wurde. Auffallender Weise ist dieses vermeintliche Oxim  $C_6H_4Br.C:NOH.C_{10}H_7$  in Lauge nicht löslich und verhält sich auch gegen Fehling'sche Lösung inactiv.

Analyse: Ber. Procente: C 62.58, H 3.68, Br 24.54.  
Gef. » » 62.61, » 3.99, » 24.52.

Wir betonen dieses abnorme und deshalb interessante Verhalten gegen die beiden Reagentien ausdrücklich, weil wir vermuthen — was allerdings erst durch weitere Versuche bewiesen werden muss — dass hier eine Umlagerung vorliegt; denn durch den Eintritt einer Naphtylgruppe sollten die sauren Eigenschaften einer solchen Verbindung eher verstärkt als vermindert werden.

Wird nun dieser bromhaltige Körper mit alkoholischer Kalilauge einige Stunden gekocht, so scheidet sich unter Gelbfärbung der Lösung Bromkali aus. Nach vollendeter Reaction digerirt man die angesäuerte Lösung einige Zeit am Wasserbade zur Entfernung des Alkohols, wobei sich in der Wärme ein gelblich gefärbtes Oel auszuscheiden beginnt, das beim Abkühlen und gleichzeitigen Reiben mit dem Glasstabe zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dieselbe krystallisirt in Nadelchen, schmilzt scharf zwischen  $92$  und  $93^{\circ}$  und wurde, nach der Kjeldahl'schen Methode geprüft, stickstoffhaltig gefunden. Die analytischen Resultate zeigen, dass diese Substanz die Zusammensetzung eines Naphtylindoxazens hat:



Analyse: Ber. Procente: C 83.26, H 4.49.  
Gef. » » 83.57, 83.38, » 5.1, 4.88.

Das Verhalten dieses Indoxazens gegen Wasserstoff sowie der eventuell entstehenden Hydroverbindung gegen Säuren soll den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden.

Wien, Ende Juli 1895.

386. Victor Syniewski: Ueber Methylcarbonate einiger  
mehrwertigen Phenole.

[Vorgelegt der Akademie der Wiss. in Krakau.]

(Eingegangen am 26. Juli.)

Vor einiger Zeit theilte L. Claisen<sup>1)</sup> mit, dass er mit Erfolg trockene Alkalicarbonate als salzsäureentziehende Mittel in solchen Fällen angewendet habe, wo es sich um die Acylirung von Alkoholen, Phenolen und Aminen handelt. Ich habe nun anlässlich der Darstellung einiger Phenolkohlensäuremethylester bemerkt, dass sich Alkalicarbonate nicht bei allen mehrwertigen Phenolen als salzsäureentziehende Mittel anwenden lassen, dass sich aber in jenen Fällen sehr gut hiefür Calciumcarbonat verwenden lässt.

Es wurde 1 Mol. Hydrochinon mit 2 Mol. Chlorkohlensäuremethylester in Benzol gelöst zusammengebracht. Das Hydrochinon wurde zuerst mit soviel calc. Soda verrieben, dass nach der Reaction saures Carbonat entstehen konnte. Die Mischung wurde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler sechs Stunden hindurch erwärmt. Das Benzol wurde hierauf abdestillirt und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Aus diesem Auszuge krystallisirte nach der Verdünnung mit Wasser ein weisser Körper in langen dünnen Tafelchen aus. Es wurden hierbei an Rohproduct 75 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte der Körper einen Schmelzpunkt von 115° C.

Analyse: Ber. Procente: H 4.42, C 53.10.  
Gef. » » 4.90, 4.94, » 52.63, 53.15.

Der erhaltene Körper war also Hydrochinondikohlensäuremethylester,  $C_6H_4O_2(CO_2CH_3)_2$ .

Die Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Erniedrigung des Erstarrungspunktes der Eisessigsäure im Beckmann'schen Apparat ergab die Zahl 233 (Berechnet 226).

Vollkommen analog erhielt ich auch den Resorcindikohlensäuremethylester. Aus der alkoholischen Lösung des Rohproductes fiel nach Verdünnung mit Wasser ein dickes Oel aus, welches erst nach 8 Tagen erstarrte. Es wurde hierauf behufs Reinigung aus wässrigem Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Dieser Körper bildet hübsche, lange weisse Krystallnadeln vom Schmp. 44—45° C.

Analyse: Gef. Procente: H 4.59, 4.43, C 53.02, 52.56.  
Molekulargewicht wie oben bestimmt 225.4.

Auf die angeführte Weise den Pyrocatechindikohlensäuremethylester darzustellen wollte mir nicht gelingen; durch Wasser konnte aus dem alkoholischen Auszuge nichts gefällt werden und nach

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3182.

dem Verdunsten des Alkohols krystallisirte Pyrocatechin aus. Die Bedingungen des Versuches wurden vielfach geändert, immer aber wurde ein negatives Resultat erhalten.

Um mich zu überzeugen, ob der Körper überhaupt existenzfähig sei, verfuhr ich ebenso wie Wallach <sup>1)</sup> bei der Darstellung des Resorcin-dikohlensäureäthylesters, indem ich den Chlorkohlensäuremethylester auf die Natriumverbindung des Pyrocatechins einwirken liess. Ich erhielt so einen Körper, welcher, aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällt, in Gestalt von Oeltropfen ausfiel. Nach einiger Zeit erstarrte das Oel. Aus wässrigem Alkohol hierauf umkrystallisirt bildet dieser Körper lange feine weisse Nadeln vom Schmp. 41° C.

Analyse: Ber. Procente: H 4.83, 4.79, C 52.98, 52.90.

Molekulargewicht: gef. 222.

Ich versuchte nun auch den oben beschriebenen Körper direct aus Pyrocatechin nach der Claisen'schen Methode darzustellen, indem ich jedoch anstatt eines Alkalicarbonats, welches offenbar auf den vielleicht auch anfangs gebildeten Pyrocatechindikohlensäuremethylester verseifend wirkt, Calciumcarbonat anwandte. Der Versuch gelang vollkommen. Nach dem Abdestilliren des Benzols wurde aus dem Rückstand mittels Alkohol der gebildete Ester ausgezogen, durch Wasser gefällt und umkrystallisirt. Er erwies sich vollkommen identisch mit dem aus dem Natriumpyrocatechinat dargestellten.

Ich stellte nun noch mit Hülfe von Natriumcarbonat den Orcin-dikohlensäuremethylester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ , dar. Die Ausbeute betrug 56 pCt. der theoretischen. Durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol erhält man weisse lange Nadeln vom Schmp. 55° C.

Analyse: Ber. Procente: H 5.00, C 55.00.

Gef. » » 5.4, 4.99, » 55.1, 54.92.

Molekulargewicht: gef. 246 (berechnet 240).

Bei Anwendung von calc. Soda als salzsäureentziehendes Mittel bei der Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf Pyrogallol in Benzollösung erhielt ich nicht den erhofften Pyrogallootrikohlensäuremethylester,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_3$ . Trotzdem ich soviel calc. Soda zusetzte, dass sich Natriumbicarbonat bilden konnte, wurde doch soviel Wasser frei, dass bei seiner Gegenwart das Natriumcarbonat auf das Pyrogallol einwirken konnte; die Flüssigkeit wurde bald dunkelbraunschwarz, aus welcher ich den erhofften Körper, wenn er auch vielleicht in kleinen Mengen gebildet wurde, nicht isoliren konnte. Seine Darstellung gelang mir aber nun ziemlich leicht bei Anwendung von Calciumcarbonat als salzsäureentziehendes Mittel. Der nach dem Abdampfen des Benzols erhaltene Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen und aus dieser Lösung fiel nach Zusatz von Wasser ein

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 226, 84.

diokes gelbliches Oel aus, welches auch nach wochenlangem Stehen nicht erstarrte. Es wurde nun von neuem in Alkohol gelöst und theilweise ausgefällt. Der reinste Theil wurde über Schwefelsäure getrocknet und hierauf analysirt:

Analyse: Ber. Procente: H 4.0, C 48.0.  
Gef. » » 4.0, 4.2, » 47.7, 47.92.

Lemberg, Chem.-techn. Labor. der k. k. techn. Hochschule.

387. Piotr Jakimowicz: Ueber die Darstellung von Thymolphtalid.

(Eingegangen am 26. Juli.)

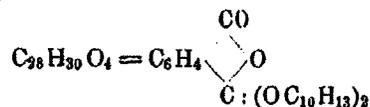
Phtalylechlorid wirkt sehr leicht auf Thymol ein. Beim gelinden Erwärmen von 2 Mol. fein gepulvertem Thymols mit 1 Mol. Phtalylechlorid entwickelt sich Salzsäuregas in reichlicher Menge, das Thymol löst sich vollkommen auf. Nach dem Aufhören der Salzsäuregasentwicklung erhält man eine schwach gefärbte ölige Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit zu einer amorphen, glasigen Masse erstarrt.

Nach dem Auswaschen mit warmem Wasser krystallisirt der entstandene Körper aus schwachem, heissem Alkohol in farblosen, dicken, tafelförmigen Krystallen. Man erhält an einmal umkrystallisiertem Körper über 80 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol von 90° Tr. erhält man einen vollkommen reinen Körper, welcher bei 84—85° C. schmilzt und mit concentrirter Schwefelsäure eine schöne, dunkelcarminrothe Färbung zeigt. Die Analyse des im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab folgende Resultate:

H = 7.53, 7.30 pCt.; C = 78.03, 77.78 pCt.,

was der Formel



entspricht, welche für H = 6.97 pCt. und C = 77.90 pCt. verlangt.

Der erhaltene Körper ist also Thymolphtalid.

Lemberg. Chem.-techn. Laborat. d. k. k. techn. Hochschule.

## 388. A. Pinner: Ueber die Addition von Brom zu Tetrolsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Juli.)

Vor mehr als vierzehn Jahren <sup>1)</sup> habe ich beiläufig aus der von Geuther <sup>2)</sup> entdeckten Tetrolsäure,  $C_4H_4O_2$ , durch Addition von Brom Dibromcrotonsäure,  $C_4H_4Br_2O_2$ , dargestellt. Ich hatte nämlich gefunden, dass das aus Butylchloral durch Basen entstehende Allylenchlorid,  $CH_2 \cdot CCl : CHCl$ , im Stande ist, sich mit 2 Atomen Natrium zu einer festen Verbindung zu vereinigen, welche durch Wasser sofort Chlornatrium abspaltet und Allylen liefert, durch Kohlensäure dagegen unter Abspaltung von Chlornatrium in Tetrolsäure,  $CH_2 \cdot C : C \cdot CO_2H$ , übergeführt wird. Da mir damals eine hinreichende Menge dieser Säure zur Verfügung stand, habe ich sie mit Brom sich vereinigen lassen und dabei entgegen den Angaben von Lagermark <sup>3)</sup>, welcher nur ein flüssiges, unter Bromwasserstoffentwicklung fest werdendes Product erhalten hatte, eine schön krystallisirende Dibromcrotonsäure gewonnen, deren Schmelzpunkt ich zu  $95-97^\circ$  nach meinem damaligen Thermometer gefunden habe. Später haben Michael und Pendleton <sup>4)</sup> dieselbe Säure in gleicher Weise dargestellt und ihren Schmelzpunkt zu  $94^\circ$  gefunden. Dagegen berichtete vor einigen Jahren Fittig über von Clutterbuck in seinem Laboratorium ausgeführte Versuche, bei denen durch Einwirkung von Brom auf Tetrolsäure eine bei  $120^\circ$  schmelzende Dibromcrotonsäure erhalten wurde. Wie Fittig ausdrücklich angiebt, war es unmöglich, eine andere als die bei  $120^\circ$  schmelzende Dibromcrotonsäure durch Addition von Brom zu Tetrolsäure zu erhalten.

Es schien mir deshalb geboten, diese Reaction etwas sorgfältiger zu studiren. Zunächst habe ich nochmals die vor 14 Jahren dargestellte Säure analysirt, weil ich damals nur eine Brombestimmung ausgeführt hatte. Die Analyse ergab scharfe Zahlen für Dibromcrotonsäure.

Analyse: Ber. für  $C_4H_4Br_2O_2$ .

Procente: C 19.67, H 1.64.

Gef. » » 19.85, » 1.76.

Den Schmelzpunkt der aus Ligroin umkrystallisirten Säure fand ich zu  $94^\circ$ , genau wie Michael und Pendleton. Durch die Güte des Hrn. Fock ist auch eine Krystallmessung meiner Säure ausgeführt worden. Dabei hat sich herausgestellt, dass sie völlig verschieden krystallisirt von der von Fittig beschriebenen. Die Verschiedenheit der beiden Säuren bei gleicher Zusammensetzung war demnach sicher-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 1081.<sup>2)</sup> Jahresber. 1871, 578.<sup>3)</sup> Diese Berichte 12, 855.<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 38, 2.

gestellt. Jetzt handelte es sich darum, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter welchen die eine oder die andere entsteht. Durch einen eigenthümlichen Zufall habe ich erst nach einer grösseren Reihe von Versuchen diese Bedingungen zu ermitteln vermocht, obwohl ich den richtigen Weg sofort eingeschlagen habe. Denn um es vorauszuschicken, hat sich auch hier, wie bei so vielen anderen ähnlichen Fällen <sup>1)</sup> gezeigt, dass das Sonnenlicht von grossem Einfluss auf den Verlauf der Reaction ist, dass im Dunkeln die bei 94° schmelzende Säure entsteht, im Sonnenlicht dagegen die bei 120° schmelzende. Ausserdem aber hat sich gezeigt, dass auch die Lösungs- bezw. Verdünnungsmittel von Einfluss sind. Fittig, der sehr genau und klar die Art und Weise, wie die Versuche ausgeführt worden sind, beschreibt, hat die Tetrolsäure in Chloroform gelöst und mit Chloroform verdünntes Brom bei 0° hinzugefügt. Da aber Brom, wenn auch langsam, auf Chloroform einwirkt, habe ich geglaubt, das Chloroform besser durch Kohlenstofftetrachlorid ersetzen zu können, habe aber gefunden, dass die Reaction alsdann weiter geht. Wendet man als Lösungsmittel Wasser an, wie ich es, so weit ich mich erinnere, vor 14 Jahren gethan habe, oder Chloroform, so erhält man ausschliesslich Dibromcrotonsäure, wendet man dagegen Tetrachlorkohlenstoff an, so erhält man im Licht als Hauptproduct stets Tribromcrotonsäure, und wenn nicht die Einwirkung bei niederer Temperatur (ca. 0°) erfolgt, sogar etwas Tetrabromcrotonsäure.

Die Versuche wurden, so weit es möglich ist, unter genau gleichen Bedingungen angestellt.

#### Versuche mit wässrigen Lösungen.

1. Tetrolsäure (gewöhnlich 1 g) wurde in 5, zuweilen in 10 g Wasser gelöst, die Lösung in Eiswasser abgekühlt und im directen Sonnenlicht die doppelte Menge (2 Atome) Brom hinzugefügt. Es scheidet sich sofort ein durch Brom gefärbtes dickes Oel ab, welches je nach der Intensität der Sonnenstrahlen innerhalb weniger Minuten oder auch einiger Stunden sich entfärbt.

Nach kurzer Zeit beginnen aus dem Oel sich Krystalle abzuscheiden, der weitaus grösste Theil zuweilen auch die gesammte Masse desselben ist innerhalb 24 Stunden in die charakteristischen, von Fittig beschriebenen Krystalle umgewandelt. Der noch flüssig gebliebene Theil besitzt stets einen stark stechenden, die Augen heftig reizenden Geruch. Dieser Geruch kommt jedenfalls nicht von einer etwa isomeren Säure her, denn setzt man zu dem Oel Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaction und schüttelt mit Aether aus, so geht aus der klaren Lösung die stechend riechende Substanz in den Aether.

<sup>1)</sup> Vergl. Wislicenus, Ann. d. Chem. 272, 55 u. f.

Dieselbe ist nur in sehr kleiner Menge vorhanden, besitzt stark reducirende Eigenschaften und ist nach meinem Dafürhalten nichts anderes als Acrolein, entstanden nach der Gleichung  $C_4H_4Br_2O_2 + H_2O = C_3H_4O + CO_2 + 2HBr$ . Das Oel, welches fast stets in mehr oder minder grossem Antheile auch beim Abkühlen nicht krystallisirt, ist lediglich nicht reine Dibromcrotonsäure. Eine Brombestimmung desselben lieferte 62.94 statt 65.58 pCt. Brom. Es besitzt nach Entfernung der Spuren stechend riechender Substanz den schwachen unbestimmten Fettsäuregeruch der Dibromcrotonsäure.

2. Wird genau in derselben Weise aber an einem wenig belichteten oder besser ganz dunklen Ort Brom (2 Atome) zu Tetrolsäure bei  $0^\circ$  gesetzt, so scheidet sich ebenfalls sofort das tiefgefärbte dicke Oel aus. Aber es findet nur sehr langsam, und wenn man einen Ueberschuss von Brom genommen hat, etwa  $2\frac{1}{2}$  Atome auf jedes Molekül der Säure, auch nach achttägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur keine völlige Entfärbung des Oels statt. Nach ungefähr 24 Std. beginnen Krystalle aus dem Oel sich abzuscheiden und innerhalb 3—4 Tagen ist der weitaus grösste Theil des Oels krystallisirt. Die von dem Oel getrennten Krystalle können schon ohne Weiteres als verschieden von den im directen Licht entstandenen erkannt werden. Sie schmelzen bei  $94^\circ$ .

3. Arbeitet man im zerstreuten Tageslicht, so hängt es selbstverständlich von der Intensität des Lichtes ab, ob das eine oder das andere der beiden Isomeren vorwiegend entsteht. An einem sonnellen Tage habe ich die bei  $120^\circ$  schmelzende Säure erhalten, dagegen an einem trüben Wintertage die niedriger schmelzende Säure.

#### Versuche mit Chloroformlösungen.

1. Tetrolsäure (1 g) wurde in 10 Th. Chloroform gelöst, auf  $0^\circ$  abgekühlt und mit 2 Th. Brom in 10procentiger Chloroformlösung im directen intensiven Sonnenlicht versetzt. Nach kurzer Zeit trat Entfärbung ein, Bromwasserstoffentwicklung war nicht zu beobachten. Nach dem Verdunsten des Chloroform hinterblieb eine Krystallmasse neben wenig Oel. Die Krystalle schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei  $119^\circ$ , waren also nicht völlig reine hochschmelzende Dibromcrotonsäure.

Als verschiedene Male mehr als 2 Th. Brom auf 1 Th. Tetrolsäure genommen wurde ( $2\frac{1}{2}$  bis 3 Th.), trat bis zum nächsten Tage keine völlige Entfärbung ein. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms aus Ligroïn umkrystallisirte Masse schmolz bei  $120^\circ$  und zeigte die charakteristische Krystallform der hochschmelzenden Säure.

Dagegen wurde einmal bei nicht scharfem Licht und beim Abkühlen der Lösungen durch eine Kältemischung die niedriger schmelzende Säure erhalten.

2. Im Dunkeln dagegen wurde stets sowohl bei Anwendung der berechneten Menge als auch eines Ueberschusses von Brom die niedriger schmelzende Dibromcrotonsäure erhalten.

#### Versuche mit Tetrachlorkohlenstofflösungen.

Tetroisäure ist in Kohlenstofftetrachlorid in der Kälte sehr wenig, leicht in der Wärme löslich. Es wurde deshalb die Säure in 20 bis 25 Th. warmem Chlorkohlenstoff gelöst und dann die Lösung durch Eiswasser abgekühlt. Dabei schied sich in den meisten Fällen die Säure in langen Krystallen aus, was beim Arbeiten im Licht von wenig Einfluss war, weil durch den Zusatz der Bromlösung schnell klare Lösung eintrat. Beim Arbeiten im Dunkeln wurde die klare Lösung abgegossen.

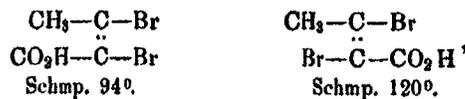
1. Im Licht tritt auch bei Anwendung von 2 Atomen Brom (welches stets in 5–10 Th. Chlorkohlenstoff gelöst war) sehr bald Bromwasserstoffentwicklung auf, aber selbst bei Anwendung von 3 bis  $3\frac{1}{2}$  Atomen Brom tritt nach kurzer Zeit völlige Entfärbung ein, nur wenn 4 Atome Brom zur Verwendung kommen, ist selbst nach 2 Tagen die Lösung nicht völlig entfärbt. Nach dem Absaugen des Chlorkohlenstoffs hinterbleibt eine langsam krystallisirende Masse, welche aus mit etwas Benzol versetztem Ligroin umkrystallisirt bei  $131^{\circ}$  schmilzt und dieselbe Tribromcrotonsäure ist, welche bereits Fittig sehr schwierig und in kleiner Menge aus Dibromcrotonsäure erhalten hat<sup>1)</sup>. Auf dem eben beschriebenen Wege ist die Säure mit Leichtigkeit zu erhalten, wenn man die Einwirkung im Sonnenlicht und bei niedriger Temperatur ( $0-10^{\circ}$ ) vor sich gehen lässt.

2. Beim Arbeiten im Dunkeln ist keine Bromwasserstoffsäure zu beobachten, wenn die Einwirkungstemperatur niedrig gehalten wird; auch tritt bei Anwendung von mehr als 2 Theilen Brom keine vollständige Entfärbung ein. Es entsteht also keine Tribromcrotonsäure, dagegen kann man beim Umkrystallisiren der nach dem Verdunsten des Chlorkohlenstoffs hinterbleibenden Krystallmasse deutlich die Krystalle der hochschmelzenden Form neben denen der niedriger schmelzenden erkennen. Eine gute Trennung beider ist bei der geringen Substanzmenge nicht durchzuführen, obwohl die bei  $94^{\circ}$  schmelzende Dibromcrotonsäure leichter in Ligroin löslich ist als die bei  $120^{\circ}$  schmelzende.

Bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel entsteht also im Sonnenlicht Tribromcrotonsäure, im Dunkeln ein Gemisch beider Dibromcrotonsäuren.

<sup>1</sup> Ann. d. Chem. 268, 107.

Die beiden Dibromcrotonsäuren sind structuridentisch und nur stereoisomer und zwar besitzt die bei 94° schmelzende die unbeständige cis-Form, die bei 120° schmelzende die trans-Form:



Die bei 94° schmelzende Säure ist die unbeständigere. Im Gegensatz zu der von Fittig entdeckten Säure zersetzen sich ihre Salze beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Kohlensäure, Bromwasserstoffsäure und derselben furchtbar stechend riechenden und die Augen reizenden Substanz, welche bereits oben erwähnt ist. Diese Zersetzung ist beobachtet worden beim Erwärmen des Silbersalzes mit Wasser, namentlich aber beim Erhitzen der Säure mit Bariumcarbonat. Schon (vor 14 Jahren) in meiner ersten Mittheilung über Dibromcrotonsäure habe ich angeben können, dass das Calciumsalz beim Kochen mit Silberoxyd eine starke Reduction des Silbers bewirkt und habe damals ausser Bromsilber gebromtes Allylen  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$ , oder  $\text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{Br}$  erhalten. Es ist leicht einzusehen, dass ich damals wegen der Gegenwart des Silberoxyds den stechenden Geruch des Acroleins nicht beobachten konnte, und dass bei weiterer Einwirkung das Bromallylen zunächst in  $\text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{OH}$  und dann sofort in Acrolein übergehen muss, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:

- 1)  $\text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH}(\text{OH})$ ,
- 2)  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH}(\text{OH}) - \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2 : \text{C} : \text{CH}(\text{OH})$ ,
- 3)  $\text{CH}_2 : \text{C} : \text{CH}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$ ,
- 4)  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CHO}$ .

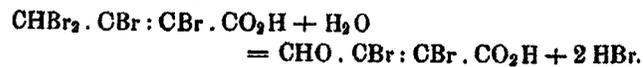
Ferner kann man die bei 94° schmelzende Säure in die höher schmelzende leicht überführen. Leitet man in die concentrirte Benzollösung derselben etwas Bromwasserstoffgas und lässt die Flüssigkeit im Sonnenlicht stehen, so scheiden sich langsam die charakteristischen Krystalle der hochschmelzenden Säure aus, deren Schmelzpunkt auch zu 120° gefunden wurde. In mit Jod versetzter Benzollösung habe ich diese Umwandlung nicht beobachten können.

Beide Dibromcrotonsäuren lassen sich in Tetrachlorkohlenstoff gelöst im Sonnenlichte leicht höher bromiren. Versetzt man die hochschmelzende Säure mit 4 Atomen Brom in 20procentiger Chlorkohlenstofflösung und stellt die schon bei schwachem Erwärmen sich bildende klare Lösung in die Sonne (die Versuche wurden zum Theil in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt), so scheiden sich bei intensiver Lichtwirkung (im Juni) bald in reichlicher Menge dicke radial gestellte farblose Prismen aus, welche bei 146° schmelzen und

Tetrabromcrotonsäure sind. Die niedrig schmelzende Dibromcrotonsäure zeigt merkwürdiger Weise dieses Auskrystallisierenlassen nicht. Zwar öffnen sich auch hier die Röhren unter starkem Druck und Bromwasserstoffentwicklung, und die überwiegende Menge des Reactionsproducts ist ebenfalls dieselbe Tetrabromcrotonsäure, aber daneben entstehen andere leichter lösliche Stoffe, welche die Reinigung des Hauptproducts erschweren, und einmal wurde in kleiner Menge eine bei 213° schmelzende Säure erhalten, deren Bromgehalt ebenfalls auf eine gleich zusammengesetzte Säure deutete. Dass hierbei dieselbe Tetrabromcrotonsäure entsteht, wie bei der Einwirkung von Brom auf die hochschmelzende Dibromcrotonsäure ist leicht verständlich, weil doch im Sonnenlicht durch Bromwasserstoff die niedriger schmelzende Säure in die isomere Säure übergeführt wird. Ich habe deshalb, um zu erfahren, ob es vielleicht möglich sei, die stereoisomere Tri- oder Tetrabromcrotonsäure zu erhalten, bei 94° schmelzende Dibromcrotonsäure mit Brom in Chlorkohlenstofflösung im Wasserbad, also im Dunkeln, erhitzt. Die Wirkung erfolgte sehr langsam und nicht vollständig, sodass diese Dibromcrotonsäure sich ebenso verhält wie die hochschmelzende Säure. Nach achttägigem Erhitzen wurde die Reaction unterbrochen, die noch stark bromgefärbte Lösung verdunstet und der Rückstand mit Benzol gewaschen. So wurde lediglich die bei 131° schmelzende Tribromcrotonsäure gewonnen, welche Fittig durch achttägiges Erhitzen der bei 120° schmelzenden Dibromcrotonsäure in kleiner Menge erhalten hat.

Also auch im Dunkeln findet, wenn man der Tribromcrotonsäure die sehr wahrscheinliche Formel  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{Br} \\ \text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  giebt, durch die entstehende Bromwasserstoffsäure bei höherer Temperatur zunächst die Umwandlung der bei 94° schmelzenden Säure in die höher schmelzende statt. Letztere wird alsdann in die Tribromcrotonsäure verwandelt.

Interessant ist, dass man von der Tribromcrotonsäure noch leicht ein Silbersalz erhalten kann, während die Tetrabromcrotonsäure fast augenblicklich, wenn ihre durch verdünntes Ammoniak neutralisirte Lösung mit Silbernitrat versetzt wird, Bromsilber abscheidet. Hierbei entsteht fast in berechneter Menge die Mucobromsäure,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_4$ . Der chemische Vorgang ist leicht verständlich:



Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass hierbei umgekehrt der Uebergang der fumaroiden Form in die maleinoide stattfindet.

## Experimenteller Theil.

Dibromcrotonsäure,  $\text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$   
 $\text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , bei  $94^\circ$  schmelzende  
 Krystalle, deren Messung Hr. Dr. Fock auszuführen die Güte hatte.

Krystallsystem: asymmetrisch.

$$a : b : c = 0.9389 : 1 : 0.8773.$$

$$A = 104^\circ 24' \quad \alpha = 106^\circ 33'$$

$$B = 94^\circ 26' \quad \beta = 99^\circ 21'$$

$$C = 72^\circ 55' \quad \gamma = 71^\circ 5'.$$

Beobachtete Formen:  $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$ ,  $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$ ,  
 $c = \{001\} 0P$  und  $0 = \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\} P_1$ .

Die farblosen Krystalle sind theils kurz prismatisch, theils dick tafelförmig. Die grösseren Individuen zeigen Dimensionen bis zu 3 mm. Ohne Messung kann man sich in den einzelnen Krystallen schwer orientiren, da bald die eine bald die andre Form vorherrscht. Die Flächen geben im Allgemeinen schlechte Bilder, sodass die Messungsergebnisse mit einem möglichen Fehler etwa bis zu  $\frac{1}{2}$  Grad behaftet sind.

Beobachtet	Berechnet
$a : b = (100) : (0\bar{1}0) = 72^\circ 55'$	—
$a : c = (100) : (001) = 85^\circ 34'$	—
$b : c = (010) : (001) = 75^\circ 36'$	—
$0 : c = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (001) = 56^\circ 43'$	—
$0 : a = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}00) = 61^\circ 52'$	—
$0 : b = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (0\bar{1}0) = \text{ca. } 72^\circ$	$72^\circ 16'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Die Säure ist leichter in Benzol, Chloroform, Ligroin löslich als die stereoisomere Säure. Beim Kochen mit Wasser, worin sie schwer löslich ist, wird sie nur in sehr geringem Maasse zersetzt.

Das Bariumsalz,  $(\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2)_2\text{Ba}$ , ist wasserfrei, sehr leicht in Wasser löslich und wird am besten durch Zusatz von Bariumcarbonat zu in kaltem Wasser vertheilter Säure, Filtriren und Verdunstenlassen der Lösung erhalten. Es zersetzt sich beim Erwärmen auf  $90-100^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2)_2\text{Ba}$ .

Procente: Ba 21.99.

Gef. » » 21.65.

Das Bariumsalz der stereoisomeren Säure enthält  $2 \text{H}_2\text{O}$ .

Das Silbersalz,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2\text{Ag}$ , wird als weisser, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag erhalten, wenn zu mit verdünntem

Ammoniak (2 pCt.) neutralisirter Dibromcrotonsäure Silbernitrat hinzugefügt wird. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich vollständig unter Abscheidung von Bromsilber, Entwicklung von Kohlensäure und Bildung eines heftig riechenden Körpers (Acrolein).

Analyse: Ber. für  $C_4H_3Br_2O_2 Ag$ .

Procente: Ag 30.77.

Gef. » » 30.93.

Durch Natriumamalgam wird die Dibromcrotonsäure sehr leicht und quantitativ in Tetrolsäure zurückverwandelt. Es entsteht hierbei keine Spur einer wasserstoffreicheren Säure. Dieser Befund steht in Einklang mit der Annahme von Fittig, dass durch Natriumamalgam zunächst nur die Bromatome eliminirt werden und erst dann Anlagerung von Wasserstoff stattfindet, wenn die so entstandene entbromte Verbindung unter den gewählten Bedingungen überhaupt Wasserstoff aufzunehmen fähig ist. Auch die bei  $120^\circ$  schmelzende Dibromcrotonsäure wird durch Natriumamalgam in Tetrolsäure übergeführt.

Zu 2 g unter Wasser befindlicher Dibromcrotonsäure wurde unter Abkühlung 3procentiges Natriumamalgam in einzelnen Antheilen gesetzt und durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Schwefelsäure die Flüssigkeit möglichst neutral erhalten. Es wurde etwa doppelt so viel Amalgam verwendet, als zur Bildung von Crotonsäure erforderlich gewesen wäre. Dann wurde die klare Lösung vom Quecksilber abgegossen, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgezogen und der Rückstand der getrockneten ätherischen Lösung, welcher sofort erstarrte, aus Ligroin umkrystallisirt. Er zeigte die Krystallform und den Schmelzpunkt ( $76^\circ$ ) der Tetrolsäure und wurde zum Ueberfluss noch analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_4H_4O_2$ .

Procente: C 57.14, H 4.76 pCt.

Gef. » » 56.90, » 4.95 »

Tribromcrotonsäure,  $\begin{matrix} CH_2 Br. C. Br \\ | \\ Br. C. CO_2H \end{matrix}$ , entsteht leicht, wenn

auf in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Tetrolsäure Brom bei intensivem Sonnenlicht und bei niederer Temperatur ( $0^\circ$ ) einwirkt. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt die Säure in grossen glasglänzenden Prismen. Sie schmilzt bei  $131^\circ$ , ist sehr schwer in kaltem, ziemlich schwer in warmem Ligroin, sehr leicht in Benzol löslich. In Wasser löst sie sich schwer. Bei  $90-100^\circ$  verdampft sie langsam. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder besser mit Natriumalkoholat spaltet sie zunächst 2 Brom ab (gefunden wurden bei einem Versuch 46.42 pCt. statt der berechneten 49.53 pCt. Brom), jedoch wurde diese Zersetzung nicht weiter verfolgt.

Analyse: Ber. für  $C_4H_3Br_3O_2$ .

Procente: C 14.86, H 0.93, Br 74.30.

Gef. » » 14.93, » 0.97, » 74.94.

(Die durch achttägiges Erhitzen der leicht schmelzenden Dibromcrotonsäure mit Brom im Wasserbad gewonnene Tribromcrotonsäure (0.09 g) lieferte etwas zu viel Brom, 75.77 statt 74.30 pCt., obwohl sie den richtigen Schmelzpunkt zeigte.)

Das Silbersalz,  $C_4H_2Br_3O_2Ag$ , in gleicher Weise wie das dibromcrotonsaure Silber dargestellt, ist ein weisser, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag.

Analyse: Ber. für  $C_4H_2Br_3O_2Ag$ .

Procente: Ag 25.12.

Gef. » » 24.93.

Tetrabromcrotonsäure,  $CHBr_2 \cdot C \cdot Br$   
 $Br \cdot \ddot{C} \cdot CO_2H$  Lässt man bei

120° schmelzende Dibromcrotonsäure mit etwa der doppelten Menge in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Brom im directen Sonnenlichte zusammenstehen, so entwickelt sich alsbald Bromwasserstoffsäure. Die Entwicklung lässt nach oder hört auf, sobald das Licht schwächer wird oder aufhört. Bei intensivem Licht scheidet sich nach 2 bis 3 Tagen in grossen, glänzenden, radial gestellten Prismendrusen die Tetrabromcrotonsäure aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 146° schmilzt. Sie ist schwer in Kohlenstofftetrachlorid, noch schwerer in Ligroin, ziemlich leicht in Benzol, sehr wenig in Wasser löslich.

Analyse: Ber. für  $C_4H_2Br_4O_2$ .

Procente: C 11.94, H 0.50, Br 79.60.

Gef. » » 12.04, » 0.56, » 79.86.

Salze aus dieser Säure in reinem Zustande darzustellen gelingt kaum. Schon beim Verdunsten seiner Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich das Bariumsalz theilweise. Das als Niederschlag zunächst entstehende Silbersalz zersetzt sich fast momentan. Letztere Zersetzung ist eingehender studirt worden.

Durch Natriumamalgam wird die Tetrabromcrotonsäure ebenso wie die beiden Dibromcrotonsäuren in Tetrolsäure übergeführt. Man kann sehr scharf das Ende der Reaction beobachten. Fügt man nämlich 3procentiges Natriumamalgam zu unter Wasser befindlicher Tetrabromcrotonsäure, so zerfliesst das Amalgam unter starker Erwärmung fast augenblicklich, ohne dass die geringste Spur Wasserstoff entsteht. Hat man so viel Amalgam hinzugefügt, als der Gleichung  $C_4H_2Br_4O_2 + 6Na + 2H_2O = C_4H_4O_2 + 4NaBr + 2NaHO$  entspricht, so bringt ein weiterer Zusatz von Amalgam keine Erwärmung mehr hervor und es beginnt Wasserstoff sich zu entwickeln. Aethert man

nach dem Ansäuern die Flüssigkeit aus, so hinterlässt die getrocknete ätherische Lösung beim Verdampfen einen krystallisirenden Rückstand, der nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 76° schmilzt und leicht als reine Tetrolsäure zu erkennen ist.

Setzt man zu in wenig Wasser vertheilter Tetrabromcrotonsäure verdünntes (2procentiges) Ammoniak, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt und klare Lösung erfolgt ist, und fügt nun Silbernitratlösung hinzu, so scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, der fast augenblicklich gelblich wird und aus Bromsilber besteht, welches mehr oder weniger eine organische Substanz eingeschlossen enthält.

(Bei einem der verschiedenen Versuche ergab dieser Niederschlag 40.87 pCt. Silber, während Bromsilber 57.45 pCt. enthält, tetrabromcrotonsäures Silber nur 21.22 pCt.)

Es wurde deshalb sowohl die vom Bromsilber abfiltrirte stark sauer reagirende Lösung, als auch das Bromsilber nach dem Auswaschen, und nachdem es der Sicherheit wegen mit etwas Salzsäure versetzt worden war (was überflüssig ist), mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug der wässrigen Lösung hinterliess eine schön in Blättern krystallisirende, nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 122° schmelzende, sauer reagirende und kohlen saure Salze zersetzende Substanz von der Zusammensetzung  $C_4H_2Br_3O_3$ , sodass sie nach der Gleichung:  $C_4H_2Br_4O_2 + H_2O = C_4H_2Br_3O_3 + 2HBr$  entstanden ist.

Die Verbindung  $C_4H_2Br_3O_3$  ist Mucobromsäure,  $\begin{matrix} CHO \cdot C \cdot Br \\ | \\ CO_2H \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot Br \end{matrix}$  deren Schmelzpunkt freilich zu 120° angegeben ist. Aber alle übrigen in der Literatur angegebenen Eigenschaften stimmen mit denen der von mir erhaltenen Säure überein. Namentlich wurde das Vorhandensein einer Aldehydgruppe noch besonders mittels Fuchsin-schwefliger Säure constatirt.

Analyse: Ber. für  $C_4H_2Br_3O_3$ .

Procente: C 18.60, H 0.77, Br 62.02.

Gef. » » 18.71, » 0.99, » 61.65.

Aus dem Bromniederschlage wurde durch Ausziehen mit Aether in geringer Menge eine zähe gelbliche Masse gewonnen, die zum Theil in Ammoniak löslich sich erwies. Der in Ammoniak unlösliche Theil wurde in Benzol gelöst und mit Ligroïn gefällt. So wurde er in langen unter Zersetzung bei 160° schmelzenden Nadeln erhalten, und scheint der einzigen Analyse zufolge die Zusammensetzung  $C_3H_3Br_3$  zu besitzen. Leider konnte ich die Substanz bei Wiederholung der Versuche nicht wiedergewinnen.

Analyse: Ber. für  $C_3H_3Br_3$

Procente: C 12.91, H 1.08.

Gef. » » 13.26, » 1.31.

Diese Verbindung verdankt ihre Entstehung jedenfalls einer geringen Verunreinigung der Tetrabromcrotonsäure mit Tribromcrotonsäure. Die Tetrabromcrotonsäure, aus welcher dieses polymere Tribrompropylen erhalten worden war, war nicht absolut rein und hatte den Schmelzpunkt 143°.

Der in Ammoniak lösliche Theil besteht theils aus ein wenig unveränderter Tetrabromcrotonsäure, welche beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung niederfällt, theils aus etwas Mucobromsäure.

Bei Ausführung dieser Versuche bin ich mit dankenswerthem Eifer von Hrn. Salomon unterstützt worden.

389. Eug. Bamberger und Fr. Meimberg: Einige weitere Beobachtungen über Azofarbstoffe.

[Mitgetheilt von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Das Resultat einer kürzlich erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup>, welche die vergleichende Untersuchung der aus normalen und aus Isodiazoverbindungen entstehenden Reactionsproducte zum Gegenstand hatte, gipfelte in dem Satz: »die Isomerie der beiden Diazohydrate verschwindet bei den bisher untersuchten Umsetzungen, d. h. aus normalen und Isoverbindungen entstehen identische Reactionsproducte«. An der Richtigkeit dieses Ausspruchs ist jetzt nicht mehr zu zweifeln, nachdem die Identitätsfrage auch in jenen zwei Fällen, in welchen sie damals noch unentschieden war, in dem erwarteten Sinne beantwortet werden konnte. Wir haben uns nämlich inzwischen überzeugt, dass die aus normalem und aus Iso-*p*-nitrodiazobenzol sowohl mittels Methyl- wie Aethylanilin entstehenden Farbstoffe in jeder Beziehung identisch sind<sup>2)</sup>.

Es bedarf keines besonderen Hinweises, dass das Ergebniss jener vergleichenden Untersuchung nicht eben zu Gunsten der sterischen Diazo-Hypothese spricht, denn man sieht nicht ein, warum der Uebergang der normalen Diazokörper in Amido- und Diazoamidoverbin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 837.

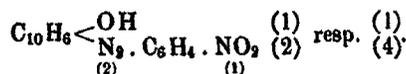
<sup>2)</sup> Wenn man die aus normalem Diazosalz entstehenden oft (4–5 Mal) aus kochendem Ligroin umkrystallisirt und jedesmal längere Zeit der Behandlung mit Thierkohle unterwirft, so verlieren sie ihren orangen Farbenton und werden rein gelb (diese Berichte 28, 844). — Ebenso hat sich die früher geäußerte (p. 847) Vermuthung als richtig erwiesen, dass das aus Toluol erhaltene *p*-Nitrophenylazo-*m*-kresol identisch ist mit dem aus Alkohol krystallisirenden.

dungen in den zahlreichen, daraufhin geprüften Fällen ausnahmslos von einer »Drehung der Syn- in die Antistellung« begleitet ist.

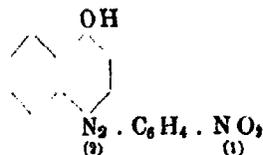
In derselben Abhandlung theilte ich mit, dass sowohl aus normalem wie aus Iso-*p*-nitrodiazobenzol zwei isomere ( $\alpha$ - und  $\beta$ -) Farbstoffe entstehen, deren Isomerieverhältniss, wie ausdrücklich am Schluss bemerkt wurde, später erörtert werden sollte. Dieser Erörterung bin ich durch die inzwischen erschienene Publication von Hrn. Hantzsch<sup>1)</sup> überhoben worden. Derselbe hat festgestellt, dass es sich um Ortho- und Paraisomerie handele. Die nämliche Ansicht hatte ich nicht nur längst mit voller Bestimmtheit verschiedenen Fachgenossen gegenüber mündlich und schriftlich ausgesprochen, sondern auch durch einen bereits am letzten Arbeitstag des vergangenen Wintersemesters von Hrn. Dr. Meimberg ausgeführten Reagensglasversuch begründet, demzufolge der  $\alpha$ - — nicht aber der  $\beta$ - — Körper bei der Reduction 1,4-Amidonaphtol liefert, welches (nach Entfernung des *p*-Phenylendiamins) durch den beim Erwärmen mit Eisenchlorid auftretenden intensiven Geruch nach  $\alpha$ -Naphtochinon sicher erkannt wurde; es war selbstverständlich aufs sorgsamste festgestellt worden, dass der isomere Farbstoff bei der Reduction keine Spur 1,4-Amidonaphtol resp.  $\alpha$ -Naphtochinon entstehen lässt<sup>2)</sup>. Den (mir also längst bekannten) Inhalt der Hantzsch'schen Notiz hatte ich in meine heutige Publication mit aufzunehmen beabsichtigt.

Die nachfolgenden Versuche zeigen aufs Neue, dass der Diazorest auch bei »freiem Parapunkt« in Orthostellung zum Phenolhydroxyl treten kann:

*Isomere (ortho und para) o-Nitrophenylazo-a-naphtole,*



Para-*o*-nitrophenylazo-naphtol,



5 g *o*-Nitranilin wurden mit 10 g 37procentiger Salzsäure und 2.8 g Natriumnitrit diazotirt, filtrirt, auf 100 ccm verdünnt und bei 0° in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1124.

<sup>2)</sup> Ich habe diesen entscheidenden Versuch (und meine längst feststehende Deutung jener Isomerie) damals nur deshalb nicht mit angeführt, weil ich ihn zum Zweck der Isolirung der Reductionsproducte nochmals in grösserem Maassstab wiederholen wollte. Das war mir — da mein Material verbraucht war — vor den Osterferien aus hier nicht zu erörternden Gründen unmöglich. Ich hatte es natürlich für ausgeschlossen gehalten, dass ein Anderer die von

eine Lösung von 5 g  $\alpha$ -Naphthol und 12 g Natriumacetat in 100 ccm Spirit gegossen. Der nach halbstündigem Stehen abgesaugte Krystallbrei wurde erst mit siedendem Benzol extrahirt, dann aus kochendem Xylol umkrystallisirt. Man erhielt in allen Fällen ein und denselben Körper.

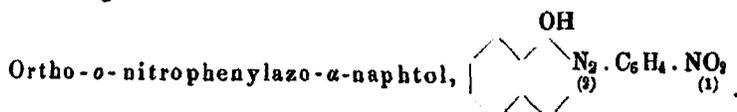
Dunkelrothe, bronceglänzende, flache Nadeln, welche unter Zersetzung bei 244—245° schmelzen. Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure violettblau. In Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol in der Kälte schwer löslich, leicht in kochendem Xylol und Amylalkohol. Verdünnte (etwa vierprocentige) wässrige Natronlauge nimmt den Farbstoff mit tiefrother, beim Erkalten sich nicht ändernder Farbe auf.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{11}N_3O_3$ .

Procente: C 65.58, H 3.75, N 14.83.

Gef. » » 65.10, » 4.06, » 14.15.

Reduction: 0.15 g wurden mit einer durch Zinn geklärten concentrirten salzsauren Zinnsalzlösung bis zur Entfärbung gekocht; dann wurde Sodalösung hinzugefügt und ausgeäthert. Der Aetherrückstand, in Schwefelsäure gelöst und mit Eisenchlorid versetzt, schied einen Brei gelber Nadeln ab, welche sich — einmal durch Dampfdestillation gereinigt — als  $\alpha$ -Naphtochinon erwiesen. Ausser dem Schmelzpunkt und Geruch traf auch die ebenso charakteristische wie empfindliche Farbenreaction <sup>1)</sup> zu, welche alkoholisches Phenylhydrazin erzeugt. Vorherige Entfernung des bei der Reduction zugleich mit 1,4-Amidonaphthol entstehenden *o*-Phenylendiamins ist überflüssig.



5 g Orthonitrodiazobenzolmethylester,  $NO_2 \cdot C_6H_4N : N \cdot OCH_3$ , aus *o*-Nitroisodiazobenzolsilber und Jodmethyl bereitet, wurden 24 Std. lang bei 0° der Einwirkung von 5 g  $\alpha$ -Naphthol in 50 ccm natriumtrockenem Benzol überlassen. Der sich allmählich ausscheidende Farbstoff (5 g) zeigte den Schmp. 215—222° und erwies sich als Gemenge des Para- und Orthofarbstoffs, deren Trennung etwas mühsam und verlustreich ist. Die Benzolmutterlauge hinterlässt neben

mir ausdrücklich angekündigte Fortsetzung meiner Versuche unmittelbar nach deren Publikation in die Hand nehmen würde. Durch obige Textmittheilung sind auch ohne Weiteres die in der Hantzsch'schen Notiz enthaltenen, auf mich bezüglichen Unrichtigkeiten corrigirt.

<sup>1)</sup> Nach einigen Augenblicken hell-violetter Färbung, welche auf Zusatz von Natronlauge durch Braun und Blau in Schmutzig-Graugrün umschlägt. Bezüglich des Schmelzpunkts vom  $\alpha$ -Naphtochinon vergl. diese Berichte 23, 880.

$\alpha$ -Naphthol so wenig harzdurchsetzten Farbstoff, dass die Aufarbeitung kaum verlohnt.

Das bei 215—222° schmelzende Rohproduct wurde zunächst mit 300 ccm 5procentiger Natronlauge gekocht und nach dem Erkalten vom Ungelösten (4 g) abfiltrirt, welches den Schmp. 210—215° zeigt; die alkalische Lösung scheidet auf Säurezusatz 0.4 g des oben beschriebenen Parafarbstoffs (244—245°) ab. Jene 4 g wurden nun aus 200 ccm kochendem Xylol umkrystallisirt, welches beim Erkalten den grössten Theil wieder abscheidet (A, vom Schmp. 220—222°), während nur 0.5 g aus der verdunstenden Mutterlauge erhalten werden (B, vom Schmp. 200°). A wurde durch nochmalige Krystallisation aus Xylol in zwei Fractionen getrennt: A<sub>1</sub> (240°) und A<sub>2</sub> (210°). A<sub>1</sub> liefert durch wiederholtes Umlösen aus siedendem Xylol eine weitere Menge reinen Parafarbstoffs.

Die niederschmelzenden Antheile B und A<sub>2</sub> wurden vereinigt und abwechselnd aus Toluol und Amylalkohol umkrystallisirt, bis sie schliesslich den scharfen und constanten Schmp. 215—216° zeigten, welcher dem reinen Orthofarbstoff zukommt.

Letzterer bildet braunrothe, glänzende Nadeln von charakteristisch grasgrünem Oberflächenschimmer, welche sich in conc. Schwefelsäure im allerersten Moment grün, dann aber grünlich braunroth auflösen — ganz ähnlich wie die kürzlich beschriebenen Ortho- $\alpha$ -naphtholfarbstoffe. Heisse, 4procentige Natronlauge nimmt sie schwieriger wie den Parafarbstoff und mit hellerer, dunkel himbeerrother Farbe auf, welche sich beim Erkalten merklich aufhellt; nach reichlichem Wasserzusatz bleibt so wenig in Lösung, dass Säurezusatz keine Abscheidung bewirkt. (Unterschied vom Parakörper, welcher unter gleichen Bedingungen durch Salzsäure in gelben Flocken gefällt wird.)

Analyse: Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.

Procente: C 65.53, H 3.75, N 14.33.

Gef. » » 65.53, » 4.06, » 14.19.

Der Farbstoff löst sich schwierig in Alkohol, Aether, kaltem Amylalkohol und Benzol, leicht in heissem Xylol und Aceton auf.

Reduction: 0.15 g wurden in oben angegebener Weise reducirt, nur wurde die hier langsamere erfolgende Auflösung durch Eisessigzusatz unterstützt. Darauf wurde die Flüssigkeit in überschüssige Lauge gegossen und einige Male ausgeäthert; der Aetherrückstand (Phenylendiamin) gab — wie der Vorsicht halber festgestellt wurde — mit Eisenchlorid kein  $\alpha$ -Naphtochinon.

Die alkalisch wässrige Schicht wurde darauf mit Essigsäure angesäuert, und ebenfalls ausgeäthert. Verdünnte Schwefelsäure entzog diesem Aetherextract das 2.1-Amidonaphthol, dessen Lösung sich durch überschüssiges Ammoniak erst grünlich, dann von der Oberfläche aus blauviolett färbte, um sehr bald in reichlichster Menge violette Häutchen

von Imidonaphtochinon abzuscheiden. Diese Erscheinungen entsprechen genau der Beschreibung von Liebermann und Jacobson<sup>1)</sup>.  $\alpha$ -Naphtochinon wurde durch Erwärmen mit Eisenchlorid nicht erzeugt.

Während sich die (der Orthoreihe angehörigen)  $\beta$ -Naphtolfarbstoffe bekanntlich von den (Para)- $\alpha$ -naphtolfarbstoffen durch ihre Unlöslichkeit in wässrigen Alkalien unterscheiden, bedingt die Stellungsisomerie bei den kürzlich und heute von mir beschriebenen Ortho- und Para- $\alpha$ -naphtolfarbstoffen<sup>2)</sup> keinen so tiefgreifenden Unterschied. Alle diese Substanzen sind — gleichviel ob die Substituenten sich in Ortho- oder Parastellung befinden — in wässrigen Laugen löslich; geringe Differenzen bestehen nur insofern, als die der Orthoreihe angehörigen Farbsalze ein wenig leichter durch reines Wasser zerlegbar scheinen als die Isomeren.

Ob daher die Alkaliunlöslichkeit der bekannten  $\beta$ -Naphtolfarbstoffe auf die Orthostellung der Substituenten zurückgeführt werden muss, ist fraglich. Bekanntlich löst sich auch Phenylazo-*p*-kresol in wässrigem Alkali auf.

Alle bisher bekannten Ortho- $\alpha$ -naphtolfarbstoffe werden von conc. Schwefelsäure mit eigenthümlich grünstichig braunrother Farbe aufgenommen, welche dem Phenyl- und *p*-Nitrophenylazo- $\beta$ -naphtol nicht zukommt.

#### *Ueber die Kupplungsfähigkeit der Dialkylorthotoluidine*

einige Versuche anzustellen, wurden wir durch verschiedene Zuschriften aus technischen Kreisen veranlasst, denen zufolge die Existenz des unlängst aus *p*-Nitrodiazobenzol und Dimethylorthotoluidin erhaltenen Farbstoffs im Widerspruch mit den bisherigen Erfahrungen stehen sollte. Dialkylorthotoluidine, welche sich auch im Uebrigen abweichend von tertiären Basen verhalten, gelten nämlich als unfähig, mit Diazokörpern Farbstoffe zu erzeugen<sup>3)</sup>. Daraufhin haben wir die Einwirkung von *p*-Nitrodiazobenzolchlorid auf Dimethylorthotoluidin (und Natriumacetat) nochmals aufs sorgfältigste studirt und unsere früheren Resultate genau bestätigt gefunden. Aus 3 g Nitranilin wurden 3.5—3.8 g fast chemisch reinen Farbstoffs erhalten. Die bei dem Kupplungsvorgang zu beobachtende, schwache Gasentwicklung

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 211, 55.

<sup>2)</sup> In dem neulich von mir besprochenen Fall entsteht der Orthofarbstoff trotz freier Parastellung (unter gewissen Bedingungen) weitaus überwiegend oder sogar ausschliesslich (diese Berichte 28, 852); bei der Einführung des Orthonitrodiazobenzolrestes dagegen (s. oben) konnten wir bisher den Eintritt in die Orthostellung zum  $\alpha$ -Naphtolhydroxyl nur in untergeordnetem Maass beobachten.

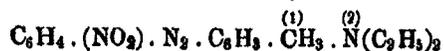
<sup>3)</sup> vgl. z. B. Weinberg, diese Berichte 25, 1611.

ist lediglich eine Folge der Einwirkung des als Lösungsmittel benutzten Alkohols auf das Diazosalz; arbeitet man, was empfehlenswerther ist, in essigsaurer Lösung ohne Alkohol, so wird die Gasentwicklung vermieden. Dass der Farbstoff in der That die normale Zusammensetzung besitzt, beweisen folgende, neuerdings ausgeführte Analysen:

Ber. für	$C_8H_4(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_6H_3(CH_3)N(CH_3)_2$
Procente:	C 63.38, H 5.63, N 19.72,
Gef. » »	» 63.40—63.12, » 6.13—6.29, » 19.80—19.91.

Da uns von einem Fabrikanten eine Probe von Diäthylorthotoluidin zugesandt wurde, damit wir uns überzeugen sollten, dass diese Base zur Erzeugung von Azofarbstoffen unfähig sei, haben wir auch — und zwar ohne alle Schwierigkeit — mittels des zur Verfügung gestellten Präparats das

*p*-Nitrophenylazodiäthyl-*o*-toluidin,



dargestellt: 5 g *p*-Nitranilin wurden diazotirt und — nachdem unverbrauchte salpetrige Säure durch einen Luftstrom entfernt war — in eine Lösung von 6 g Diäthylorthotoluidin und 18 g Natriumacetat in 100 ccm 60 procentigen Alkohol bei 0° eingetragen. Der Farbstoff scheidet sich nach und nach unter gleichzeitiger Gasentwicklung als öliges Harz ab, welches allmählich erstarrt und dann eine krystallinische, dunkelrothbraune Masse bildet (5 g, Schmp. 100—105°). Dieselbe war, nachdem sie unter Zusatz von Salzsäure in heissem Alkohol gelöst, filtrirt und mit Ammoniak gefällt war, so rein, dass sie nun aus erkaltendem Alkohol in langen, diamantglänzenden, zu Drusen verwachsenen Nadeln von dunkelangerother Farbe und dem constanten Schmp. 107.5—108° krystallisirte. Aus Petroläther erhielt man etwas hellere, orangerothe flache Nadelchen. Leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, heissem Alkohol, ziemlich leicht in kochendem Ligroin (50—70°).

Analyse: Ber. für	$C_{17}N_4H_{20}O_2$
Procente:	C 65.38, H 6.41, Nt 17.95.
Gef. » »	» 65.53, » 6.76, » 18.11, 18.12.

Auch hier verläuft die Farbstoffbildung ohne Gasentwicklung, wenn man statt in alkoholischer, in essigsaurer Lösung operirt.

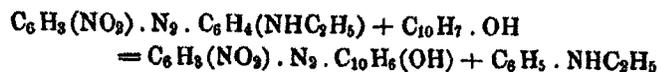
Mittels *p*-Nitro-*iso* diazobenzol vermochten wir aus Diäthylorthotoluidin ebenso wenig einen Azofarbstoff zu erhalten, wie früher aus Dimethylorthotoluidin<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 843.

Die mitgetheilten Versuche beweisen, dass die in technischen Kreisen vielfach verbreitete Ansicht über die Kupplungsunfähigkeit dialkyirter Orthotoluidine nicht begründet ist<sup>1)</sup>.

*Directe Ueberführung eines Azofarbstoffes in einen Anderen.*

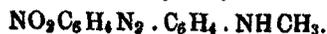
Die Beobachtung, dass *p*-Nitrophenylazomethyl- und äthylanilin die den Azokörpern sonst nicht zukommende Eigenschaft besitzt, eine essigsaure Lösung von  $\alpha$ -Naphthylamin violetroth zu färben, deutete darauf hin, dass es unter Umständen möglich sei, die eine Componente eines Azofarbstoffes durch die Massenwirkung einer aromatischen Base oder eines Phenols zu deplaciren und durch die Reste dieser zu ersetzen. Man braucht in der That die bezeichneten Methyl- und Aethylanilin-farbstoffe nur einige Zeit in kalter essigsaurer Lösung der Einwirkung von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthol,  $\alpha$ -Naphthylamin etc. zu überlassen, um die allmähliche Umwandlung in die betreffenden Naphthol- resp. Naphthylaminfarbstoffe beobachten zu können. Wie folgende, beispielshalber gegebene Gleichung zeigt:



werden dabei Methyl- bzw. Aethylanilin in Freiheit gesetzt, welche tatsächlich in der Reactionsflüssigkeit nachweisbar sind.

Diese Verdrängungserscheinung ist durchaus keine allgemeine; wir haben sie wenigstens bisher nur bei den beiden oben angeführten Azofarbstoffen constatiren können<sup>2)</sup>. Bei dem Aethylanilinfarbstoff vollzieht sie sich durchgehends schneller als bei dem der niederen Homologen.

Versuche mit *p*-Nitrophenylazomethylanilin,



1. Aus einer Lösung von 3 g Farbstoff in 60 ccm Eisessig, welcher 2 g  $\alpha$ -Naphthylamin zugesetzt waren, hatten sich nach 48 Std. 2.1 g violettbraune Nadelchen abgeschieden, welche einmal aus siedendem Xylol umkrystallisirt constant bei 251—252° schmolzen und auch im übrigen alle Eigenschaften des von Meldola beschriebenen *p*-Nitrophenylazo- $\alpha$ -naphthylamins zeigten.

<sup>1)</sup> Jedenfalls nicht in der Unbedingtheit, mit welcher sie mir mitgetheilt wurde. Wie sich diese Basen anderen Diazosalzen gegenüber verhalten, haben wir ebensowenig untersucht wie die oben beschriebenen Farbstoffe, welche an sich mit dem Zweck unserer Untersuchung nichts zu thun haben.

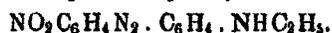
<sup>2)</sup> Das hängt wohl damit zusammen, dass diese Farbstoffe auch unter abnormen Bedingungen gebildet werden — nämlich in essigsaurer Lösung, in welcher nach bisherigen Erfahrungen Diazoamido — nicht aber Amidoazoderivate der Monalkylaniline entstehen sollten.

2. Derselbe Versuch, nur dass statt Naphthylamin 2.5 g  $\alpha$ -Naphthol in Anwendung kamen. Nach 36 Std. konnten 3 g Naphtholfarbstoff abfiltrirt werden. Derselbe bestand, wie die Behandlung mit heissem Xylol und Amylalkohol lehrte, aus dem Gemisch der neulich beschriebenen Isomeren  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})^{(2)}[\text{OH} \cdot \text{N}_2]^{(1)}$  resp.  $\text{OH} \cdot \text{N}_2^{(1)}$ , unter welchen der Parakörper weitaus überwiegend war.

Zum Nachweis des deplacirten Methylanilins wurde die eisessigsaure Mutterlauge mit viel Wasser versetzt, filtrirt und nach der Uebersättigung mit Alkali der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das übergehende Oel wurde in Form des Nitrosamins und als Benzolsulfomethylanilid (weisse, seidglänzende Nadeln vom constanten Schmp. 78–79°) als Monomethylanilin identificirt.

3. 1 g Farbstoff, in 40 ccm Eisessig gelöst, wurde mit 0.7 g  $\beta$ -Naphthol versetzt. Nach 48stündigem Stehen hatten sich 0.5 g rothe Nadeln abgeschieden, welche nach einmaliger Krystallisation aus Xylol alle Eigenschaften des reinen *p*-Nitrophenylazo- $\beta$ -naphthols (Schmp. 251–52°) zeigten.

#### Versuche mit *p*-Nitrophenylazoäthylanilin,



1. Aus einer Lösung von 3 g Farbstoff und 2 g  $\alpha$ -Naphthylamin in 60 ccm Eisessig waren nach 48 Std. 2.3 g des entsprechenden Naphthylaminfarbstoffes abgesetzt, welcher — einmal aus Xylol umkrystallisirt — chemisch rein ist (Schmp. 251–52°). Das in der Mutterlauge sich vorfindende Aethylanilin wurde durch Dampfdestillation gereinigt und successive in das Nitrosamin und das asymmetrische Aethylphenylhydrazin übergeführt; letzteres leicht erkennbar an der erst beim Erwärmen eintretenden Wirkung auf Fehling's Lösung.

2. 3 g Farbstoff, 60 ccm Eisessig, 2.5 g  $\alpha$ -Naphthol hatten nach 48 Std. 3 g eines Gemenges von Para- und Ortho-*p*-nitrophenylazo- $\alpha$ -naphthol abgeschieden, welche beide in reinem Zustand isolirt wurden (Schmp. 277–79° resp. 235°). Der Parakörper betrug 2.9 g, der Orthokörper 0.05 g.

3. Aus einer Lösung von 1 g Farbstoff und 0.7 g  $\beta$ -Naphthol in 20 ccm Eisessig konnten nach 24 Std. 0.6 g *p*-Nitrophenylazo- $\beta$ -naphthol abfiltrirt werden, welche nach einmaliger Krystallisation aus Xylol rein waren.

Zum Schluss fügen wir einige

#### *Beobachtungen über Entstehung von Disazofarbstoffen*

hinzu, welche wir zufällig bei der Darstellung meist bekannter Präparate machten und deshalb mittheilen, weil sie die Angaben früherer Experimentatoren zu berichtigen bezw. zu ergänzen geeignet sind.

Bis-phenylazo- $\alpha$ -naphthol,  $C_{10}H_5(OH) \cdot (N_2C_6H_5)_2$ ,

ist in dem Product der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf alkalisches  $\alpha$ -Naphthol bisher übersehen worden, obwohl es zu nicht weniger als etwa 33 pCt. darin enthalten ist.

10 g Anilin wurden mit 27 g Salzsäure (37 pCt.) und 8 g Natriumnitrit diazotirt und bei  $0^\circ$  in eine Lösung von 15 g  $\alpha$ -Naphthol in 60 ccm 30procentiger Natronlauge und 100 ccm Wasser gegeben. Das nach dem Ansäuern abfiltrirte Rohproduct wurde mit verdünnter (etwa 3procentiger) Natronlauge erwärmt, abgekühlt und filtrirt. Die alkalische Lösung scheidet auf Essigsäurezusatz 15 g Benzolazo- $\alpha$ -naphthol ab, auf dem Filter hinterbleiben 8 g Bisphenylazo- $\alpha$ -naphthol, welche — abwechselnd aus heissem Benzol und Amylalkohol umkrystallisirt — grünschwarze, intensiv bronceglänzende, verfilzte Nadeln vom constanten Schmp.  $190$ — $191^\circ$  bilden, also etwa 8 höher schmelzen als Krohn<sup>1)</sup> angiebt, welcher dieselbe Substanz aus 2 Mol. Diazobenzol und 1 Mol. Naphthol erhalten hat. Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure dunkelgrau bis blaugrün. Analysen:

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{18}N_4O$ .

Procente: C 75.0, H 4.55, N 15.91.

Gef. » » 74.3, » 5.05, » 16.15.

Bis-*p*-tolylazo- $\alpha$ -naphthol,  $C_{10}H_5(OH) \cdot (N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ ,

scheint ebenfalls bisher der Beobachtung entgangen zu sein.

6 g *p*-Toluidin mittels 14 g Salzsäure (37 pCt.) und 4.2 g Natriumnitrit diazotirt, wurden einer Lösung von 8 g  $\alpha$ -Naphthol in 30 ccm Natronlauge (30 pCt.) und 70 ccm Wasser bei  $0^\circ$  hinzugefügt. Das nach dem Ansäuern abfiltrirte Farbstoffgemenge (12 g) wurde wie oben getrennt. Der alkalilösliche Theil (7 gr) — aus Xylol in dunkelbordeauxrothen, grün metallisch glänzenden Nadeln vom Schmp.  $209$ — $210^\circ$  krystallisirend — ist identisch mit dem von Zincke und Rathgen<sup>2)</sup> dargestellten *p*-Tolylazo- $\alpha$ -naphthol (Z. u. R., 208<sup>o</sup>).

Das alkaliunlösliche (4.5 g) — der Bisfarbstoff — krystallisirt aus Xylol in violetschwarzbraunen, verfilzten, seideglänzenden Nadeln vom constanten Schmp.  $205$ — $206^\circ$ , welche sich in concentrirter Schwefelsäure nicht wie der Monofarbstoff rothviolet, sondern schmutzig dunkelgrün auflösen und in verdünnter Natronlauge in der Kälte kaum, in der Hitze wenig löslich sind. Aceton, Aether, Alkohol nehmen sie schwer, Chloroform, heisses Nitrobenzol, Toluol und Xylol leicht auf.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 3240. Wir haben den Farbstoff auch nach den Angaben Krohn's dargestellt und den Schmelzpunkt genau wie bei unserem Präparat gefunden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 2486.

Analyse: Ber. für  $C_{24}N_4H_{30}O$ .

Procente: C 75.78, H 5.26, N 14.73.

Gef. » » 75.86, » 5.69, » 14.8—14.89.

Kuppelt man Diazobenzol mit  $\alpha$ -Naphtol in salzsaurer Lösung, so entsteht lediglich der Monoazofarbstoff.

Bis-*p*-bromphenylazo- $\alpha$ -naphtol,  $C_{10}H_7(OH) \cdot (N_2 \cdot C_6H_4 \cdot Br)_2$ ,

Aus 4 g *p*-Bromanilin, 7.2 g Salzsäure (37 pCt.) und 1.8 g Natriumnitrit einerseits und 3.2 g  $\alpha$ -Naphtol, 20 ccm Natronlauge (30 pCt.) und 40 ccm Wasser andererseits werden — wenn in oben angegebener Weise verfahren wird — 2 g alkalilöslicher und 4 g löslicher Farbstoff erhalten.

Letzterer krystallisirt aus erkaltendem Nitrobenzol in dunkelbraunen, intensiv grünlänzenden, bei 237—238° schmelzenden Nadelchen, welche von concentrirter Schwefelsäure mit rein violetter Farbe aufgenommen werden und in Aether, Aceton, Eisessig, Alkohol, Benzol, Xylol schwer löslich sind. Unserer Ansicht, dass in diesem, in verdünntem Alkali ziemlich leicht löslichen Product *p*-Bromphenylazo- $\alpha$ -naphtol vorliegt, stand eine Angabe von Margary<sup>1)</sup> entgegen, welcher behauptet, letztere Substanz aus *p*-Bromdiazobenzol und  $\alpha$ -Naphtol in zwei isomeren Modificationen von den Schmelzpunkten 185° resp. 195—196° erhalten zu haben<sup>2)</sup>. Daraufhin diazotirten wir *p*-Bromanilin [4 g mit 7.2 g HCl (30 pCt.) und 1.8 g Natriumnitrit], fügten es bei 0° zu einer Lösung von 3.2 g  $\alpha$ -Naphtol in 50 ccm Alkohol und erhielten — und zwar ausschliesslich — einen Farbstoff, welcher in jeder Beziehung identisch war mit unserem oben beschriebenen. Leider hat Margary gar keine näheren Angaben über die von ihm benutzte Darstellungsweise gemacht, sodass eine genaue Nachprüfung seiner Angaben unmöglich ist.

Dass der von uns in beiden Fällen erhaltene Farbstoff *p*-Bromphenylazonaphtol ist, beweist folgende Analyse:

Analyse: Ber. für  $C_{16}N_2H_{11}BrO$ .

Procente: C 53.71, H 3.37, N 8.56, Br 24.46.

Gef. » » 59.58, » 3.63, » 8.56, » 23.93.

Der bei der Kupplung mit alkalischem  $\alpha$ -Naphtol erhaltene, in verdünntem Alkali in der Kälte gar nicht, in der Wärme wenig (mit blassrother Farbe) lösliche Theil (s. oben) krystallisirt aus Benzol in grünlänzenden, verfilzten Nadeln vom Schmp. 233—235°, welche in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform schwierig, leicht in heissem Benzol und Toluol löslich sind und von concentrirter Schwefelsäure

<sup>1)</sup> Gaz. chim. Ital. 14, 271.

<sup>2)</sup> Er sagt wenigstens, das Product aus *p*-Bromdiazobenzol und  $\alpha$ -Naphtol sei identisch mit dem durch Bromiren von Phenylazo- $\alpha$ -naphtol erhaltenen; letzteres aber sei ein Gemenge zweier Isomeren (185 resp. 195—196°).

mit schmutzig-grüner Farbe aufgenommen werden. Folgende Analysen beweisen, dass hier der Bisazofarbstoff vorliegt:

Analyse: Ber. für  $C_{27}N_4H_{14}Br_2O$ .

Procente: N 10.98, Br 31.37.

Gef. » » 11.08, » 31.20.

Die mitgetheilten Fälle zeigen, dass die Entstehung von Bisazofarbstoffen bei Kupplungen mit  $\alpha$ -Naphtol nur in alkalischer Lösung beobachtet werden konnte, hier aber eine sehr häufig auftretende Erscheinung ist.

Zürich, Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

390. H. G. Söderbaum: Ueber einige von Diphenyloxäthylamin sich ableitende heterocyclische Basen.

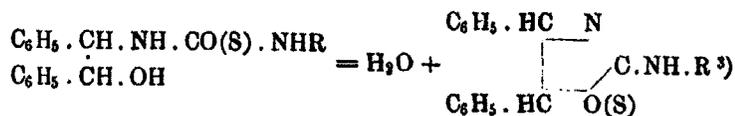
(Eingegangen am 27. Juli.)

Das Diphenyloxäthylamin,  $HO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH_2$ , ist zuerst von H. Goldschmidt und N. Polonowska<sup>1)</sup> dargestellt worden, die es durch Reduction des Benzofixoxims mittels Natriumamalgam in alkoholischer Eisessiglösung erhielten.

Seit einiger Zeit mit dem Studium derjenigen Körper beschäftigt, welche aus den den Atomcomplex  $HO \cdot C \cdot C \cdot NH \cdot CO(S) \cdot NHR$  enthaltenden Verbindungen durch Wasser- bezw. Schwefelwasserstoff-Abspaltung entstehen, habe ich u. A. über Derivate der eben genannten Base einige Beobachtungen gemacht, die hier kurz mitgetheilt werden mögen<sup>2)</sup>.

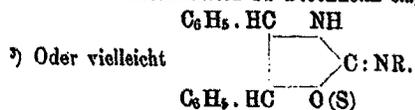
Die beim Behandeln des Diphenyloxäthylamins mit Isocyanaten bezw. Senfölen gebildeten Harnstoff- bezw. Schwefelharnstoffderivate lassen sich in der That — wenigstens in der Mehrzahl der Fälle — ohne allzu grosse Schwierigkeit in Condensationsproducte überführen, die ihrer Bildungsweise sowie ihren Eigenschaften nach als Abkömmlinge eines fünfgliedrigen, gemischten Kernes aufzufassen sind.

Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

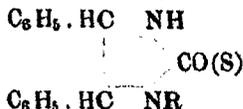


<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 492.

<sup>2)</sup> Eine ausführliche Mittheilung ist am 12. Juni d. J. an die Königliche Akademie der Wissenschaften zu Stockholm eingereicht worden.

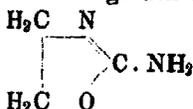


Die a priori ebenfalls denkbare Constitutionsformel



könnte zwar auch in Betracht gezogen werden, wird aber durch das gesammte Verhalten der neuen Verbindungen weniger wahrscheinlich gemacht. Dieselben besitzen ausgeprägten basischen Charakter; sie bilden mit Säuren Salze, die durch Wasser nicht zerlegt werden, und geben mit Platinchlorid krystallisierende, meistens schwerlösliche Chloroplatinat<sup>1)</sup>. Besonders deutlich treten die basischen Eigenschaften hervor, wenn das an Stickstoff gebundene Radical aliphatisch ist. In diesem Falle werden die Verbindungen nicht nur von Mineralsäuren, sondern sogar von verdünnter Essigsäure unschwer aufgenommen. In Alkalien sind sie ohne Ausnahme ganz unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt nicht auffallend hoch, in den bis jetzt untersuchten Fällen zwischen 136 und 163°. Ueberhaupt zeigen die Basen eine nicht zu verkennende Aehnlichkeit mit den sogenannten Amidobenzoxazolen<sup>2)</sup> bzw. Amidobenzthiazolen<sup>3)</sup>, während sie von den isomeren hochschmelzenden  $\beta$ -Oximidazolen<sup>4)</sup> gänzlich verschieden sind.

Demgemäss mögen sie im Folgenden als Derivate der Verbindung



(= Gabriel's Aethylenpsendoharnstoff, diese Berichte 22, 1151) aufgefasst und als substituirte Dihydroazoxole bzw. -azthiole<sup>5)</sup> bezeichnet werden.

Die Condensation der Harnstoffe wurde nach zwei verschiedenen Methoden bewirkt: erstens durch Erhitzen mit mässig starker Salzsäure (Wasserabspaltung), zweitens durch Kochen mit überschüssigem, frisch gefälltem Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung (Abspaltung von Schwefelwasserstoff).

I. R = H.

Diphenyloxäthylharnstoff,

$\text{HO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ .

Aus salzsaurem Diphenyloxäthylamin und Kaliumcyanat in wässriger Lösung dargestellt. Die Reaction wurde durch gelinde Erwärmung

<sup>1)</sup> Die Chloraurate stellen in der Regel ölige Niederschläge dar.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Bendix, diese Berichte 11, 2264.

<sup>3)</sup> Hofmann, diese Berichte 12, 1129; 13, 11; 20, 1796.

<sup>4)</sup> Vergl. Rudolph, diese Berichte 12, 1296; Hartmann, ebend. 23, 1047; Lellmann, Würthner, Ann. d. Chem. 221, 9; 228, 221; Billeter, Steiner, diese Berichte 20, 231 u. A. m.

<sup>5)</sup> Vergl. O. Widman: Zur Nomenclatur stickstoffhaltiger Kerne. Journ. f. prakt. Chem. N. F. 45, 211.

beschleunigt. Fast unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Benzol, löslich in Aceton und heissem Alkohol. Flache, stern- oder kugelförmig gruppirte Krystalle von rechteckigem Umriss (aus Alkohol). Schmilzt bei 215° unter starker Gasentwicklung.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}N_2O_2$ .

Procente: C 70.31, H 6.35, N 10.94.

Gef. » » 70.34, » 6.61, » 11.13.

4.5-Diphenyldihydro-2-amino-1.3-azoxol,



Der soeben beschriebene Harnstoff wurde mit Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.10 am Rückflusskühler 1—2 Stunden gekocht und dann die Lösung mit Natronlauge gefällt. Sehr schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aceton. Krystallisirt aus Benzol-Ligroin in grossen, halbkugeligen Aggregaten, die aus spröden, sechseckigen Nadeln bestehen. Schmp. 153—154°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}N_2O$ .

Procente: C 75.63, H 5.88, N 11.76.

Gef. » » 75.48, » 5.99, » 12.05.

Chloroplatinat,  $2 C_{15}H_{14}N_2O \cdot H_2PtCl_6$ . Aus verdünnten, wässrigen Lösungen gefällt stellt das Doppelsalz einen anfangs gelblich-weissen, amorphen Niederschlag dar, der sich indessen bald in ein schweres, chamoisfarbenedes Krystallmehl umsetzt. Mikroskopische kugelförmige Aggregate. Schmilzt bei etwa 203° unter Dunkelwerden und Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: Pt 21.98.

Gef. » » 21.94.

II. R = CH<sub>3</sub>.

Diphenyloxäthylmethylschwefelharnstoff,

$HO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5)NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ .

Entsteht beim Behandeln von Diphenyloxäthylamin mit einer äquimolekularen Menge Methylsenföl in erwärmter Benzollösung. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels wurde der syrupöse Rückstand ohne Schwierigkeit zum Erstarren gebracht und dann aus Benzol wiederholt umkrystallisirt. Zu Warzen vereinigte Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Aceton sowie in warmem Benzol, sehr schwer löslich in siedendem Aether und Ligroin, unlöslich in Wasser. Schmp. 136°.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{18}N_2SO$ .

Procente: N 9.79, S 11.19.

Gef. » » 9.56, » 11.27<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Sämmtliche Schwefelbestimmungen wurden nach Klason's Methode ausgeführt.

## 4.5-Diphenyldihydro-2-methylamino-1.3-azoxol,



Die eben beschriebene Verbindung (1 Th.) wurde in Aethylalkohol (100 Th.) gelöst und dann mit gelbem Quecksilberoxyd am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Aus der vom Schwefelquecksilber und überschüssigem Oxyd abfiltrirten Flüssigkeit blieb nach dem Abtreiben des Alkohols eine weisse Krystallmasse zurück, die sich durch Umkrystallisiren aus Benzol reinigen liess.

Die Base ist in Chloroform zerfließlich, in Alkohol sowie in siedendem Benzol leicht löslich. Von Aether wird sie merklich, von siedendem Ligroin nur spurenweise aufgenommen. Aus den meisten Lösungsmitteln schießt sie in feinen, weissen, seidglänzenden Nadeln an. Schmp. 158—159°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 76.19, H 6.35, N 11.11.

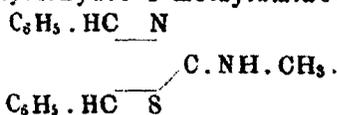
Gef. » » 75.67, » 6.50, » 11.09.

Chloroplatinat,  $2\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Gelber, krystallinischer, aus mikroskopischen Blättchen bestehender Niederschlag. Zersetzt sich bei etwa 215°.

Analyse: Ber. Procente: Pt 21.31.

Gef. » » 21.19.

## 4.5-Diphenyldihydro-2-methylamino-1.3-azthiol,



Beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure (vom spec. Gew. 1.05) zerfließt der Diphenyloxäthylmethylschwefelharnstoff zu einer schweren, öligen Flüssigkeit, die sich bei anhaltendem Kochen allmählich löst. Aus der nöthigenfalls filtrirten Lösung wurde die Base in üblicher Weise mittels Natronlauge freigemacht. Weisser, schmieriger Niederschlag, der binnen kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Die Lösungsverhältnisse sind denen des entsprechenden Azoxols durchaus ähnlich. Weisse Nadelchen (aus Benzol) oder wohl ausgebildete, wasserhelle Prismen (aus Alkohol). Schmp. 155°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ .

Procente: C 71.64, H 5.97, N 10.45, S 11.94.

Gef. » » 71.58, » 6.16, » 10.26, » 12.03.

Chloroplatinat,  $2\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Gelblich-röthliches, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Krystallpulver, das bei 220° unter Zersetzung schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: Pt 20.58.

Gef. » » 20.61.

III. R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Diphenyloxäthyläthylschwefelharnstoff,  
HO . CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) . CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NH . CS . NH . C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Warde aus Diphenyloxäthylamin und Aethylsenföl etwa in derselben Weise wie die entsprechende Methylverbindung dargestellt. Krystallisirt aus Benzol in feinen, biegsamen, verfilzten Nadelchen, die sich in kaltem Aceton sowie in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig leicht, in siedendem Aether etwas weniger leicht und in Ligroin auch beim Kochen nur sehr schwer lösen. Schmp. 148—149°.

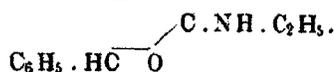
Analyse: Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>SO.

Procente: N 9.33, S 10.67.

Gef. » » 9.35, » 10.58.

Giebt beim Entschwefeln mit Quecksilberoxyd

4.5-Diphenyldihydro-2-äthylamino-1.3-azoxol,



Krystallisirt aus Benzol-Ligroin in langen, haarfeinen Nadeln oder in flachen, schief abgeschnittenen, perlmutterglänzenden Prismen. Löst sich in Chloroform, Alkohol und heissem Benzol spielend, auch in Aether ohne besondere Schwierigkeit, in Ligroin dagegen nur spärlich. Schmp. 141°.

Analyse: Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O.

Procente: C 76.69, H 6.77, N 10.53.

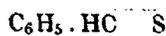
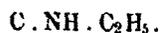
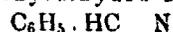
Gef. » » 76.53, » 6.94, » 10.63.

Chloroplatinat, 2 C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O . H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Mikroskopische, sechsseitige, meistens sternförmig gruppirte Prismen von gelblicher Farbe. Schmilzt unter Zersetzung bei 195—200°.

Analyse: Ber. Procente: Pt 20.67.

Gef. » » 20.84.

4.5-Diphenyldihydro-2-äthylamino-1.3-azthiol,



Aus Diphenyloxäthyläthylschwefelharnstoff durch Wasserabspaltung mittels Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.10. Alkalilauge fällt die Base als weisse Emulsion, die sich bald in einen pulverigen Niederschlag umsetzt. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; wird sogar von (siedendem) Ligroin ohne Schwierigkeit aufgenommen. Krystallisirt besonders schön aus Benzol-Ligroin, und zwar in spröden, wasserhellen, glasglänzenden Prismen oder Nadeln. Schmp. 139°.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{18}N_2S$ .

Procente: C 72.34, H 6.38, N 9.93, S 11.35.

Gef. » » 71.98, » 6.44, » 9.70, » 11.45.

Die Molekulargröße wurde nach der Beckmann'schen Gefrierpunktsmethode in Eisessiglösung bestimmt.

Ber. für  $C_{17}H_{18}N_2S$ : M 282.

Gef. » » 276.8.

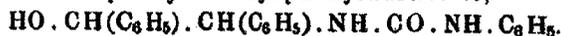
Chloroplatinat,  $2 C_{17}H_{18}N_2S \cdot H_2PtCl_6$ . Krystallinisches, orangefarbenes Pulver (aus verdünnter alkoholischer Lösung). Schmilzt bei  $185-188^\circ$  unter Gasentwicklung zu einer gelbrothen Flüssigkeit.

Analyse: Ber. Procente: Pt 19.99.

Gef. » » 19.78.

#### IV. R = $C_6H_5$ .

Diphenyloxäthylphenylharnstoff,



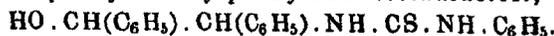
Aus Diphenyloxäthylamin und Phenylisocyanat in Benzollösung. Tafeln oder prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Aether, Benzol und Ligroin, leicht löslich in Aceton und heissem Alkohol. Schmp.  $176^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{20}N_2O_2$ .

Procente: N 8.43.

Gef. » » 8.60.

Diphenyloxäthylphenylschwefelharnstoff,



Entsteht beim Behandeln von Diphenyloxäthylamin mit Phenylsenfölsäure in Benzollösung. Sechseckige, rosettenförmig gruppirte Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Löst sich in Aceton und siedendem Alkohol, etwas weniger leicht in Benzol. Schwer löslich in Aether. Schmp.  $171^\circ$ .

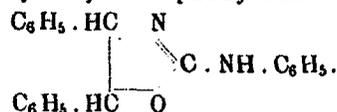
Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{20}N_2SO$ .

Procente: N 8.05, S 9.19.

Gef. » » 8.42, » 9.24.

Wird, ebenso wie die entsprechende Sauerstoffverbindung, nur langsam von Säuren angegriffen, giebt dagegen mit Quecksilberoxyd sehr leicht

4.5-Diphenyldihydro-2-phenylamino-1.3-azoxol,



Weisse Nadelchen, häufig zu halbsphärischen oder rosettenförmigen Aggregaten vereinigt (aus Benzol-Ligroin). In heissem Benzol und Alkohol leicht, in Ligroin schwer löslich. Schmp.  $162-163^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{18}N_2O$ .

Procente: C 80.25, H 5.73, N 8.92.

Gef. » » 80.05, » 5.85, » 9.16.

Chloroplatinat,  $2 C_{21}H_{18}N_2O \cdot H_2PtCl_6 + 3 H_2O$ . Aus alkoholischer Lösung gewinnt man das Salz in hochgelben, platten, glänzenden Nadeln, die sich bei  $195-198^\circ$  zersetzen.

Analyse: Ber. Procente: Pt 17.83,  $3 H_2O$  4.95.

Gef. » » 17.93, » 4.86.

V)  $R = C_6H_4 \cdot CH_3$  (ortho).

Diphenyloxäthyl-*o*-tolylschwefelharnstoff,  
 $HO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_7H_7$ .

Aus Diphenyloxäthylamin und *o*-Tolylsenfö. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Aether. Wird am Vortheilhaftesten aus Toluol umkrystallisirt und schießt aus diesem Lösungsmittel in halbkugeligen Aggregaten von kurzen, weissen Nadeln an. Schmp.  $156-157^\circ$ .

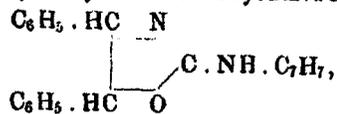
Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{22}N_2SO$ .

Procente: N 7.73, S 8.84.

Gef. » » 7.67, » 8.84.

Wird, ebenso wie die homologe Phenylverbindung, nur sehr träge von Salzsäure angegriffen. Geht beim Entschwefeln mittels Quecksilberoxyds in

4.5-Diphenyldihydro-2-*o*-tolylamino-1.3-azoxol,



über. Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Base sind fast genau die gleichen wie die der entsprechenden Phenylverbindung. Kleine, weisse, harte Krystallaggregate (aus Benzol-Ligroin). Schmp.  $136-138^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{20}N_2O$ .

Procente: C 80.49, H 6.10, N 8.53.

Gef. » » 80.00, » 6.26, » 8.41.

Chloroplatinat,  $2 C_{22}H_{20}N_2O \cdot H_2PtCl_6$ . Wird aus alkoholischer Lösung als gelber, krystallinischer Niederschlag ausgeschieden. Mikroskopische Prismen, die bei  $220-225^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Pt 18.26.

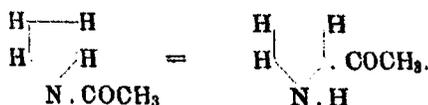
Gef. » » 18.15.

Gothenburg, im Juli 1895.

391. Amé Pictet und P. Crépieux: Ueber Phenyl- und Pyridylpyrrole und die Constitution des Nicotins.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Vor einigen Jahren haben Ciamician und Magnaghi<sup>1)</sup> gezeigt, dass das *n*-Acetylpyrrol, in geschlossener Röhre bei 250—280° erhitzt, sich zum Theil in *c*-Acetylpyrrol (Pyrrolmethylketon) verwandelt. Später lieferten Ciamician und Silber<sup>2)</sup> den Beweis, dass bei dieser Umlagerung die Acetylgruppe die  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff einnimmt:



Auf eine ähnliche Atomwanderung dürfte man auch die von Ciamician und Zanetti<sup>3)</sup> beobachtete Thatsache zurückführen, dass beim Behandeln des Pyrrolkaliums mit Alkyljodiden nicht nur *n*-Alkylpyrrole erhalten werden, sondern auch *c*-Alkylpyrrole, und zwar in um so grösserer Menge, je höher der Kohlenstoffgehalt resp. die Siedetemperatur des angewandten Jodalkyls ist; es ist wohl anzunehmen, dass die so entstehenden, am Kohlenstoff alkylirten Pyrrole als Umlagerungsproducte der zuerst gebildeten *n*-Derivate zu betrachten sind.

Ausser diesen zwei Beobachtungen ist über eine solche Gruppenwanderung vom Stickstoff zum Kohlenstoff bei Derivaten des Pyrrols, welche offenbar ganz analog den Umlagerungen ist, die Hofmann bei den Alkylanilinen und Ladenburg bei den Jodalkylaten der Pyridinbasen studirt haben, in der Literatur nichts Weiteres zu finden. Es erschien uns von Interesse, diese Reaction auf ihre Allgemeinheit zu prüfen, denn in Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher die *n*-Derivate des Pyrrols durch Destilliren der schleimsauren Salze der entsprechenden Amine erhalten werden, konnte man hoffen, in derselben ein bequemes Verfahren zu finden, um zu manchen noch unbekanntem *c*-Derivaten des Pyrrols zu gelangen.

Versuche, die wir in dieser Richtung zuerst mit dem *n*-Phenylpyrrol anstellten und welche im gewünschten Sinne verliefen, veranlassten uns, auf diese Weise auch die Darstellung eines *c*-Pyridylpyrrols zu versuchen. Bekanntlich ist nämlich nach den Ansichten von Pinner das Nicotin als das Derivat eines Pyridylpyrrols zu betrachten. Es war die Möglichkeit vorhanden, durch Synthese eines derartigen Körpers einige Anhaltspunkte über die Richtigkeit dieser Auffassung zu gewinnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1828.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 698.

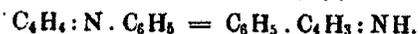
<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 659, 2518.

Im Folgenden theilen wir die ersten Resultate unserer Untersuchung mit, obwohl manche derselben noch der Bestätigung und der Ergänzung bedürfen; wir hoffen sie später vervollständigen zu können.

#### $\alpha$ -Phenylpyrrol.

Das  $n$ -Phenylpyrrol entsteht mit einer ziemlich guten Ausbeute durch Destillation des neutralen schleimsauren Anilins. Den Angaben von Köttnitz<sup>1)</sup>, der diesen Körper zuerst auf diese Weise erhielt, können wir hinzufügen, dass das  $n$ -Phenylpyrrol bei 234° siedet, mit den Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig ist und in schönen Tafeln sublimirt; seine alkoholische Lösung färbt nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure einen eingetauchten Fichtenspahn violett.

Wird dieser Körper durch eine zur schwachen Rothgluth erhitzte Verbrennungsröhre destillirt, so geht ein Theil davon unverändert über; ein anderer Theil aber (ungefähr ein Drittel) erleidet die erwartete Umlagerung und wird in  $o$ -Phenylpyrrol umgewandelt:



Zur Trennung der beiden Isomeren benutzten wir zuerst die Fähigkeit des  $o$ -Phenylpyrrols, Salze mit den Alkalimetallen zu bilden, und erhitzen das rohe Destillationsproduct, in Benzol oder Toluol gelöst, mit Natrium. Es scheidet sich dann allmählich ein weisses Salz ab, welches, abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure behandelt, sofort das reine  $o$ -Phenylpyrrol liefert. Als die Eigenschaften der neuen Substanz uns aber einmal bekannt waren, fanden wir es bequemer, die beiden Pyrrole durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol oder aus Ligroin zu trennen. In diesen Lösungsmitteln ist das  $o$ -Derivat viel schwieriger löslich als sein Isomeres, und kann man es so nach zwei- bis dreimaliger Krystallisation vollkommen rein erhalten.

Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung nach Raoult in Phenollösung führten zur Formel  $C_{10}H_9N$ :

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9N$ .

Procente: C 83.92, H 6.29, N 9.79.

Gef. » » 83.83, » 6.14, » 9.63.

Molekulargewicht: Ber. 143.

Gef. 133.

Das  $o$ -Phenylpyrrol bildet, aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisirt, farblose, perlmutterglänzende Blättchen, die sich an der Luft allmählich rosaroth färben. Es schmilzt bei 129° und siedet unter 726 mm Druck bei 271—272°. Es verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen und sublimirt in breiten Tafeln. In Alkohol, Aether,

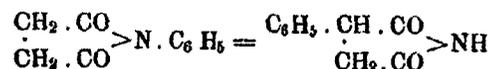
<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 6, 148.

Benzol, Chloroform und Eisessig löst es sich leicht mit einer schwachen violetten Fluorescenz. In Wasser, sowie in Ligroin ist es in der Kälte sehr wenig löslich. Concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure nehmen es bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung auf, die Lösung wird aber beim Erwärmen rothviolet. Die alkoholische Lösung giebt nach Zusatz von Salzsäure eine intensiv violette Fichtenspahnreaction.

Die Constitution dieses Körpers als ein am Kohlenstoff phenylirtes Pyrrol ergibt sich einerseits aus seiner Fähigkeit, mit Kalium und Natrium zu reagiren, unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung krystallisirter Salze, andererseits aus seiner Oxydation; durch Behandlung desselben mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bekamen wir nämlich Benzoësäure.

Was aber die Stellung des Phenyls im Pyrrolkern betrifft, so sind wir leider noch nicht in der Lage, zur Entscheidung der Frage ob wir es mit dem  $\alpha$ - oder mit dem  $\beta$ -Phenylpyrrol zu thun haben, einen experimentellen Beweis liefern zu können. Von den Versuchen, die wir zur Aufklärung dieses Punktes angestellt haben, die uns aber bis jetzt nicht zum Ziel führten, möchten wir vorläufig nur einen erwähnen.

Von dem Gedanken ausgehend, dass die  $n$ -Derivate des Succinimids sich eventuell bei hoher Temperatur ebenso umlagern könnten wie diejenigen des Pyrrols, haben wir das Succinanil durch eine schwach glühende Röhre destillirt. Wir hofften so, nach folgender Gleichung



zu einem  $\alpha$ -Phenylsuccinimid zu gelangen, welches nothwendig der  $\beta$ -Reihe hätte angehören müssen; durch Reduction desselben wäre dann das  $\beta$ -Phenylpyrrol entstanden, welches sich als identisch oder isomer mit dem Umlagerungsproducte des  $n$ -Phenylpyrrols hätte erweisen müssen.

Wir erhielten in der That aus dem Succinanil eine in langen weissen Nadeln prachtvoll krystallisirende Substanz; dieselbe erwies sich aber durch ihre Analyse, Schmp. (235°) und sonstige Eigenschaften als symmetrischer Diphenylharnstoff:

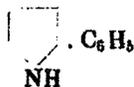
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12} \text{H}_{11} \text{N}_2 \text{O}$ .

Procente: C 73.60, H 5.66.

Gef. » » 73.84, » 5.66.

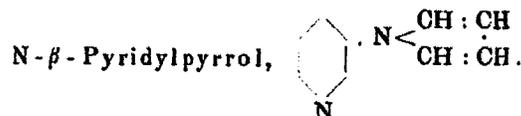
Unsere Versuche, die Stellung des Phenyls in dem von uns erhaltenen Phenylpyrrol experimentell festzustellen, werden wir fortsetzen.

Wir glauben aber, a priori annehmen zu dürfen, dass dasselbe als  $\alpha$ -Phenylpyrrol



zu betrachten ist. Es ist nämlich kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass das Phenyl bei der pyrogenen Umlagerung eine andere Stelle einnimmt als das Acetyl. Nun ist, wie oben angedeutet, die  $\alpha$ -Stellung bei dem umgelagerten Acetylpyrrol von Ciamician und Silber streng bewiesen worden, und wir halten die Uebertragung ihrer Schlussfolgerungen auf das Phenylpyrrol für berechtigt.

Dass die Substitutionsproducte in der  $\alpha$ -Stellung des Pyrrolringes bei hoher Temperatur beständiger sind als die in der  $\beta$ -Stellung, beweist übrigens auch die von E. Fischer und T. Schmidt<sup>1)</sup> gemachte Beobachtung, dass das  $\beta$ -Phenylindol, mit Chlorzink auf 170° erhitzt, sich quantitativ in  $\alpha$ -Phenylindol verwandelt.



Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieses Körpers sollte das  $\beta$ -Aminopyridin dienen, welches im vorigen Jahre von A. Philips<sup>2)</sup> im hiesigen Laboratorium, kurze Zeit nachher auch von F. Pollak<sup>3)</sup> erhalten worden ist. Wir bereiteten es nach demselben Verfahren wie die genannten Herren, d. h. durch Ueberführung der Nicotinsäure in ihr Amid und Behandlung desselben mit Kaliumhypobromit. Die Ausbeuten bei dieser Darstellungsweise liessen oft recht viel zu wünschen übrig, sodass wir aus 80 g Nicotinsäure nur 32 g Aminopyridin (52 pCt. der theoretischen Menge) erhielten. Die so gewonnene, prachtvoll krystallisierende Base, besass die von Philips und von Pollak angeführten Eigenschaften.

25 g  $\beta$ -Aminopyridin wurden mit 28 g Schleimsäure gemischt und aus einer Retorte im Sandbade destillirt. Zuerst geht Wasser, dann ein hellgelbes Oel über, und es hinterbleibt wenig eines kohligen Rückstandes.

Das Oel ist ein Gemisch von  $n$ -Pyridylpyrrol mit ziemlich viel unverändertem Aminopyridin. Es wurde zuerst mit wenig Wasser geschüttelt, in welchem das Aminopyridin sehr leicht löslich ist, das Pyrrol dagegen wenig. Das so behandelte Product enthielt aber, wie die Analyse und die Carbylaminreaction zeigten, noch beträchtliche

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1811.

<sup>2)</sup> Chemiker-Ztg. 18, 642.

<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. 16, 45.

Mengen der primären Base. Es wurde nun mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid versetzt und der fractionirten Destillation unterworfen. Auf diese Weise gelang es uns, 8 g reines Pyridylpyrrol zu isoliren.

Das bei dieser Operation entstehende  $\beta$ -Acetaminopyridin siedet bei 326—327° und erstarrt in der Vorlage zu einer weissen Krystallmasse, die am besten aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin umkrystallisirt werden kann. Man erhält so glänzende Blättchen, die bei 131° schmelzen, in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich sind, in Benzol weniger, in Ligroin gar nicht. Die wässrige Lösung des Chlorhydrats färbt den Fichtenspahn intensiv orange-gelb, eine Reaction, die auch das salzsaure Aminopyridin zeigt.

Das  $\alpha$ - $\beta$ -Pyridylpyrrol stellt eine ziemlich dünnflüssige, hellgelbe, schwach blau fluorescirende Flüssigkeit dar, welche bei  $-10^{\circ}$  nicht erstarrt und unter 730 mm Druck bei 250.5—251° siedet. Spec. Gew. 1.1044 bei  $\frac{24^{\circ}}{40}$ . Es besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch, der an den des Benzaldehyds erinnert. An der Luft und am Licht verändert es sich nicht. In Wasser ist es sehr wenig löslich, wird aber von allen organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Die ätherische Lösung zeigt eine schwach blaue Fluorescenz. Die alkoholische Lösung färbt den Fichtenspahn blau.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8N_2$ .

Procente: C 75.00, H 5.56, N 19.44.

Gef. » » 75.08, » 5.52, » 19.19.

Von den Salzen des  $\alpha$ -Pyridylpyrrols wurden folgende dargestellt:

Das Pikrat scheidet sich durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Base und Pikrinsäure als voluminöser Niederschlag ab; es krystallisirt aus Alkohol oder Wasser, worin es in der Kälte sehr schwer löslich ist, in gelben Nadeln vom Schmp. 178°.

Das Platinsalz bildet, aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure umkrystallisirt, kleine hellgelbe Tafeln, die bei 190° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_8N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  4.91, Pt 26.53.

Gef. » » 5.18, » 26.43.

Das Quecksilbersalz wird aus kochendem Wasser in langen, weissen, bei 189° schmelzenden Nadeln erhalten.

Die wässrige Lösung des Chlorhydrats wird durch Chlorzink weiss gefällt, nicht aber durch Chlorcalcium. Goldchlorid scheidet in der Kälte metallisches Gold ab.

Die freie Base verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Methyljodid, unter Bildung eines aus warmem Alkohol in kleinen

weissen Nadeln krystallisirenden Jodmethylats. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, in kaltem Alkohol wenig; es schmilzt bei  $241^{\circ}$  und färbt in alkoholischer Lösung den Fichtenspahn blaugrün.

#### $\alpha$ - $\beta$ -Pyridylpyrrol.

Die Umlagerung durch die Hitze scheint beim *n*-Pyridylpyrrol noch leichter einzutreten als beim Phenylderivat. Das Product der Destillation durch die schwachglühende Röhre bildet ein braunes Oel, welches nach kurzem Stehen fast vollständig erstarrt. Die Reinigung geschah durch Waschen mit kaltem Ligroin, worin das unveränderte *n*-Pyridylpyrrol leicht löslich ist, Wiederauflösen der Krystalle in Benzol, und Fällen durch Ligroin. Wir bekamen so eine weisse, unter dem Mikroskop in kleinen Nadeln erscheinende Masse, die den Schmelzpunkt  $72^{\circ}$  zeigte. Der Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig in der Kälte sehr leicht löslich, in Ligroin dagegen schwer. Von kochendem Wasser wird es langsam gelöst und scheidet sich beim Erkalten in wohlausgebildeten, durchsichtigen Nadeln ab. Aus verdünntem Alkohol oder aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin kann es ebenfalls umkrystallisirt werden. Die Lösungen in Alkohol und Aether zeigen eine blaue Fluorescenz.

Wird eine minimale Menge der Base mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung erwärmt, so tritt eine orangerothe Färbung auf. Die Base löst sich farblos in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure, die Flüssigkeit wird aber beim Erwärmen roth. Die alkoholische Lösung giebt eine dunkelblaue Fichtenspahnreaction.

Die procentische Zusammensetzung des  $\alpha$ -Pyridylpyrrols wurde durch die Analyse seines sehr schön krystallisirenden Pikrats und Chlorplatinats ermittelt.

Das Pikrat scheidet sich aus seinen warmen wässrigen oder alkoholischen Lösungen in langen, wohl ausgebildeten gelben Prismen. Es schmilzt bei  $182^{\circ}$  und ist in kochendem Wasser weit löslicher als das entsprechende Salz des *n*-Pyridylpyrrols.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8N_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$ .

Procente: C 48.26, H 2.95.

Gef. » » 48.74, » 3.04.

Das Platinsalz bildet, aus Wasser umkrystallisirt, schöne goldgelbe Nadeln, die sich bei  $150^{\circ}$ , ohne zu schmelzen, zersetzen.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_8N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2 H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  4.91, Pt 26.53, C 29.48, H 3.00.

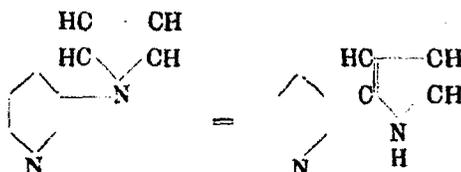
Gef. » » 5.10, » 26.43, » 29.70, » 2.97.

Das Quecksilbersalz wird aus kochendem Wasser in kleinen hellgelben Nadeln erhalten. Schmelzpunkt  $178$ -- $179^{\circ}$ .

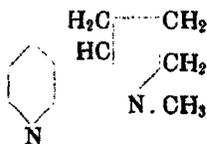
Das Jodmethylat entsteht leicht in der Kälte und krystallisiert aus Alkohol in Form kleiner, hellgelber, bei 170—171° schmelzender Nadeln; es zeigt eine blaugrüne Fichtenspahnreaction.

Kaliumverbindung. Das  $\alpha$ -Phenylpyrrol reagirt bei seinem Schmelzpunkt heftig mit metallischem Kalium, unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung eines krystallinischen hellgrauen Salzes, welches durch Waschen mit trockenem Aether von dem überschüssigen freien Pyrrol befreit werden kann.

Die Bildung dieser Kaliumverbindung beweist, dass der Körper wirklich ein  $\alpha$ -Pyridylpyrrol ist. Nach Analogie mit den entsprechenden Acetyl- und Phenylderivaten nehmen wir auch hier vorläufig an, dass die Pyridylgruppe an das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Pyrrols gebunden ist. Die pyrogene Umlagerung des  $n$ -Pyridylpyrrols wäre also folgendermaassen zu veranschaulichen:



Unter den zahlreichen, für das Nicotin bis jetzt ersonnenen Constitutionsformeln erscheint wohl, nach den letzten Arbeiten von Pinner, Brühl, Herzig und Meyer, Blau, die vom Ersten dieser Forscher vorgeschlagene, nach welcher dieses Alkaloïd ein  $n$ -Methyl- $\alpha\beta$ -pyridylpyrrolidin



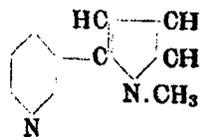
wäre, am besten den bisher bekannten Thatsachen zu entsprechen.

Bekanntlich ist das Nicotin von Cahours und Étard<sup>1)</sup> durch Oxydation mittels Ferricyankalium in eine um 4 Atome Wasserstoff ärmere einsäurige Base, das Isodipyridin verwandelt worden. Später hat auch Blau<sup>2)</sup> denselben Körper durch Anwendung von Silberoxyd erhalten, und da unterdessen seine Beziehung zu einem Dipyridyl sehr unwahrscheinlich gemacht worden war, den ursprünglichen Namen in Nicotyrin umgetauscht.

<sup>1)</sup> Comptes rendus 90, 275; 92, 1079.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2535.

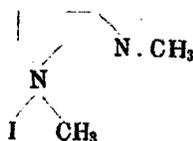
Ist die Pinner'sche Formel für das Nicotin richtig, so ergibt sich nothwendig für das Nicotyrin folgende Constitution:



Dasselbe erscheint also als das *n*-Methylderivat des von uns synthetisch dargestellten  $\alpha\beta$ -Pyridylpyrrols, und war es deshalb von grossem Interesse, die Methylierung des letzteren Körpers vorzunehmen.

Leider war die Menge des vorliegenden Materials so klein, dass es uns nicht möglich gewesen ist, diesen letzten Theil unserer Arbeit mit der genügenden Vollständigkeit und Genauigkeit auszuführen und namentlich die gewonnenen Resultate durch analytische Daten zu stützen.

Behufs Methylierung des Pyridylpyrrols erwärmten wir zuerst die Kaliumverbindung desselben mit einem Ueberschuss von Jodmethyl und Methylalkohol im geschlossenen Rohr drei Stunden im Wasserbade. Die Umsetzung ist dann eine vollständige, nun erfolgt aber, wie zu erwarten war, neben dem Eintritt eines Methyls an Stelle des Kaliums am Pyrrolstickstoff, auch eine Addition von Jodmethyl an den Pyridinstickstoff, so dass ein Jodmethylat folgender Formel entsteht:



Dasselbe wurde, nach Eindampfen der methylalkoholischen Lösung, vom Jodkalium durch Waschen mit wenig Wasser befreit, und aus Alkohol, worin es in der Kälte nur wenig löslich ist, umkrystallisirt. Wir erhielten so schöne, lange, hellgelbe Nadeln, die den Schmp. 207° zeigten, und in alkoholischer Lösung den Fichtenspahn rein grün färbten.

Das Nicotyrinjodmethylat ist von Blau (l. c.) dargestellt worden, und als ein bei 211—213° schmelzender Körper beschrieben, der in Alkohol, sowie in Wasser, in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, und aus diesen Lösungsmitteln in glänzenden, hellgelben Nadeln krystallisirt.

Hr. Dr. F. Blau war so freundlich, auf unsere Bitte uns eine kleine Probe dieses Jodmethylats, sowie anderer Nicotyrinsalze zur Verfügung zu stellen, wofür wir ihm an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Der Vergleich der beiden Körper liess uns kaum einen Zweifel über ihre Identität. An demselben Thermometer erhitzt schmolz zwar unser Präparat drei Grade niedriger ( $207^{\circ}$ ) als das von Hr. Blau eingesandte ( $210^{\circ}$ ), aber sonst zeigten alle anderen Eigenschaften (krystallinisches Aussehen, Löslichkeitsverhältnisse, Nuance der Fichtenspahnreaction) die vollkommenste Uebereinstimmung. Der Unterschied in den Schmelzpunkten würde sich vielleicht dadurch erklären lassen, dass unser Jodmethylat, welches wir der geringen Menge wegen nicht vollständig genug reinigen konnten, eine kleine Beimengung von Pyridylpyrroljodmethylat enthielt.

Bei der Einwirkung von überschüssigem Methyljodid auf die Kaliumverbindung des Pyridylpyrrols bildet sich, wie wir constatiren konnten, keine Spur einer freien Base. Es ist nicht wahrscheinlich, dass dieselbe bei Anwendung nur eines Moleküls Jodmethyl entstehen würde, denn die Umsetzung der Kaliumverbindungen der Pyrrole mit den Alkyljodiden tritt im Allgemeinen erst beim Erwärmen ein, während die Addition von Jodmethyl an den Pyridinstickstoff der Pyridylpyrrole sowie des Nicotyrius schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet.

Wir haben daher auf andere Weise versucht, die Methylierung bloss am Pyrrolstickstoff zu bewerkstelligen und so zum Nicotyriu selbst zu gelangen, indem wir die Kaliumverbindung mit methylschwefelsaurem Kali in methylalkoholischer Lösung bei  $100^{\circ}$  erwärmten; es fand aber unter diesen Umständen keine Umsetzung statt, und wir erhielten nur unverändertes Pyridylpyrrol zurück. Dieser Versuch wird bei höherer Temperatur wiederholt werden.

Durch Erhitzen des Jodmethylats mit Jodwasserstoffsäure war es uns auch nicht möglich Jodmethyl abzuspalten.

Ogleich es uns also nicht gelungen ist, das Nicotyrius selbst synthetisch darzustellen, glauben wir doch, dass unsere Versuche es wenigstens wahrscheinlich machen, dass im Nicotyriu und im Nicotin, entsprechend der Pinner'schen Auffassung, neben dem Pyridinring auch ein Pyrrolring vorhanden ist. Es treten nämlich zwischen dem Nicotyriu und dem  $\alpha\beta$ -Pyridylpyrrol in allen ihren Reactionen und Verhalten so auffallende Aehnlichkeiten zu Tage (Geruch, Fichtenspahn- und Eisenreactionen, Verhalten der sauren Lösungen beim Erhitzen sind genau dieselben), dass eine enge Verwandtschaft beider Körper gar nicht zu bezweifeln ist.

Trotz der langen Reihe von Operationen, die die Darstellung des  $c$ -Pyridylpyrrols aus der Nicotinsäure erfordert, beabsichtigen wir im nächsten Semester, dasselbe in grösserem Maassstabe zu bereiten, um die vorliegenden Resultate vervollständigen zu können. Unsere nächste Aufgabe wird sein, die Constitution des Körpers auf experimentellem Wege festzustellen; dann gedenken wir es Methylierungs- und Reductionsversuchen zu unterwerfen.

Genf, Universitätslaboratorium.

## 392. J. W. Brühl: Ueber Esterificirung und Verseifung.

(Eingegangen am 29. Juli.)

In einer im 12. Hefte dieser Berichte erschienenen Abhandlung sagt Hr. R. Wegscheider S. 1469: »Ich habe den Satz aufgestellt, dass bei Einwirkung von Alkalien auf Neutralester unsymmetrischer Dicarbonsäuren jenes Carboxyl zuerst verseift wird, welches bei der Esterification mit Chlorwasserstoff und Alkohol zuerst esterificirt wird, und habe daraus den Schluss gezogen, dass die Ester der durch Salzsäure und Alkohol nicht esterificirbaren Säuren durch Alkalien schwer verseifbar sein werden«. Ich möchte hierzu bemerken, dass diese vor Kurzem auch in den Monatsheften f. Chem. 16, 75, von demselben Verfasser besprochenen Erscheinungen nicht von ihm, sondern von mir zuerst beobachtet und erörtert worden sind. In einer von Hrn. Wegscheider auch mehrfach citirten Untersuchung über die Camphersäure (diese Berichte 25, 1796; 26, 284) habe ich unter Anderem gezeigt, dass, wenn in diese Säure zuerst ein Alkyl A und alsdann ein Alkyl B eingeführt wird, bei partieller Verseifung zuerst das Alkyl A austritt und der saure B-Ester erhalten wird. Incorporirt man umgekehrt zuerst B und dann A, so erfolgt bei halbseitiger Verseifung die Herausnahme des Alkyls B und man bekommt den sauren A-Ester — unabhängig davon, welcher Art die beiden Alkyle A und B sind. Dass also, wie hieraus ersichtlich, der schwerer esterificirbare Säurecomplex auch der schwerer verseifbare ist, hat jetzt, drei Jahre später, Hr. Wegscheider gleichfalls wahrgenommen, und zwar an der Hemipinsäure, und diese Erscheinung ist seither von V. Meyer (diese Berichte 28, 1254) an einer ganzen Reihe von aromatischen Säuren bestätigt gefunden worden.

Bei der Camphersäure versuchte ich diesen Thatbestand durch die verschiedene Stärke der beiden Carboxyle — die verschiedene Haftfestigkeit ihrer Wasserstoffatome — zu erklären. Nach den gegenwärtigen Anschauungen wäre das stärkere und zuerst esterificirbare (»ortho-«) Carboxyl zugleich auch das schwächer zusammengehaltene, leichter dissociirbare. Das hier eingeführte Alkyl würde, obwohl selbstverständlich nicht ionisierbar, doch aller Analogie nach ebenfalls lockerer gebunden und leichter abspaltbar, z. B. verseifungsfähig, sein, als das in die zweite (»allo-«) Carboxylgruppe eingeführte <sup>1)</sup>. Wenn

<sup>1)</sup> Hr. Claus hat (Journ. f. prakt. Chem. 49, 516) in einer Kritik meiner Untersuchungen über das Benzol auch die obigen mit dem Benzol in keinem ersichtlichen Zusammenhang stehenden Betrachtungen in seiner bekannten Manier behandelt. Ich werde diese Auslassungen, welche ein ganzliches Missverstehen des Gegenstandes bekunden, hier ebenso wenig wie bisher beantworten.

dieser Gedanke richtig ist, so müsste offenbar von zwei isomeren Estersäuren, z. B.



die erstere die schwächere Säure sein, da hier das stärkere Carboxyl neutralisirt ist. Dieses Postulat hat sich durch spätere Bestimmungen der Dissociationsconstanten der isomeren Methyl ester der Camphersäure als begründet erwiesen. J. Walker (Journ. Chem. Soc. 61, 1091) hat nämlich gefunden, dass die elektrolytische Leitfähigkeit des Orthomethyl esters in der That geringer ist als diejenige des Allomethyl esters, und zwar ergab sich

Orthomethylester  $K = 0.000795$ ,

Allomethylester  $K = 0.001080$ .

Wenn den zunächst für die Camphersäure aufgestellten Regeln auch eine allgemeinere Gültigkeit zukommen sollte, so wäre es doch keineswegs überraschend, dass sich unter veränderten Umständen modificirte Erscheinungen ergeben. Denn es ist gewiss nicht zu erwarten, dass hinsichtlich der Esterificirbarkeit nur die Haftfestigkeit des Carboxylwasserstoffs, oder die Stärke der Säuren, wie sie unter anderem durch die elektrolytische Leitfähigkeit bestimmbar ist, den Ausschlag giebt. Es ist vielmehr wohl denkbar, dass unter bestimmten Umständen andere Einflüsse, z. B. diejenigen der Raumerfüllung benachbarter Atomcomplexe, ein Uebergewicht erhalten können. Das scheint eben bei der von Wegscheider studirten Hemipinsäure der Fall zu sein und wird wohl noch manches Mal zutreffen, so dass zugleich mit der Bestimmung der Esterificirbarkeit auch die Kenntniss der Dissociationsconstanten an Interesse gewinnt. Dass die verhältnissmässige Einfachheit, welche bei der Camphersäure hinsichtlich deren Esterificirung und der Verseifungsfähigkeit der Ester obwaltet, durchaus nicht überall anzutreffen ist, habe ich übrigens selbst schon nachgewiesen (diese Berichte 26, 337), und zwar an der Methylbersteinsäure.

Heidelberg, im Juli 1895.

## 398. G. Oddo: Ueber die Constitution der Isonitrosoketone.

(Eingegangen am 29. Juli.)

M. Fileti und G. Ponzio <sup>1)</sup> haben in zwei aufeinander folgenden Arbeiten gezeigt, dass bei der Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure oder Natriumäthylat auf die Ketone der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$  sich nicht das Isonitrosoderivat  $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$ , entsprechend einem Ketoaldehyd, bildet, wie S. Z. Claisen und Manasse <sup>2)</sup> angaben, sondern dasjenige eines  $\alpha$ -Diketons.

Zu demselben Schlusse kamen auf andere Weise Gabriel und Kalischer. <sup>3)</sup> Letzterer hat im letzten Hefte der Berichte <sup>4)</sup> nachgewiesen, dass das von Claisen und Manasse aus Methylpropylketon mittels Amylnitrit und Salzsäure erhaltene Isonitrosoketon (Schmp. 48—51°) mit dem von V. Meyer und Züblin <sup>5)</sup> aus Aethylacetessigester und salpetriger Säure dargestellten Körper  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (Schmp. 53—55°) structuridentisch ist. Beide liefern in der That die Dimethylpyrazindicarbonsäure.

Seit einiger Zeit bin ich nun mit einer Arbeit über Isonitrosocampher beschäftigt; ich stellte das Präparat sowohl nach Claisen und Manasse aus Amylnitrit, Natrium und Campher <sup>6)</sup> in eithätherischer Lösung, als auch nach der von mir angegebenen Methode <sup>7)</sup> aus Natriumnitrit und Camphocarbonsäure dar.

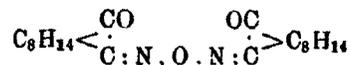
Es wurde beobachtet, dass diese verschiedenen Producte in einigen Reactionen sich völlig gleich, in anderen hingegen ganz verschieden verhalten.

So geben beide bei weitergehender Einwirkung von salpetriger Säure das Campherchinon und mittels Schwefelsäure Campherimid.

Die Silber- und Natriumsalze liefern mit Aethyljodid denselben Aethyläther, welcher bei 73° schmilzt, mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser krystallisirt und bei höherer Temperatur sehr unbeständig ist.

Benzoylchlorid giebt, nach der Baumann'schen Methode, dasselbe Benzoylderivat (Schmp. 127—128°). Verschieden dagegen verhalten sich beide Körper gegen Acetylchlorid.

Der Isonitrosocampher aus der Carbonsäure liefert mit diesem Reagens unter verschiedenen Bedingungen stets das Anhydrid:



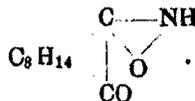
- <sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 24, 290.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 526.  
<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1040.    <sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 1513.  
<sup>5)</sup> Diese Berichte 11, 323.  
<sup>6)</sup> Diese Berichte 22, 530 und Ann. d. Chem. 274, 71.  
<sup>7)</sup> Gazz. chim. ital. 23, 85 (vol. I).

Schmp. 172°, aus welchem ein Monoxim und ein Monohydraxon dargestellt wurde.

Das nach Claisen und Manasse erhaltene Präparat lieferte bei directer Einwirkung von Acetylchlorid eine bei 222° schmelzende, noch nicht eingehender studirte Substanz.

In Aetherlösung wandelt die berechnete Menge desselben Chlorids den Isonitrosocampher (Claisen und Manasse) in ein Isomeres um, dessen Schmelzpunkt nur um wenige Grade tiefer liegt (151 statt 153°). Letzteres löst sich in Alkalien, ohne die Lösung gelb zu färben, giebt leichtflüssige und sehr beständige Methyl- und Aethylderivate (resp. Sdp. 270° und 278°) und reagirt auch mit Benzoylchlorid. Es liefert nicht, wie dies der Isonitrosocampher thut, das Campherchinon bei der Reaction mit salpetriger Säure in Essigsäure.

Sehr wahrscheinlich ist für diese Substanz die Constitutionsformel:



Das verschiedene Verhalten der beiden Isonitrosocampher findet eine befriedigende Erklärung in der Annahme, dass die beiden Körper stereoisomere sind, von welchen das Eine (O d d o) als Antiisonitrosocampher, das Andere (Claisen) als Synisonitrosocampher aufzufassen wäre.

Es würde durch obige Annahme klar, weshalb die verschiedenen und noch structuridentischen Isonitrosoketone, je nach den Darstellungsweisen (V. Meyer oder Claisen), verschiedene Schmelzpunkte haben und weshalb diese Letzteren doch nur wenig von einander abweichen.

Es wäre jedoch verfrüht, diese Annahme als fest begründet anzusehen, und habe ich deshalb nur darauf hinweisen wollen, da in letzter Zeit mehrere Experimentatoren sich mit der Constitution der Isonitrosoketone befasst haben. Ich bitte darum, mir diesen Theil des genannten Gebietes überlassen zu wollen.

Die ausführliche Arbeit, welche unter Mitwirkung des Hrn. Leonardi zu Ende geführt wird, soll demnächst in der Gazzetta chimica italiana erscheinen.

Palermo, Universitäts-Laboratorium, im Juli 1895.

394. H. Salkowski: Ueber Esterbildung bei aromatischen Amidosäuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Kgl. Akademie zu Münster i. W.)  
(Eingegangen am 29. Juli.)

Vor einigen Jahren machte ich die auffallende Beobachtung, dass das Chlorhydrat der *p*-Amidophenyllessigsäure beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in das Chlorhydrat ihres Aethylesters,  $C_6H_4(NH_2)(CH_2 \cdot COOC_2H_5)HCl$  übergeht. Die beim Erkalten der alkoholischen Lösung ausgeschiedenen Blättchen ergaben bei der Analyse <sup>1)</sup> einen Chlorgehalt von 16.52 pCt., während sich nach der Formel  $C_6H_4(NH_2)CH_2COOH \cdot HCl$  18.93 pCt. Chlor berechnen, für den Ester dagegen 16.47 pCt.

Ueber die Ester aromatischer Amidosäuren ist überhaupt sehr wenig bekannt. Nach den vorhandenen Angaben und den über ihre Bildung herrschenden Vorstellungen <sup>2)</sup> durfte man eine so leichte Esterbildung nicht erwarten, es wurde daher auch zunächst nicht an eine solche gedacht. Die zuerst sich aufdrängende Vermuthung, dass die Verbindung Krystallwasser oder Krystallalkohol enthalte, bestätigte sich nicht: sie erlitt bei längerem Trocknen bei 100° nur einen ganz minimalen Gewichtsverlust. Sodann lag der Gedanke nahe, dass durch den Alkohol der nur schwach basischen Amidosäure eine kleine Menge Chlorwasserstoff entzogen sei. In der That erhöhte sich der Chlorgehalt beim Lösen der fraglichen Verbindung in Salzsäure und Eindampfen auf dem Wasserbade bis zum berechneten Gehalt der salzsauren Amidosäure, denn die über Kalk getrocknete Verbindung enthielt nun 18.88 pCt. Chlor <sup>3)</sup> (berechnet 18.93). Allein wenn diese Zunahme des Chlorgehaltes auf einer blossen Bindung von Salzsäure beruhte, so hätte eine gewogene Menge beim Eindampfen mit Salzsäure an Gewicht zunehmen müssen. Der Versuch erwies das Gegen-  
theil. 0.2593 g, zweimal mit verdünnter Salzsäure eingedampft, verloren 0.0329 g, beim dritten Eindampfen noch 0.0004 g; der ganze Gewichtsverlust betrug somit 0.0333 g = 12.86 pCt., d. h. genau so viel, als der Ester der HCl-Amidophenyllessigsäure beim Verseifen verlieren musste (berechnet 12.99 pCt.). Der Rückstand gab 0.1744 AgCl = 19.08 pCt. Chlor (Analyse von Hrn. Assist. Simon). Durch das Eindampfen mit Salzsäure war die Verbindung demnach verseift. Ausserdem hätte, wenn der zu geringe Chlorgehalt der aus Alkohol

<sup>1)</sup> 0.3011 g über  $H_2SH_4$  bis zum constanten Gewicht getrocknet, gaben 0.2012 AgCl.

<sup>2)</sup> Vergl. H. Schiff, Ann. d. Chem. 201, 366, Anm. (1880).

<sup>3)</sup> 0.1485 g gaben 0.1134 g AgCl.

krystallisirten Verbindung auf Salzsäureentziehung beruhte, Wasser dieselbe oder eine noch stärkere Wirkung ausüben müssen. In Widerspruch hiermit lässt sich die Verbindung aus Wasser ohne Veränderung umkrystallisiren: die so erhaltenen hübschen Krystalle enthielten 16.52 pCt. Chlor (berechnet 16.47). Durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser wird sie übrigens langsam verseift, die Gewichtsabnahme steigt hierbei allmählich weit über die berechnete Zahl, woraus auf Verdunstung der Verbindung mit den Wasserdämpfen zu schliessen ist; erst nach 15 maligem Eindampfen wurde das Gewicht des Rückstandes einigermaassen constant, sein Chlorgehalt betrug 18.24 pCt., er war also grösstentheils verseift.

Weitere Beweise dafür, dass der in Rede stehende Körper der Ester der salzsauren *p*-Amidophenylelessigsäure ist, sind die leidlich stimmende Elementaranalyse (von Hrn. Simon ausgeführt), welche ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 55.63, H 6.49, N 6.49,  
Gef. » » 56.21, » 6.80, » 6.64,

und das Verhalten gegen Natriumcarbonat. Trägt man die Verbindung in kalte Sodalösung ein, so scheidet sich der freie *p*-Amidophenylelessigester als ein Oel ab, welches entweder allmählich freiwillig oder bei Berührung mit bereits fest gewordenem Ester strahlighkrystallinisch erstarrt. Dieser bisher nicht bekannte Ester ist ein farblos, bei 49.5° schmelzender Körper. Denselben Schmelzpunkt besitzt der aus salzsaurem *p*-Amidophenylelessigsäure durch Sättigen der alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff, Eindampfen in gelinder Wärme, Zusatz von Sodalösung und Aufnehmen in Aether dargestellte Ester.

Endlich ist auch die Esternatur der Verbindung erwiesen worden durch Verseifung, die wie erwähnt schon bei anhaltendem Kochen mit Wasser allmählich eintritt, und Erkennung des Alkohols im Destillat durch die Jodoformreaction.

Bei weiterer Verfolgung der vorstehend beschriebenen Beobachtung interessirte mich zunächst die Frage, ob die Esterbildung schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Dies ist nicht der Fall. Das Chlorhydrat der *p*-Amidophenylelessigsäure lässt sich bei Zimmertemperatur aus Alkohol ohne Veränderung umkrystallisiren. Es konnte daher auch die Löslichkeit bestimmt werden. 100 Theile der Lösung in Alkohol von 94 Gew.-pCt. bei 17 bis 18° enthielten im Mittel aus zwei Bestimmungen 3.03 Theile gelöst, 100 Theile dieses Alkohols lösen demnach bei 17 bis 18°  $\frac{3.03 \cdot 100}{100 - 3.03} = 3.12$  Theile. Der Rückstand löste sich in Sodalösung ohne Abscheidung von Oeltröpfchen, enthielt demnach keinen Ester. In der Siedehitze lässt sich die Löslichkeit des Chlorhydrates natürlich nicht bestimmen, weil es unter diesen Umständen in das Esterchlorhydrat übergeht.

Die Löslichkeit des Esterchlorhydrats ist gerade 3 Mal so gross, 100 Th. der bei 17 bis 18° gesättigten Lösung enthielten 8.57 Th. gelöst, woraus sich eine Löslichkeit von 9.73 Th. in 100 Th. Alkohol von 94 Gew.-Proc. berechnet.

#### Einfluss des Alkohols.

Ich habe sodann untersucht, ob sich das Chlorhydrat der *p*-Amidophenyllessigsäure gegen andere Alkohole ebenso verhält, wie gegen Aethylalkohol.

In Methylalkohol ist das Chlorhydrat sehr leicht löslich; das Product krystallisirt schlecht und ist daher nur unvollkommen von der Mutterlauge zu befreien. Es enthielt 18.06 pCt. Chlor, während sich aus der Formel  $C_6H_4(NH_2)CH_2COOCH_3, HCl$  17.62 pCt. berechnen. Der Ueberschuss erklärt sich aus der Unvollkommenheit der Esterificirung. Der freie *p*-Amidophenyllessigsäuremethyl-ester wurde durch Sodalösung und Extrahiren mit Aether als ein Oel erhalten, welches auch in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz flüssig blieb. Denselben Körper gab die eingedampfte Mutterlauge des Methyl-esters.

In normalem Propylalkohol löst sich das Chlorhydrat der *p*-Amidophenyllessigsäure weniger leicht. Die durch Kochen am Rückflusskühler hergestellte Lösung musste dann aber concentrirt werden, ehe eine Krystallisation erfolgte. Diese bildete weissliche Schüppchen von der Zusammensetzung des salzs. *p*-Amidophenyllessigsäurepropylesters (ber. für  $C_6H_4(NH_2)CH_2COOC_3H_7, HCl$  15.47 pCt. Chlor; gefunden 15.40 pCt. und 15.41 pCt.). Der freie Ester bildet ein Oel, das in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht vollkommen zum Erstarren zu bringen war und bei der Entfernung daraus sogleich wieder schmolz. Eine zweite Krystallisation enthielt 18.21 pCt. Chlor, bestand also wesentlich aus unveränderter Amidophenyllessigsäure; sie löste sich in Natriumcarbonat auf, während nur Spuren von Oeltröpfchen ausgeschieden wurden. Die Esterificirung war demnach keine vollständige. Eine dritte Krystallisation gab einen mittleren Gehalt an Chlor (16.19 pCt.).

Auch mit Amylalkohol entsteht der  $HCl$ -*p*-Amidophenyllessigsäureamylester,  $C_6H_4(NH_2)(CH_2COOC_5H_{11}), HCl$ . Der noch einmal aus Amylalkohol umkrystallisirte Körper bildet feine verfilzte Nadeln (Chlor gef. 13.69 pCt., ber. 13.79 pCt.). Der freie Ester ist ein Oel.

#### Einfluss der Stellung der Amidogruppe<sup>1)</sup>.

Salzsaure *m*-Amidophenyllessigsäure verhält sich genau so wie die *p*-Verbindung. Aus ihrer Lösung in kaltem abs. Alkohol

<sup>1)</sup> vergl. auch den folgenden Abschnitt.

behufs vollkommenerer Reinigung durch Aether ausgeschieden, bildet sie ein krystallinisches Pulver, in dem 18.66 pCt. Chlor gefunden wurden (ber. 18.93 pCt.). Der durch Lösen in heissem Alkohol entstehende Salzsäureäthylester ist in Alkohol so leicht löslich, dass er sich erst aus der syrupdicken Lösung auszuscheiden beginnt und daher von der Mutterlauge nicht getrennt werden konnte. Die im Vacuum eingetrocknete Substanz gab aus diesem Grunde einen zu hohen Chlorgehalt (gefunden 17.02 pCt. statt der für *m*-Amidophenylesteresterchlorhydrat berechneten 16.47 pCt.). Später gelang es, den Ester aus seiner absolut-alkoholischen Lösung durch successiven Zusatz von absolutem (mit amalgamirtem Aluminium entwässertem) Aether rein zu erhalten; zuerst schieden sich hierbei kleine Kryställchen der unveränderten salzs. Amidosäure, dann hübsche nadelförmige Krystalle des salzs. Amidoesters ab, die 16.57 pCt. Chlor enthielten.

In Sodalösung eingetragen scheidet das Esterchlorhydrat den freien *m*-Amidophenylesterester als ein Oel ab, während aus dem Chlorhydrat der Amidosäure die freie *m*-Amidophenylestereester als fester, krystallisirter, in überschüssigem Natriumcarbonat löslicher Körper erhalten wird.

#### Einfluss der Natur der Amidosäure.

Die bisherigen Versuche waren sämmtlich mit Derivaten der Phenylestereester ange stellt. Es entstand nun die Frage, ob und in wie weit die beobachtete Reaction mit der Natur der Phenylestereester als solcher zusammenhängt. Ich habe in dieser Beziehung nur einen Versuch ausgeführt und zwar mit *m*-Amidobenzoësäure. Das salzsaure Salz derselben ist in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich. Die durch längeres Kochen am Rückflusskühler hergestellte Lösung schied beim Erkalten Krystalle aus, welche 20.52 pCt. Chlor enthielten (und demnach unveränderte Amidosäuren waren (der Formel  $C_6H_4(NH_2)COOH, HCl$  entspricht ein Chlorgehalt von 20.46 pCt.). Auch die Mutterlauge enthielt keinen Ester, denn ihr Abdampfungsrückstand löste sich in Sodalösung klar auf. Das Chlorhydrat der *m*-Amidobenzoësäure wird also durch kochenden Alkohol nicht esterificirt. (Der *m*-Amidobenzoëester, sowie sein Chlorhydrat (Chlorgehalt 17.62 pCt.) sind bereits von Gustav Müller<sup>1)</sup> beschrieben.)

Hr. stud. Rintelen, den ich zur weiteren Untersuchung des Gegenstandes in den bereits angegebenen und einigen weiteren Richtungen veranlasst habe, hat auch für die *o*- und *p*-Amidobenzoësäure nachgewiesen, dass durch Erhitzen ihrer salzsauren Salze mit Alkohol keine Esterbildung eintritt; die Salze krystallisirten aus heissem Alkohol mit unverändertem Aussehen und unverändertem Chlorgehalt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1494. (1886).

Auch lösten sie sich in Sodalösung ohne Abscheidung flüssiger oder fester Ester auf<sup>1)</sup>.

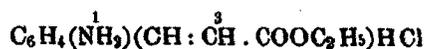
Hr. Rintelen hat ferner die isomeren Amidohydrozimmtsäuren und Amidozimmtsäuren der gleichen Prüfung unterzogen.

Salzsaure *p*-Amidohydrozimmtsäure giebt beim Kochen mit Alkohol den salzs. *p*-Amidohydrozimmtsäureäthylester,  $C_6H_4(NH_2)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5)HCl$ , der beim Abkühlen auskrySTALLISIRT (Chlor gef. 15.75 pCt., berechnet für den Ester 15.47 pCt., für die Säure 17.62 pCt.). Der freie, durch Eintragen in Sodalösung abgeschiedene Ester war ölig und konnte erst beim Abkühlen unter 0° und Reiben mit einem Glasstab fest, undeutlich krystallinisch, erhalten werden. Ebenso wurde mit Amylalkohol der Salzsäure-*p*-amidohydrozimmtsäureamylester erhalten. Die aus der Lösung ausgeschiedenen Nadeln enthielten 13.4 pCt. Chlor (ber. 13.1 pCt.). Der freie Ester ist ölig.

Die Versuche mit *m*-Amidohydrozimmtsäure sind noch nicht beendet.

*p*-Amidozimmtsäure wird beim Kochen ihres Chlorhydrats mit Alkohol zwar verändert, denn beim Eintragen des — bisher nur amorph erhaltenen — Productes in Sodalösung wird ein Oel abgeschieden, das in der Regel erst langsam erstarrt; jedoch gab die Chlorbestimmung ein zu hohes Resultat, das sogar noch höher war, als die für die salzsaure Amidosäure berechnete Zahl (gef. 19.2 pCt., berechnet für den Ester 15.6 pCt., für die Säure 17.3 pCt.). Dem Anschein nach ist das aus der Lösung durch Silbernitrat gefällte Chlorsilber nicht rein; dieser Punkt bedarf noch näherer Prüfung.

*m*-Amidozimmtsäure gab beim Kochen ihres Chlorhydrats mit Alkohol den salzsauren *m*-Amidozimmtsäureester,



(Chlor gefunden 15.7 pCt., berechnet 15.6 pCt.). Der freie Ester ist bis jetzt nur ölig erhalten.

*o*-Amidozimmtsäure verhält sich wie die Isomeren. Der freie Ester ist bis jetzt nur als Oel erhalten.

<sup>1)</sup> Der *p*-Amidobenzoësäureäthylester scheint noch nicht beschrieben zu sein. Ich habe ihn deshalb durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung von *p*-Amidobenzoësäure dargestellt. Das hierbei zunächst erhaltene Chlorhydrat  $C_6H_4(NH_2)(COOC_2H_5)HCl$  (Chlor gef. 17.65 pCt., ber. 17.62 pCt.) bildet feine, seidenglänzende Nadeln; durch Sodalösung wird daraus der freie Ester in kleinen, bei 89 bis 90° schmelzenden Nadelchen abgeschieden.

## Einfluss der Säure.

Hr. Rintelen hat zum Vergleich mit dem Verhalten des Chlorhydrats auch das Brom- und Jodhydrat, sowie das Nitrat und Sulfat der *p*-Amidophenyllessigsäure mit kochendem Alkohol behandelt und bei den drei ersten Salzen ebenfalls die Esterbildung constatirt, während das Sulfat, das selbst in heissem Alkohol sehr wenig löslich ist, unverändert auskrystallisirt. Der bromwasserstoffsäure *p*-Amidophenyllessigester,  $C_6H_4(NH_2)(CH_2 \cdot \overset{1}{C}OO\overset{4}{C}_2H_5)HBr$  enthielt 31.07 pCt. Brom (berechnet für den Ester 30.77 pCt., für die Säure 34.48 pCt.), das jodwasserstoffsäure Salz 41.1 pCt. Jod (berechnet für den Ester 41.37 pCt., für die Säure 45.52 pCt.). Beim Nitrat wurde die Esterbildung durch Abscheidung des freien Esters mittels Natriumcarbonat constatirt.

Schliesslich sind einige vorläufige Versuche über den Grad der Esterbildung angestellt. Dass die Esterificirung eine totale sei, konnte nicht erwartet werden und im Vorstehenden ist bereits wiederholt darauf hingewiesen worden, dass ein Theil der angewendeten Amidosäure unverändert blieb. Um in einem speciellen Falle einen ungefähren Anhalt für den Grad der Esterificirung zu gewinnen, hat Hr. Rintelen die Gewichtszunahme einer gewogenen Menge salzsaurer *p*-Amidophenyllessigsäure beim Kochen mit Alkohol und Eindampfen der alkoholischen Lösung festgestellt. In zwei Versuchen wurde eine Gewichtszunahme gefunden, welche einer Esterificirung von 65.5 resp. 62.1 pCt. der angewendeten Substanz entspricht. Ferner wurde durch directes Wägen des mit Natriumcarbonat abgeschiedenen Esters eine Esterbildung von 65.1 pCt. gefunden. Diese, unter sich leidlich übereinstimmenden Zahlen zeigen, dass unter den Bedingungen des Versuchs fast zwei Drittel der Amidosäure esterificirt wurden. Bei weiteren Versuchen wird die Zeitdauer des Erhitzens mit zu berücksichtigen sein.

Will man die im Vorgehenden dargelegten Thatsachen schon jetzt verallgemeinern, so ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Aromatische Amidosäuren, welche das Carboxyl nicht direct an den Benzolkern gebunden enthalten, werden beim Kochen ihrer neutralen chlorwasserstoffsäuren (bromwasserstoff-, jodwasserstoff-, salpetersäuren) Salze mit den gesättigten einatomigen Alkoholen der Fettreihe zum grössten Theil in die entsprechenden Ester verwandelt.

2. Die Stellung der Amidogruppe zur kohlenstoffhaltigen Seitenkette ist hierbei ohne bemerkbaren Einfluss.

Im Satz 1. ergibt sich eine unverkennbare Analogie mit dem von v. Meyer und Sudborough<sup>1)</sup> aufgefundenen interessanten Gesetze,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1580 (1894).

wonach die di-orthosubstituirten Benzoesäuren durch Methylalkohol und Salzsäure nicht esterificirt werden, wohl aber di-o-substituirte Säuren mit längerer Seitenkette. Auch in unserm Falle verhindert die directe Bindung des Carboxyls an den Benzolkern die Esterbildung.

Der Esterificirung der Säuren mittels Alkoholen und Salzsäure kann die neue Reaction nicht an die Seite gestellt werden, da der allgemeinen Annahme gemäss in den Chlorhydraten der Amidosäuren die Salzsäure in der Art des Chlorammoniums gebunden ist; zum mindesten ist an eine vorübergehende Bildung von Säurechloriden gemäss der Friedel'schen<sup>1)</sup> Erklärung der Esterbildung hier nicht zu denken. Ebensowenig an eine wasserentziehende Wirkung der (gebundenen) Salzsäure. Vielleicht spielt hier das Chlor als Ion eine Rolle. Eine Erklärung für die so auffallend leichte Esterbildung wage ich indess vor der Gewinnung weiterer Anhaltspunkte nicht zu geben.

Schliesslich bemerke ich noch, dass sämmtliche in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Chlor- etc. Bestimmungen gewichtsanalytisch ausgeführt sind; der so viel kürzere maassanalytische Weg war durch die bei Amidosubstanzen so häufigen, wenn oft auch nur sehr geringen Färbungen, die zumal beim Zusatz des als Indicator dienenden Kaliumchromats auftreten, ausgeschlossen. Die Volhard'sche Methode wurde nicht versucht, da sie voraussichtlich dieselbe Schwierigkeit geboten hätte.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

395. J. A. Le Bel: Zusatz zu H. P. Walden's Veröffentlichung über active Halogenverbindungen<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Es versteht sich von selbst, dass es immer für die Wissenschaft nützlich ist, wenn von mehreren Seiten mit denselben Stoffen gearbeitet wird, und dies um so mehr, wenn es sich um Reactionen handelt, welche von theilweiser Racemisirung begleitet sind und wo also die Drehungen durch die Darstellungsprocesse beeinflusst werden; aber gerade deswegen und auch ohnedies sollten die früher gemachten Beobachtungen angegeben werden.

Nun habe ich im Bull. de la société chimique 1893, 9, 674, die Frage über active Halogenderivate schon behandelt und selbst theilweise dieselben Stoffe bearbeitet; namentlich habe ich schon das links-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. N. F. 5, 488 (1869).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1287.

drehende Chlorhydrin des rechtsdrehenden Weinsäureäthylesters erhalten, ferner ein fast inactives Dichlorhydrin, wahrscheinlich racemisiert. Dabei ist unbedingt die Anwendung von Chloroform, welches Herr Walden zufügt, eine wesentliche Verbesserung, denn nicht allein giebt die Reaction bessere Ausbeuten, sondern die Drehungen sind grösser und liegen also der wahren Drehung näher.

Auch den Methylester der Fleischmilchsäure erhielt ich activ, verarbeitete jedoch diesen auf Acetin und Butyrin, alle drei linksdrehend, während Walden's Chlorhydrin und Bromhydrin rechtsdrehend sind. Hier findet also derselbe Umschlag statt, wie ich ihn bei secundärem Amylalkohol gefunden hatte; es ist desto auffallender, dass actives Monochlorhydrin des Propylenglycols:  $\text{CH}_2\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  sich total verschieden verhält: nämlich wenn Hydroxyl durch Chlor ersetzt wird, bleibt die Drehung in derselben Richtung, während dieselbe umschlägt, wenn das Hydroxyl durch Acetyl, Chloracetyl oder Butyryl ersetzt wird.

Es bestätigt sich also, dass Halogenderivate, in welchen das Halogenatom an den asymmetrischen Kohlenstoff gebunden ist, von dem Gesetze des Hrn. Guye merkwürdige Ausnahmen bilden; nun aber stützt sich dieses Gesetz auf das alte Princip der Würtz'schen Schule: die Beweglichkeit monovalenter Bindungen. Nun hat aber Hr. Wislicenus angegeben, Chlorderivate sollen eine besondere Tendenz zur bevorzugten Stellung haben, und richtig bilden dieselben eine Ausnahme. Ich schloss also, dass dieses Verhalten gegen polarisirtes Licht einen nicht unbedeutenden experimentellen Beweis der theoretischen Ansichten des Hrn. Wislicenus liefert. Auch die optischen Veränderungen der Glycosen, welche Hr. Tanret neulich beobachtete, lassen sich auf bevorzugte Stellungen der Radicale zurückführen. Die Stereochemie wird dadurch allerdings complicirt, bleibt aber fähig, alle bekannten Thatsachen zusammenzufassen <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Es sei mir erlaubt, einen bedauernswerthen Druckfehler meiner oben citirten Veröffentlichung zu corrigiren: S. 679 lies + 34' anstatt - 34'. Der Amyläther schlägt also bei - 42° nicht um, wie Hr. Colson behauptete. Auch hat Hr. Ramsay seitdem denselben bei - 23° als monomolekular erkannt. Hier kommen wir wiederum zu dem Schlusse, dass in der Kälte die Beweglichkeit aufhört und Fixirung in bevorzugter Stellung eintritt.

## 396. O. Widman: Ueber Phenyl- und Tribromphenylazocarbonsäure.

(Eingegangen am 29. Juli.)

In seiner klassischen Abhandlung: »Ueber die Hydrazinverbindungen«<sup>1)</sup> hat Emil Fischer erwähnt, dass das Phenylsemicarbazid in salzsaurer Lösung, mit Natriumnitrit behandelt, ein in farblosen Blättchen krystallisirendes Nitrosoderivat liefert, welches beim Kochen mit Alkalien in Diazobenzolimid, Kohlensäure und Ammoniak zerfällt und bei der Reduction mit Zinkstaub ebenfalls unter Abspaltung der Nitrosogruppe in den Harnstoff zurückverwandelt wird. Meines Wissens ist seitdem dieses Nitrosoderivat betreffend nichts weiteres bekannt gemacht worden. Schon vor einigen Jahren untersuchte ich indessen den Körper etwas näher, in der Absicht, daraus ein Tetrazolderivat darzustellen. Da dieses misslang, wurde die Untersuchung zwar bald abgebrochen. Ein Jahr später fand ich aber zufälliger Weise, dass ein anfänglich ganz reines Präparat, welches mittlerweile in einem zugedickten Rohr aufbewahrt worden war, eine Umwandlung erlitten hatte, so dass ich daraus leicht einen neuen, in schönen rothen, bei 114° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Körper isoliren konnte. Die Erforschung der Constitution dieses Umwandlungsproductes hat die in den folgenden Zeilen beschriebene Untersuchung veranlasst.

Nitrosophenylsemicarbazid,  $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , entweder durch Umsetzen einer erkalteten Lösung von 12 g Phenylsemicarbazid in 400 g Wasser mit 3.3 g Natriumnitrit und Essigsäure in kleinem Ueberschuss oder durch Vermischen einer Lösung von 10 g Carbazid in 75 g Alkohol bei 40° mit 7.75 g Amylnitrit dargestellt, krystallisirt aus Wasser in blassgelben, langen, atlasglänzenden, flachen Nadeln, aus Alkohol in dickeren Krystallen und schmilzt bei 126 bis 127° unter starker Entwicklung von nitrösen Dämpfen. Erleidet bei Umkrystallisationen theilweise Zersetzung. Ist in Alkohol und noch mehr in Benzol schwer löslich, in Aether so gut wie unlöslich.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_4O_2$ .

Procente: N 31.11.

Gef. » » 30.94.

Wie schon erwähnt, geht der Körper beim längeren Aufbewahren spontan in eine andere Verbindung über. Wie andere Bildungsweisen zeigen, ist diese nichts anderes als

Phenylazocarbonamid,  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$ .

Die Neigung der Nitrosoverbindung, in dieses überzugehen, ist sehr gross. Schon bei blosser Schmelzen wird der Azokörper gebildet. Ebenso entsteht dieser unter Entwicklung von nitrösen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 190, 114.

Dämpfen bei vorsichtigem Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Nitrosophenylsemicarbazids. Hierbei erhält man jedoch leicht ein schmieriges Product. Sicherer verläuft die Reaction, wenn man das Nitrosoderivat mit 7 bis 8 Thl. Alkohol und einem Molekül Amylnitrit übergiesst und die Mischung vorsichtig unter Schütteln auf 50 bis 60° mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt. Wenn die sehr langsame Gasentwicklung beendet ist, so wird die rothe Lösung zur Trockne abgedampft und das erstarrte Product mit Aether gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt.

Das Phenylazocarbonamid ist in Alkohol, Essigäther, heissem Wasser und heissem Benzol leicht, in Aether aber schwer löslich. Aus Wasser oder Benzol krystallisirt es leicht in langen, rothen Nadeln, die bei 114° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_3O$ .

Procente: C 56.38, H 4.70, N 28.19.

Gef. » » 56.22, » 4.75, » 27.98, 28.00.

Die Constitution geht daraus hervor, dass derselbe Körper auch durch einfache Oxydation des Phenylsemicarbazids erhalten werden kann. Als Oxydationsmittel kann man sowohl ein Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure als auch Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure benutzen. Für die Bereitung grösserer Mengen Phenylazocarbonamid eignet sich am besten folgende Darstellungsmethode.

10 g Phenylsemicarbazid werden in 200 g kochendem Wasser gelöst und die Lösung nach und nach mit einer heissen Mischung von 7 g Kaliumpermanganat, 45 ccm normaler Schwefelsäure und 150 g Wasser vermischt. Unter schwacher Gasentwicklung wird hierbei die Uebermangansäure gleich zu Mangansuperoxyd reducirt. Nach Abfiltriren der heissen Lösung krystallisirt die Azoverbindung sofort in reinem Zustande aus. Ausbeute 7 g.

Gelbes Quecksilberoxyd, welches Emil Fischer bei secundären Hydrazinen als Oxydationsmittel angewendet hat, versagt in diesem Falle seinen Dienst. Eine Reaction tritt zwar ein, das Product scheint aber nicht krystallisirbar zu sein.

Das Azocarbonamid wird leichter von verdünnter Natronlauge als von reinem Wasser aufgenommen. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung wird Ammoniak leicht freigemacht. Die Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit einer intensiven braunrothen Farbe, die beim Zusatze von Eisenchlorid nicht verändert wird. Setzt man nach der Gattermann'schen Vorschrift bereitetes Kupferpulver zu einer kochenden, wässrigen Lösung, so tritt eine reichliche Stickstoffentwicklung ein, in der Kälte findet dagegen kaum eine Einwirkung statt. Löst man das Azocarbonamid in warmem Wasser und führt einige Tropfen

Essigsäure und dann Zinkstaub ein, so wird die rothe Lösung bald ganz entfärbt — wahrscheinlich unter Bildung von Phenylsemicarbazid.

Phenylcarbazinsäureäthyläther,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ , wurde durch Zusammenbringen ätherischer Lösungen von 10 g Phenylhydrazin und 5 g Chlorameisensäureäther erhalten. Das Product wurde zuerst aus sehr verdünntem Methylalkohol und dann aus Ligroinbenzol umkrystallisirt.

Lange Tafeln oder flache Nadeln. Mehrmals aus Ligroinbenzol umkrystallisirt, enthält die Substanz noch ein Mol. Krystallwasser, das bei  $85^\circ$  entweicht. Wasserhaltig schmilzt sie bei  $79-80^\circ$ , wasserfrei bei  $82-83^\circ$ . Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird von Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. In heisser, verdünnter Schwefelsäure gelöst, krystallisirt der Körper beim Erkalten unverändert aus.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{12}N_2O_2 + H_2O$ .

Procente: N	14.14,	H <sub>2</sub> O	9.09.
Gef. » »	14.17, 14.36, 14.50,	»	(bei $85^\circ$ ) 9.31.

Phenylazocarbonsäureäthyläther,  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot COOC_2H_5$ .

2 g Phenylcarbazinsäureäther wurden in kaltem Eisessig gelöst und eine kalte, concentrirte Lösung von ein wenig mehr als 0.586 g Kaliumpermanganat langsam unter Umrühren eingetragen. Nachdem die Flüssigkeit eine violette Farbe angenommen hatte, wurde der Ueberschuss durch Zusatz von einigen Tropfen Wasserstoffsperoxyd reducirt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich ein rothes Oel ab, das mit Chloroform extrahirt wurde. Die Chloroformlösung wurde mit Wasser und dann mit schwacher Sodalauge gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur verdampft. Zuletzt trocknete man das rückständige Oel in Hempel's Vacuumexsiccator.

Rothes, leichtflüssiges, schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtiges Oel; wird von concentrirter Schwefelsäure intensiv blutroth gefärbt. Erstarrt schnell beim Schütteln mit stärkstem Ammoniak zu Krystallen von Phenylazocarbonamid.

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

Procente: C	60.67,	H	5.62,	N	15.73.
Gef. » »	—,	»	5.67,	»	15.57.

Salze der Phenylazocarbonsäure können auch dargestellt werden, obwohl es mir nicht gelungen ist, solche in analysenreinem Zustande zu bekommen. Verreibt man z. B. das Phenylazocarbonamid mit 33 procentiger Natronlauge, so tritt bei  $0^\circ$  keine Reaction ein, erwärmt man aber das Gemisch vorsichtig, so wird Ammoniak freigemacht und die rothen Krystalle gehen in gelbe über. Allmählich wird die ganze Masse homogen gelb und zeigt sich unter dem Mikroskop als aus gelben Prismen bestehend. Die Krystalle

sind in Wasser und noch leichter in Alkohol löslich und können schwer von überschüssigem Alkali befreit werden. Eine wässrige Lösung wird schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausscheiden von harzigen Producten zersetzt. Aus einer alkoholischen Lösung fällt weder Aether noch Benzol das Salz aus. Versetzt man die wässrige Lösung mit einer Säure, so tritt sofort Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff unter Bildung von Benzol und Nebenproducten ein (vergl. unten das entsprechende Tribromderivat).

Die eben beschriebenen Azoderivate sind einerseits mit dem von J. Thiele<sup>1)</sup> dargestellten, höchst interessanten Azodicarbonamid neben Derivaten, andererseits mit den von Gabriel<sup>2)</sup> zuerst erhaltenen Additionsproducten von Diazoeyaniden mit Blausäure und noch näher mit den unlängst von A. Hantzsch und Otto Schulze<sup>3)</sup> beschriebenen *p*-Chlor- und *p*-Nitrodiazobenzolcyaniden,  $R \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CN$ , welche ja auch ebenso gut als »Phenylazonitrile« bezeichnet werden können, verwandt. Die letztgenannten Forscher haben jede von ihren Verbindungen in zwei isomeren Formen erhalten, welche sie als stereoisomer (*syn* und *anti*) auffassen. Da man a priori erwarten kann, dass die Carbonamide und die Carbonsäureäther ebenso gut wie die Nitrile in stereoisomeren Formen auftreten können, und es nicht unmöglich erschien, dass die von mir angewendete Oxydationsmethode unter passenden Verhältnissen zum Erzeugen auch der labilen Formen geeignet sein könnte, so habe ich die Untersuchung auf ein stabileres Substitutionsderivat ausgedehnt und hierbei als Ausgangsmaterial das symmetrische Tribromphenylhydrazin gewählt.

*s*-Tribromphenylsemicarbazid,  $C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CONH_2$ .

Das nach der Silberstein'schen Vorschrift<sup>4)</sup> bereitete Tribromphenylhydrazin wurde in kochendem Alkohol gelöst, mit einer hinreichenden Menge einer concentrirten Kaliumcyanatlösung vermischt und die Mischung mit Essigsäure angesäuert. Das nach Concentriren oder Verdünnen mit Wasser zunächst gewonnene Präparat schmilzt bei 230° und muss zur Reinigung mit Amylalkohol, worin sehr schwer löslich, ausgekocht werden. Die reine Verbindung bildet weisse, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche, bei 235—236° unter Gasentwicklung schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_7H_6Br_3N_3O$ .

Procente: Br 61.80, N 10.84.

Gef. » » 61.54, » 10.51.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 270, 42; 271, 129.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 12, 2120.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 666.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 27, 99.

*s*-Tribromphenylazocarbonamid,  $C_6H_2Br_3.N:N.CO.NH_2$ .

5 g Tribromphenylemicarbazid wurden in viel Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0.815 g Kaliumpermanganat langsam versetzt. Hierbei wurde das Chamäleon bis zum Schluss sofort entfärbt. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fiel ein scharlachrother Niederschlag aus. Die Verbindung ist in kochendem Benzol leicht, in kaltem schwer löslich und krystallisiert daraus in langen, flachen Nadeln von schön rother Farbe. Schmilzt unter Gasentwicklung bei  $176^\circ$ .

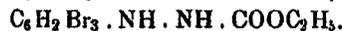
Analyse: Ber. für  $C_7H_4Br_3N_3O$ .

Procente: Br 62.11, N 10.88.

Gef. » » 62.28, » 10.90.

Um womöglich eine labile Form des Tribromphenylazocarbonamids zu erhalten, habe ich bei einem besonderen Versuche als Lösungsmittel, statt Essigsäure, welche bei der Abkühlung zu leicht erstarrt, Propionsäure angewandt. Die Lösung wurde auf  $-10^\circ$  bis  $-15^\circ$  abgekühlt und die nach dem Zusatze der Kaliumpermanganatlösung in diesem Falle dunkelbraune Flüssigkeit mit ein wenig Wasserstoffsuperoxyd entfärbt. Das Product wurde dann durch vorsichtiges Zugiessen von Eiswasser zu der immer mit einer Kältemischung gekühlten Lösung gefällt und der rothe feste Niederschlag sofort abfiltrirt und auf einem Thonteller getrocknet. Der Schmelzpunkt des nicht weiter gereinigten Körpers lag bei etwa  $150^\circ$  und stieg nach Umkrystallisation auf  $172^\circ$ . Die Anwesenheit einer mit der eben beschriebenen isomeren Verbindung konnte ich keinesfalls sicher nachweisen.

Tribromphenylcarbazinsäureäthyläther,



Durch Zusammenbringen von Tribromphenylhydrazin und Chlorameisensäureäther in benzolischer Lösung dargestellt, krystallisiert die Verbindung in spröden Nadeln oder langen Prismen, die bei  $103^\circ$  schmelzen und in Benzol oder Alkohol äusserst leicht, in Ligroin schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9Br_3N_2O_2$ .

Procente: Br 57.49, N 6.72.

Gef. » » 57.35, » 7.05.

Tribromphenylazocarbonensäureäther,  $C_6H_2Br_3.N:N.COOC_2H_5$ .

1 g von der eben beschriebenen Verbindung wurde in eisessigsaurer Lösung von  $0^\circ$  mit genau 0.19 g Kaliumpermanganat oxydirt. Die Farbe der Lösung war immer schwarzbraun von gebildetem Manganoxysalz. Bei geringem Verdünnen mit Wasser krystallisierte die Verbindung in blättrigen, spiessigen, goldglänzenden Krystallen aus, welche bei  $72-73^\circ$  schmolzen. Die Substanz, welche in Benzol und

sogar in Petroleumäther sehr leicht löslich ist, besitzt grosses Krystallisationsvermögen. Scheidet sich aus Petroleumäther in Rhomboëdern aus.

Analyse: Ber. für  $C_9H_7Br_3N_3O_3$ .

Procente: Br 57.77, N 6.75.

Gef. » » 57.44, » 6.89.

Tribromphenylazocarbonsäure und ihre Salze. Das Kaliumsalz,  $C_6H_3Br_3.N:N$ . COOK, habe ich in ganz reinem Zustande erhalten und zwar in folgender Weise. Eben dargestelltes, noch feuchtes Tribromphenylazocarbonamid wurde in wenig Wasser aufgeschlemmt, so dass Alles fein vertheilt war, die Mischung auf etwa  $60^\circ$  erwärmt und dann mit einem geringen Ueberschuss von 10 procentiger Kalilauge versetzt, worauf das Reagenzrohr tüchtig geschüttelt und vorsichtig erwärmt wurde, so dass die Temperatur bei etwa  $60^\circ$  blieb. Hierbei schieden sich unter schwacher Gasentwicklung und Freiwerden von Ammoniak gelbe Nadeln ab. Als die rothe Farbe vollständig verschwunden und ins Hellgelbe übergegangen war, wurde die Lösung sofort mit der Kältemischung abgekühlt, wobei sie von auskrystallisirtem Kaliumsalz erstarrte. Das auf dem Saugfilter abfiltrirte Salz erwies sich indessen von ein wenig bei der Reaction gebildetem Tribrombenzol verunreinigt und wurde deshalb in der kleinsten Menge Wasser von Zimmertemperatur gelöst. Die klare gelbe Lösung gab dann beim Schütteln mit festem Chlorkalium und Abkühlung mit einer Kältemischung eine beträchtliche Menge Krystalle, welche nach einmaligem Waschen auf dem Filter mit Eiswasser und Trocknen auf Thontellern das ganz reine Salz darstellten.

Das Salz krystallisirt in schönen, gelben, langen Nadeln, deren Löslichkeitsverhältnisse aus der Darstellungsweise hervorgehen. Es ist sehr zersetzlich. Getrocknet explodirt es mit Knall, wenn es langsam auf einem Uhrglas erhitzt wird. Ebenso verpufft es heftig beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure. Bei der Analyse muss man deshalb die eingewogene Probe mit Wasser im Wasserbade erwärmen, bis sie vollständig zersetzt worden ist, ehe man die Schwefelsäure zusetzt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3Br_3N:N$ . COOK.

Procente: K 9.12.

Gef. » » 9.21.

Auf dieselbe Weise kann man auch das Natriumsalz darstellen, welches dem Kaliumsalze ganz gleicht.

Auch andere Salze dürften dargestellt werden können.

Wenn die klare, verdünnte Lösung des Kaliumsalzes stark abgekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wird, so entsteht sogleich ein gelbweisser Niederschlag von freier Tribromphenylazocarbonsäure ohne alle Gasentwicklung. Nach wenigen Secunden

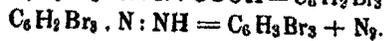
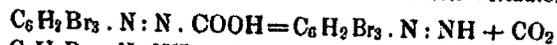
tritt aber Zersetzung unter starker Gasentwicklung ein. Hierbei wird das symmetrische Tribrombenzol gebildet. Das feste Product war nämlich mit Wasserdämpfen ausserordentlich leicht flüchtig, krystallisirte in langen weissen Nadeln und schmolz bei 119—120° (Körner giebt den Schmelzpunkt 119.6° an).

Analyse: Ber. für  $C_6H_3Br_3$ .

Procente: Br 76.15.

Gef. » » 76.01.

Wenn überhaupt ein »Phenylazowasserstoff« existenzfähig wäre, könnte hier die Zersetzungsreaction in zwei Stadien verlaufen:



Ein wenn auch nur momentanes Auftreten von Tribromphenylazowasserstoff habe ich aber nicht bemerken können.

Schliesslich lasse ich eine kurze Beschreibung der beiden Acetyl-derivate des *s*-Tribromphenylhydrazins folgen.

$\beta$ -Acettribromphenylhydrazid,  $C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot NH \cdot COCH_3$ , durch Vermischen des Hydrazins mit einer äquimolekularen Menge Essigsäureanhydrid oder auch durch längeres Kochen des Tribromphenylhydrazinhydrochlorats mit Eisessig dargestellt, krystallisirt aus Methylalkohol in schönen, wohl ausgebildeten, vierseitigen Prismen, die bei 138° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, äusserst schwer löslich in kochendem Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7Br_3N_2O$ .

Procente: N 7.25.

Gef. » » 7.47.

$\alpha$ - $\beta$ -Diacettribromphenylhydrazid,  $C_6H_2Br_3 \cdot N_2H(COCH_3)_2$ , wird erhalten, wenn man das *s*-Tribromphenylhydrazin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid einige Minuten kocht und dann mit Wasser verdünnt. Krystallisirt aus Alkohol in spröden Nadeln, die bei 144—145° schmelzen.

Derselbe Körper wird auch gebildet, wenn das Tribromphenylsemicarbazid einige Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht wird.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9Br_3N_3O_2$ .

Procente: N 6.54.

Gef. » » 6.73.

Upsala. Universitätslaboratorium, Juni 1895.

## 397. A. Pinner: Ueber Nicotin.

(Eingegangen am 5. August.)

Im ersten Heft dieses Jahrgangs der Gazzetta chimica (Bd. 25, S. 59 u. f.) veröffentlichte Hr. V. Oliveri eine Abhandlung »Sulla costruzione della nicotina«, in welcher er eine Reihe von zum grösseren Theil bereits von früheren Forschern ausgeführten Versuchen beschreibt, um schliesslich zu dem Resultat zu gelangen, dass das Nicotin nicht die von mir zuerst aufgestellte Constitution besitzt,

sondern  $C_5H_4N.C \begin{matrix} NCH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}$ . Ich würde keine Veranlassung ge-

nommen haben, auf diesen Gegenstand einzugehen, wenn in der Abhandlung nicht einige in Folge von unvollkommenen Experimenten behauptete falsche Thatsachen mitgetheilt wären, welche wieder Verwirrung in dieses Gebiet zu bringen geeignet sind. Denn dass die von Oliveri aufgestellte Formel falsch ist, brauche ich nicht zu beweisen. Es sind ja in neuester Zeit auch durch Ermittlung der physikalischen Constanten so viele neue Beweise für die Richtigkeit meiner Formel erbracht worden, dass meines Erachtens diese Frage erledigt ist. Aber das thatsächlich Falsche muss widerlegt werden, bevor es in die Litteratur Aufnahme findet.

Hr. Oliveri hat u. A. auch Brom auf Nicotin einwirken lassen und zwar etwas abweichend von früheren Forschern in der Weise, dass er Brom zu getrocknetem bromwasserstoffsauerm Nicotin hinzufügte, um wie er glaubte, dadurch die Umwandlung des Nicotins in sauerstoffhaltige Derivate (Dibromcotinin und Dibromticonin) zu umgehen.

Gewogene Mengen Nicotin wurden in das bromwasserstoffsauere Salz verwandelt, das Salz getrocknet und dann entweder mit je 2 Atomen Brom oder mit 4 Atomen versetzt (auf 1 Th. Nicotin 1 oder 2 Th. Brom). Im ersten Fall soll ohne Gasentwicklung eine rothbraune Masse entstehen, welche nach 5 Tagen zu rothbraunen Nadeln krystallisirt war. Diese Krystalle ergaben 65.78 pCt. Brom, folglich, so schliesst Hr. Oliveri, waren sie  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HBr \cdot HBr_3$  zusammengesetzt, denn diese Formel entspricht einer Substanz mit 66.1 pCt. Brom.

Nachdem ich durch eingehende Versuche über die Bromderivate des Nicotins dargethan habe, dass, auch abgesehen davon, dass nur unter Einhaltung bestimmter Bedingungen einheitliche Producte zu gewinnen sind, es stets nothwendig ist, nicht nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zu bestimmen, sondern auch zu ermitteln, wie viel Brom als HBr, ferner als substituierendes Element im Nicotinmolekül, und endlich als leicht durch  $SO_2$  reducirtbares Perbromid

vorhanden ist, glaubt Hr. Oliveri aus einer einzigen Brombestimmung die Zusammensetzung dieser complicirten und so schwer in reinem Zustande zu gewinnenden Substanzen erschliessen zu können. Beiläufig sei erwähnt, dass denselben Bromgehalt Cahours und Étard, ausserdem Laiblin gefunden haben, trotzdem die ersteren unreines Dibromcotininperbromid, der letztere ein Gemisch dieses Körpers mit bromwasserstoffsäurem Dibromticonin in Händen gehabt haben. Aber noch mehr. Diese Krystalle werden in zwei Theile getheilt, der eine Theil mit Ammoniak zersetzt, mit Aether ausgezogen und der Auszug destillirt und als unverändertes Nicotin erkannt. Der zweite Theil wird erst auf  $70^{\circ}$  erhitzt (wie lange?), dann mit verdünnter Kalilauge zersetzt (warum nicht mit Ammoniak), dabei ein ölliger Niederschlag erhalten, der mit Wasser gewaschen, in Salzsäure gelöst und mit Pikrinsäure gefällt wurde. Diese Fällung ist eine rothbraune Masse, also amorph, bei  $103^{\circ}$  schmelzend, aus deren Brom- und Stickstoffbestimmung Hr. Oliveri die Zusammensetzung  $C_{10}H_{13}BrN_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  erschliesst. Folglich würde nach Oliveri durch das Erhitzen auf  $70^{\circ}$  zunächst die Verbindung  $C_{10}H_{14}Br_2N_2 \cdot 2HBr$  entstanden sein, welche durch Kalilauge Bromwasserstoff abspaltet und in  $C_{10}H_{13}BrN_2$  übergeht.

Wenn Hr. Oliveri mit dem Verhalten des Nicotins etwas vertrauter gewesen wäre, hätte er diese Erscheinungen doch etwas näher verfolgt. Aus dem Brom- und Stickstoffgehalt einer amorphen, also nicht reinen Pikrinsäureverbindung, die nicht einmal durchanalysirt wird, derartige Schlüsse zu ziehen, würde gewagt sein, selbst wenn zum ersten Male Hr. Oliveri die gebromten Derivate des Nicotins untersucht hätte. Dazu kommt, dass nicht einzusehen ist, warum das vermeintliche Monobromnicotin nur mit einem Molekül Pikrinsäure sich verbinden soll, da das Nicotin, das Metanicotin und das Brommetanicotin zweisäurige Basen sind.

Bei einer Wiederholung dieser Versuche habe ich auch tatsächlich andere Resultate erhalten. Wenn man 2 Atome Brom zu gut getrocknetem bromwasserstoffsäurem Nicotin setzt, erhält man keine flüssige Masse, wie Hr. Oliveri angiebt, sondern nur ein Theil des schnell gepulverten Salzes, welches bekanntlich äusserst hygroskopisch ist, bildet mit dem Brom eine dicke dunkelbraune halbflüssige Masse, während ein sehr erheblicher Theil fest bleibt und augenscheinlich an der Reaction sich gar nicht beteiligt. Dieser Zustand ändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig. Dagegen beobachtet man etwas Bromwasserstoffentwicklung, wenn das Reactionsgefäss geöffnet wird. Die Bromwasserstoffentwicklung wird stärker, wenn das Gefäss in  $70^{\circ}$  heisses Wasser eingesetzt wird. Ich habe diese Temperatur etwa 12—15 Stunden erhalten. Nach dem Erkalten

ist die Masse fast fest und besteht aus einer von amorpher dunkler Substanz durchsetzten Krystallmasse, welche unter der Lupe meist farblose Nadeln (bromwasserstoffsaurer Nicotin) erkennen lässt. Setzt man Wasser zu dieser Substanz, so bleibt eine dickflüssige dunkelbraune Masse ungelöst. Dieselbe liefert beim Schütteln mit 5 proc. Natronlauge oder etwa 10 proc. Pottaschelösung ein kaum lösliches Harz, welches sehr viel Dibromcotinin enthält, und eine Flüssigkeit, die beim Ausäthern ein dunkles Oel liefert, das beim Stehen theilweise zu farblosen Nadeln erstarrt. Das Oel ist ein Gemisch von Nicotin und Dibromcotinin,  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$ . Nach meinen Erfahrungen verläuft also die Reaction zwischen Brom und Nicotin unter diesen Umständen genau so, wie wenn eine wässrige oder eisessigsäure Lösung von Nicotin oder dessen Bromhydrat angewendet wird. Nur bleibt bei der zu geringen Menge von Brom der grösste Theil des Nicotins unverändert. Aber in Folge der ungünstigen Bedingungen verharzt ein Theil der Substanz und erschwert die Reinigung. Soweit aus meinen Versuchen Schlüsse zu ziehen erlaubt ist, ist es mehr als zweifelhaft, ob durch das Erhitzen auf  $70^\circ$  die Entstehung des Dibromcotinins erfolgt, vielmehr scheint zunächst lediglich Nicotinperbromid zu entstehen und erst durch den Zusatz verdünnter Natronlauge zu dem Nicotinperbromid, also durch die Bildung des unterbromigsäuren Salzes, die Reaction zwischen Brom und Nicotin zu erfolgen. Ich habe nämlich gefunden, dass, wenn man das Rohmaterial mit Wasser zunächst auslaugt, um unverändertes bromwasserstoffsaurer Nicotin zu entfernen, dann die braunschwarze dickflüssige Masse, welche ungelöst bleibt, in 2 Theile theilt, den einen erst mit schwefliger Säure versetzt, um das Perbromid zu reduciren, und dann alkalisch macht, den anderen dagegen direct mit verdünnter Natronlauge alkalisch macht, man im ersten Theil lediglich Nicotin erhält, im zweiten Theil dagegen neben Nicotin das Dibromcotinin. Aber auch wenn man Nicotinbromhydrat, trocken oder in Lösung, mit Brom versetzt einige Zeit stehen lässt ohne zu erhitzen, erhält man dieselben Resultate. Das würde auch im Einklang sich befinden mit den von mir früher beobachteten Erscheinungen, welche bei der Einwirkung von Brom auf Nicotin stattfinden. Zur Constatirung der Producte habe ich auch die pikrinsauren Salze angewendet, habe aber nicht aus Alkohol, sondern aus Wasser oder ganz verdünntem Spiritus wiederholt umkrystallisirt und dadurch die Verharzungsproducte entfernt. Die bei verschiedenen Versuchen gewonnenen Pikrate schmolzen bei  $178-180^\circ$ , und besaßen ausser dem Schmelzpunkt die Krystallform, die Löslichkeit und endlich die Zusammensetzung des Dibromcotininpikrats.

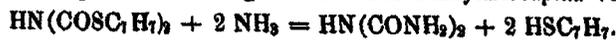
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O \cdot C_6H_3N_3O_3$ .

Procente: N 12.43, Br 28.42.

Gef. » » 12.53, 12.56, » 28.68, 29.01.

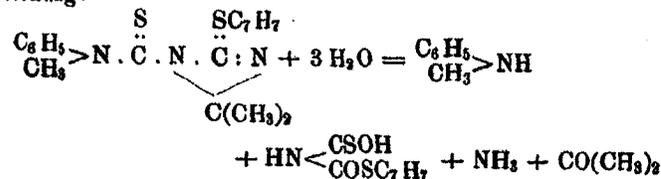


Durch Ammoniak wird der Imidodicarbonsäuredithiobenzylester nach der folgenden Gleichung zu Biuret und Benzylmercaptan verseift:

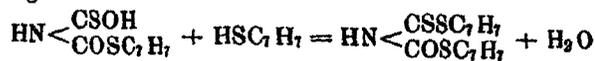


Auch der hierhergehörige Benzylthioallophanester,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , welcher gleichfalls in Biuret und Benzylmercaptan zerlegt werden kann, ist durch Verseifung des Entschwefelungsproductes vom Phenylidithiobiuret von mir <sup>1)</sup> dargestellt worden.

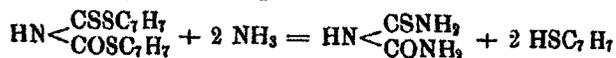
Einen höher geschwefelten Imidodicarbonsäureester habe ich in neuerer Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. E. Junius <sup>2)</sup> auf einem bemerkenswerthen Wege erhalten. Wie (a. a. O.) gezeigt worden ist, zerfällt unter der Einwirkung concentrirter kochender Salzsäure das Phenylmethyldithiomonobenzyl-di-*o*-methylketuret nach der Gleichung:



unter Abspaltung von Methylanilin, Ammoniak und Aceton zu einer hypothetischen Estersäure,  $\text{HN} \left\langle \begin{array}{l} \text{CSOH} \\ \text{COSC}_7\text{H}_7 \end{array} \right.$ , welcher letztere durch die Salzsäure weiter zerlegt werden würde, falls sich nicht im Reactionproduct gleichzeitig Benzylmercaptan fände, welches nach der Gleichung:



die hypothetische Estersäure weiter verestert unter Bildung des Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylesters. Dieser Ester wird durch Ammoniak analog dem oben genannten



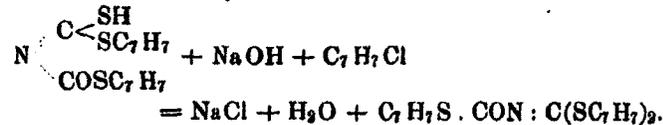
in Benzylmercaptan und das von Wunderlich und Hecht <sup>3)</sup> beschriebene Monothiobiuret zerlegt. Beide geschwefelten Ester zeigen ebenso wie die ungeschwefelten Ester der Imidodicarbonsäure saure Eigenschaften in Folge der Anwesenheit einer Imidgruppe. Demzufolge lösen sich die Imidodicarbonsäureester alle in fixen Alkalien zum Theil sogar unter Bildung von krystallisirenden Salzen. Während es nun trotz mehrfach abgeänderter Versuche bisher noch nicht gelungen ist, aus der Alkaliverbindung des Imidodicarbonsäuredithiobenzylesters durch Einwirkung von Halogenalkylen Substitutions-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1305.      <sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1105.  
<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 452 und 25, 749.

producte zu gewinnen, also das Alkali gegen ein organisches Radical auszutauschen, gelingt dies beim Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester leicht und glatt. Dies liegt augenscheinlich daran, dass dieser

Ester im Stande ist, in einer tautomeren Form  $\text{N} \begin{array}{l} \text{C} \begin{array}{l} \text{SH} \\ \text{SC}_7\text{H}_7 \end{array} \\ \text{COSC}_7\text{H}_7 \end{array}$  zu

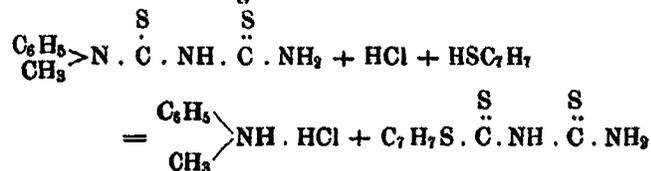
reagieren. Die Einwirkung von Alkali und Benzylchlorid auf den Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester verläuft in der That nach der Gleichung:



Die neue Verbindung, welche bei dieser Reaction entsteht und welche als  $\psi$ -Imidodicarbonsäuretrithiotribenzylester bezeichnet werden möge, zerfällt bei der Destillation mit Kalilauge unter Abspaltung von Kohlensäure, Ammoniak und Benzylmercaptan, wodurch erwiesen ist, dass auch der neu eingetretene Benzylrest an Schwefel und nicht an Stickstoff gekettet ist.

Nachdem nun Thioderivate des Imidodicarbonsäureesters bekannt waren, welche bei der Verseifung mit Ammoniak, Biuret und Monothiobiuret lieferten, lag der Wunsch nahe, auch solche Imidodicarbonsäurethioester darzustellen, welche bei der Verseifung das bisher unbekannte einfache Dithiobiuret liefern konnten. Ein Weg zu solchen Verbindungen schien mit der oben citirten Reaction gegeben, bei welcher das Benzylmercaptan die Estersäure durch weitere Veresterung vor dem Zerfall schützt.

Ein Versuch Phenylthiobiuret mit Benzylmercaptan und Salzsäure zu erhitzen, war indessen nicht von dem gewünschten Erfolg begleitet. Die Substanzen wirken bei Wasserbadtemperatur nicht auf einander ein und es wird weder Anilin noch Ammoniak aus dem Phenylthiobiuret abgespalten. Einen besseren Erfolg gewährten die Versuche Phenylmethyldithiobiuret mit Benzylmercaptan und Salzsäure bei Wasserbadtemperatur zu behandeln; aber auch hier wird nur der Methylanilinrest, nicht aber auch Ammoniak abgespalten, sodass nach der Gleichung:



neben Methylanilin nicht der erwartete Imidodicarbonsäuretetrithiodibenzylester, vielmehr dessen Monoamid, der Trithioallophan-säurebenzylester, entsteht.

Zur Erreichung des Endzweckes, d. i. zur Darstellung des einfachen Monothiobiurets erscheint auch der Trithioallophanensäureester geeignet, welcher bei der Einwirkung von Ammoniak in Monothiobiuret und Benzylmercaptan zerfallen sollte. Die Einwirkung von Ammoniak auf diesen Ester geht aber schon in der Kälte weiter, indem nach der Gleichung:



Benzylmercaptan und Rhodanwasserstoffsäure gebildet werden. Das hypothetische Dithiobiuret ist also entweder gar nicht darstellbar, oder wenigstens gegen Ammoniak nicht beständig, jedenfalls aber auf diesem Wege nicht zu erlangen.

Wie die substituirten Dithiobiurete, denen er durch seine Constitution verwandt ist, kann der Trithioallophanensäureester eine tautomere Form bilden und wird in dieser analog den Dithiobiureten durch Jod oder Eisenchlorid zu Disulfiden oxydirt. Aber auch schon durch den Sauerstoff der Luft geht der Trithioallophanester, besonders in feuchtem Zustande, in eine rothe unlösliche Verbindung über, welche bisher in genügend grosser Menge zur Reindarstellung und Analyse nicht beschafft werden konnte, gleichwohl aber durch ihre Bildung die Reindarstellung des Trithioallophanesters nicht wenig erschwert.

#### Experimenteller Theil.

##### $\psi$ -Imidodicarbonsäuretrithiotribenzylester.

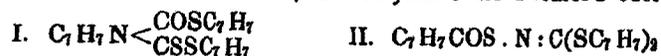
Wird der Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Kalilauge in wenig kaltem, starkem Alkohol gelöst und mit 1 Mol. Benzylchlorid versetzt, so erstarrt die Lösung innerhalb kurzer Zeit zu einem Krystallbrei von Chlorkalium und einer neuen Verbindung. Die Krystallmasse wird abgesaugt, mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. So gewinnt man kleine, charakteristisch kugelförmig angeordnete, farblose Nadeln des  $\psi$ -Imidodicarbonsäuretrithiotribenzylesters, welcher bei 92° schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{31}S_3NO$ .

Procente: C 65.25, H 4.97, S 22.69, N 3.31, O 3.78.

Gef. » » 65.05, » 5.20, » 22.46, » 3.51, » —

Um festzustellen ob dem  $\psi$ -Tribenzylester die Formel I oder II:



zukommt, wird derselbe mit concentrirter Kalilauge destillirt und das Destillat in einer mit verdünnter Salzsäure beschickten Vorlage aufgefangen. Nach dem Eindampfen des Inhaltes der Vorlage, konnte aus dem Rückstand nur Platinsalmiak (gef. 43.7 pCt. Platin, berechnet

43.9 pCt. Platin) und keine Spur Benzylaminchloroplatinat, für welches sich 31.1 pCt. Platin berechnen, gewonnen werden.

Ein Versuch, aus dem Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester mit Hilfe von Anilin substituirte Monothiobiurete zu gewinnen, hatte nicht den gewünschten Erfolg. Zwar wird bei Vereinigung beider Componenten auf dem Wasserbade aus dem Ester Benzylmercaptan abgespalten, es entwickeln sich jedoch zugleich Schwefelwasserstoff und Ammoniak und als Endproduct bleibt neben Benzylmercaptan und dessen Disulfid nur symmetrischer Diphenylharnstoff.

#### Trithioallophansäurebenzylester.

Wenn man Phenylmethyldithiobiuret mit Benzylmercaptan und Salzsäure kocht oder besser wenn man gleiche Gewichtstheile von Benzylmercaptan und Phenylmethyldithiobiuret auf dem Wasserbade erwärmt, einen lebhaften Strom trockenen Salzsäuregases hindurchleitet und die salzsaure Schmelze einige Stunden sich selbst überlässt, so spaltet sich aus dem Phenylmethyldithiobiuret Methylanilin ab und es entsteht der Trithioallophanester. Die Schmelze giebt an Wasser salzsaures Methylanilin ab, welches durch Alkalien abgeschieden und durch seinen Siedepunkt identificirt wurde. Dem Rückstande entzieht Petroläther nicht unerhebliche Mengen von Dibenzyl-disulfid. Was vom Petroläther ungelöst bleibt, wird aus heissem, aber nicht siedendem Alkohol umkrystallisirt und so von anhaftendem Benzyl-disulfid und unverändertem Phenylmethyldithiobiuret befreit. Es ist nicht ganz leicht, zu einem reinen Trithioallophanester zu kommen, weil einerseits die Verunreinigungen nur durch wiederholte Krystallisationen zu entfernen sind und andererseits der feuchte Ester durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft leicht oxydirt und dabei eine schwer lösliche, rothe Verbindung bildet. Ganz rein bildet der Trithioallophansäureester schwefelgelbe Nadeln, welche bei 142 bis 143° schmelzen und sich in trockenem Zustand unverändert aufbewahren lassen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}S_3N_2$ .

Procente: C 44.62, H 4.13, S 39.67, N 11.57.

Gef. » » 44.63, 45.00, » 4.37, 4.55, » 39.52, » 11.67, 11.26.

Nur ein langdauerndes Erhitzen mit Salpetersäure im Rohre führt eine völlige Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure herbei; bei kürzerer Reaktionsdauer erhält man leicht zu niedrige Werthe bei der Schwefelbestimmung.

Behandelt man den Trithioallophansäureester mit wässrigem Ammoniak in der Kälte, so löst er sich sofort auf und nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle von Dibenzyl-disulfid ab. In der Lösung befindet sich aber kein Dithiobiuret, sondern nur Rhodanammonium. Die Gegenwart der Rhodanverbindung wurde sowohl durch die Roth-

färbung mit Eisenchlorid, welche in den Aether übergeht, als auch durch die Darstellung von Rhodansilber erwiesen.

Aus letzterem wurden durch Glühen 65.22 pCt. Silber gewonnen, während sich für Rhodansilber 65 pCt. Silber berechnen.

Freiburg i. B., 31. Juli 1895.

Chem. Univ.-Lab., Abth. d. med. Fac. (Prof. E. Baumann.)

399. C. F. Cross, E. J. Bevan und Claud Smith:  
Ueber die Frage nach dem Ursprung ungesättigter Verbindungen  
in der Pflanze.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Bei dem Process des Kochens Furfurol-liefernder Pflanzengewebe mit condensirenden Säuren ist das Furfurol im Destillat stets begleitet von flüchtigen Säuren.

Eine experimentelle Untersuchung der gemeinsamen Entstehung dieser charakteristischen Zersetzungsproducte, unter sorgfältig variirten Bedingungen ausgeführt, hat gewisse Beziehungen ergeben, welche weiteres Licht auf den Condensationsvorgang und indirect auf den in der Pflanzenzelle stattfindenden Condensationsprocess werfen.

Als condensirende Säure wurde Schwefelsäure verwendet, deren Concentration innerhalb der Gewichtsverhältnisse 10—50  $H_2SO_4$  : 90—50  $H_2O$  variirt wurde.

Die zur Untersuchung gewählte Furfurol-liefernde Substanz war Gerstenstroh. Die Feststellung der Resultate war bei dieser Substanz erforderlich in Verbindung mit Untersuchungen über die chemische Geschichte des Wachstums der Gerstenpflanze<sup>1)</sup>.

Die Substanz wurde mit der Säure in der Weise gekocht, dass die letztere durch Hinzufügung von Wasser mittels eines automatisch wirkenden Apparats<sup>2)</sup> auf constantem Volum erhalten wurde.

Das Destillat wurde in gleich grossen Fractionen gesammelt und Furfurol und flüchtige Säure darin gesondert bestimmt.

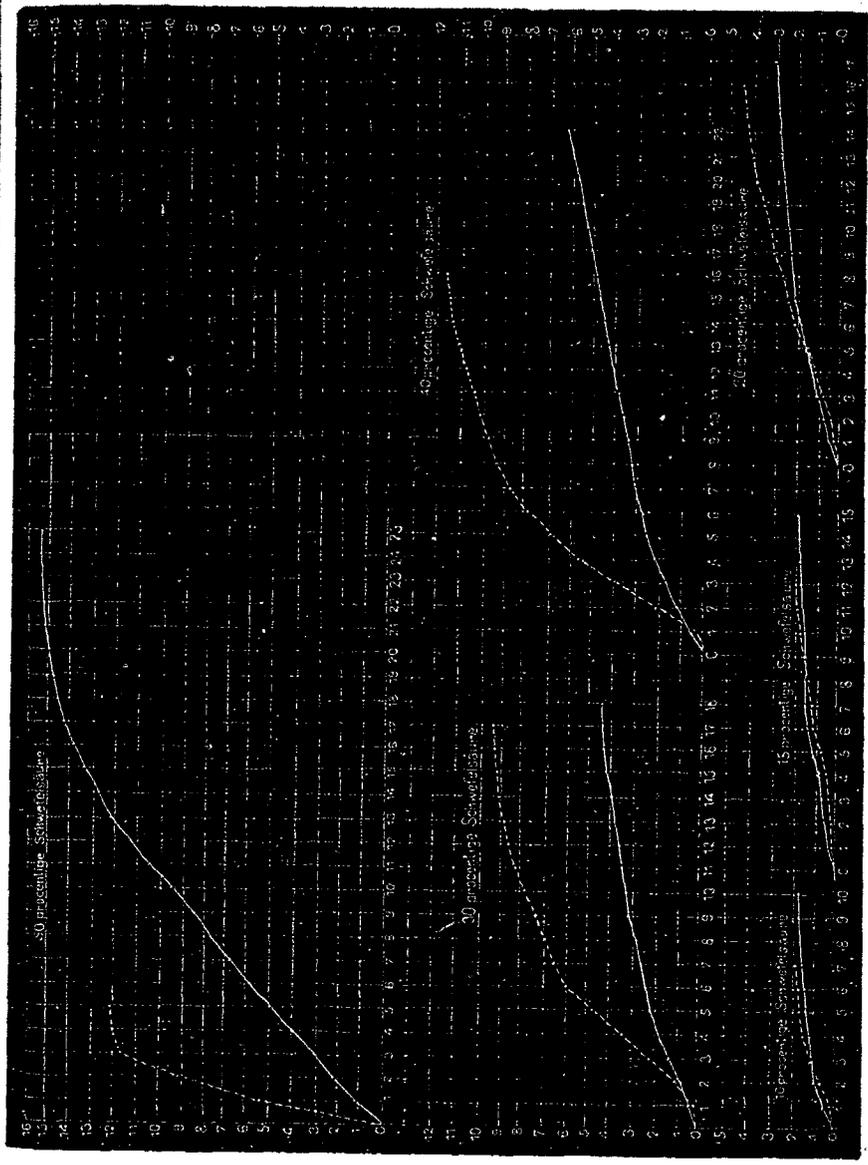
Die Gesamtergebnisse waren die folgenden:

Concentration der Säure ( $H_2SO_4$ ) pCt.	10	15	20	30	40	50
Furfurol . . . . .	2.0	2.0	4.4	10.1	11.5	11.0
Flüchtige Säure berechnet als						
Essigsäure . . . . .	1.7	1.9	3.1	4.3	6.3	14.8

Dass die flüchtige Säure in diesem Fall grösstentheils aus Essigsäure besteht, wird weiter unten gezeigt werden. Diese Zahlen gewinnen an Bedeutung, wenn man sie durch Curven darstellt mit den

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1895, 494.

<sup>2)</sup> J. C. Chorley, Analyst 20, 16.



Furfural: punktirte Linie.  
 Flüchtige Säure: nicht unterbrochene Linie.  
 Ordinaten: Ausbeute an Reaktionsproducten in Procenten.  
 Abscissen: Successive gleiche Volume des Destillats (annähernd gleiche Zeitintervalle).

Ausbeuten an Reaktionsproducten als Ordinaten und den Zeitfactoren als Abscissen. Die experimentellen Zahlen für den Zeitfactor stellen in Wirklichkeit auf einander folgende gleich grosse Volume des Destillats dar, die Destillation wurde aber so regulirt, dass diese Volume in annähernd gleichen Zeiten überdestillirten.

Man erkennt, dass bis zu einem gewissen Concentrationsgrade der Säure die Curven nahe zusammenliegen und die Products, welche durch sie dargestellt werden, in einer gemeinsamen Reaction zu entstehen scheinen.

Dieses Resultat steht in directer Beziehung zu der chemischen Geschichte der Verholzung. Der Nichtcellulose- (Lignon-) Complex der Lignocellulosen enthält einen condensirten Furfurolrest und Essigsäurereste<sup>1)</sup>, welche letzteren bei alkalischer Hydrolyse angegriffen werden. Der Antheil, welcher der alkalischen Hydrolyse unterliegt, beträgt bei den Getreidestrohsorten 2.3—2.6 pCt. im Verhältniss zu dem Procentgehalt der Lignocellulosen des Halms.

Ferner bewahren diese Reste innerhalb der ganzen Gruppe ein directes Verhältniss zu einander und zu dem Grade der Verholzung des Gewebes. Der natürliche Process der Verholzung hat also mit diesem künstlichen Vorgang der Condensation oder Dehydratation hervorstechende Merkmale gemein.

Unter der Einwirkung concentrirterer Säuren ist keine ersichtliche Beziehung zwischen dem Furfurol und den flüchtigen Säuren zu bemerken; es werden dadurch widerstandsfähigere Gruppen zersetzt und die Zersetzung ist eine complexere.

In Beziehung auf die Maximalausbeute an Furfurol nach dieser Methode sieht man, dass dieselbe bei einer Schwefelsäure von 30—40 pCt. Säuregehalt eintritt. An diesem Punkt beträgt sie weniger als das Maximum, welches nach der normalen analytischen Methode von Tollens<sup>2)</sup> mit Salzsäure vom spec. Gew. 1.06 erhalten wird.

Dieselbe Strohprobe ergab nach der gewöhnlichen Methode behandelt 12.4 pCt. Furfurol. Sie kann daher nicht als analytische Methode empfohlen werden; andererseits aber bietet sie ersichtliche Vortheile als Darstellungsmethode des Aldehyds.

In Bezug auf den Zeitfactor ist Folgendes zu bemerken: Die Schnelligkeit der Bildung des Aldehyds wächst rach bei Erhöhung der Concentration der Säure von 30 auf 50 pCt.  $H_2SO_4$ . Bei der letzteren Concentration ist die Schnelligkeit der Bildung des Aldehyds beträchtlich grösser als mit Salzsäure, und die Maximalausbeute wird nur wenig beeinträchtigt.

Die flüchtige Säure wurde zuerst durch Titration des Destillats in einzelnen Fractionen bestimmt. Die Fractionen wurden darauf

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2520.

<sup>2)</sup> Landw. Vers.-Stat. 42, 381.

vereinigt, die neutralisirte Flüssigkeit behufs Verjagung des Furfurols eingedampft und darauf mit Kaliumpermanganat in geringem Ueberschuss oxydirt. Die reducirte Permanganatmenge war sehr gering. Die Lösung wurde darauf wieder (mit Schwefelsäure) angesäuert, das überschüssige Permanganat zerstört und die flüchtige Säure nochmals abdestillirt. Die bei dieser zweiten Destillation erhaltenen Mengen waren nur wenig kleiner als die ursprünglichen Quantitäten.

Lävulinsäure wird selbstverständlich bei der Reaction gebildet<sup>1)</sup>, aber wahrscheinlich nicht in grosser Menge<sup>2)</sup>. Wir haben keinen Beweis für das Vorhandensein dieser Säure im Destillat. Man kann daher mit Sicherheit den Schluss ziehen, dass die bei der Einwirkung condensirender Säuren auf die Getreidestrohaorten gemeinsam mit Furfurol gebildete flüchtige Säure thatsächlich in der Hauptsache Essigsäure ist.

Aus neueren Versuchen geht hervor, dass die »Furfuroide« des Gerstenstrohs keineswegs in den Nichtcellulosebestandtheilen localisirt sind, denn die nach den gewöhnlichen Verfahren isolirte »Cellulose« lieferte im Verhältniss nur sehr wenig geringere Mengen Furfurol als die gesammte Strohschubstanz. Es war daher erforderlich, eine Reihe typischer Cellulosen (und Oxycellulosen) zu untersuchen, um diesen Antheil an flüchtiger Säure bei dem Process der Zersetzung durch condensirende Säuren festzustellen.

Die Reactionen wurden mit 50procentiger Säure (Schwefelsäure) unter den oben beschriebenen Bedingungen ausgeführt. Nach Bestimmung des Furfurols und der gesammten flüchtigen Säure wurden die Lösungen verdampft, mit Kaliumpermanganat oxydirt und von neuem destillirt. Die Differenz in den Ausbeuten an Säure, welche von der oxydirenden Behandlung herrührt, wurde als Ameisensäure berechnet.

Die Resultate sind die folgenden:

	Furfurol pCt.	Flüchtige Säure pCt.	
		Essigsäure	Ameisensäure
Schwedisches Filtrirpapier . . .	0.3	2.7	17.2
Espartocellulose . . . . .	12.4	3.2	16.6
Geblichte Baumwolle . . . . .	Spur	3.1	13.2
Rohe Baumwolle (amerikanisch)	—	5.0	9.4
Jutecellulose . . . . .	5.2	4.9	22.7
Buchencellulose (Salpetersäure- process) . . . . .	6.4	3.5	14.6

<sup>1)</sup> Tollens und Grote, Ann. d. Chem. 176, 181.

<sup>2)</sup> Conrad, diese Berichte 11, 2178.

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass die Cellulosen und Oxy-cellulosen flüchtige Säuren in beträchtlicher Quantität liefern, in vorwiegender Menge jedoch Ameisensäure. Die Säuren haben keine einfache Beziehung zum Furfurol und müssen zum grössten Theil als Producte unabhängiger Zersetzungsreactionen angesehen werden<sup>1)</sup>. Diese Reactionen sind es, welche die Zersetzung von Stroharten mit Säuren von höherer Concentration als 40 pCt.  $H_2SO_4$  compliciren. Bis zu dieser Concentration aufwärts hat man die Entstehung der Essigsäure, welche diejenige des Furfurols begleitet, sowie diese Producte selbst als in verhältnissmässig einfachem Zusammenhang zu ihrer Muttersubstanz stehend anzusehen. Die weitere Bildung von Essigsäure bei der Einwirkung concentrirterer Säure ist eine Begleiterscheinung des ferneren Condensationsprocesses von Kohlehydratgruppen.

Diese Reactionen haben einige Beziehungen zu den physiologischen Problemen des Zusammenhanges zwischen der Constitution der Cellulosen und den secundären Veränderungen, welche im Verlauf des Wachstums stattfinden.

Von diesen Problemen ist vielleicht das wichtigste der thatsächliche Mechanismus der Bildung ungesättigter Verbindungen. Producte, welche die Gruppierung  $CH:CH$  enthalten, sind weit verbreitet, nicht nur unter den Absonderungsproducten, sondern auch als charakteristische Bestandtheile des beständigen Gewebes, d. h. der Hölzer oder Lignocellulosen. In diesen wie in der vorigen Gruppe findet sich die Condensation nicht nur in Ketohexengruppen, sondern auch in Seitenketten. Um uns von diesen letzteren Rechenschaft zu geben, können wir als eine wirksame Hypothese das Eintreten einer Reaction zwischen Aldehydgruppen und Essigsäureresten annehmen.

Unter Zugrundelegung dieser Hypothese haben wir versucht festzustellen, unter welchen Bedingungen der Condensation Acetylgruppen aus Celluloseabkömmlingen gebildet werden. Es ist aus dem Vorhergehenden ersichtlich, dass diese sich sehr leicht aus Rohmaterialien bilden, in welchen der Condensationsprocess (Verholzung) stattgefunden hat, weniger leicht aus Cellulosen und Oxycellulosen.

Die Condensation der letzteren zu Hexen- und Benzolderivaten bildet ein schwierigeres Problem. Die Behandlungsmethoden des Laboratoriums liefern entweder Furfurol oder die schlecht charakterisirte Reihe der Humussubstanzen. Es zeigt sich die Tendenz zur Abspaltung eines oxydirten Kohlenstoffatoms. Dies geht hervor aus der Bildung grosser Mengen von Ameisensäure unter den oben beschriebenen Condensationsbedingungen; und aus der neueren Literatur über die Pentosen und Pentosane ergibt sich indirect, dass man denselben

<sup>1)</sup> Stone und Tollens, Ann. d. Chem. 249, 236.

Vorgang auch in der Pflanze anzunehmen hat. Die Pentosen und Pentosane werden jetzt allgemein als secundäre Producte der Substanzveränderung angesehen, gebildet aus Hexosen unter Elimination eines endständigen Kohlenstoffatoms. Die Pentosane kommen in der Mehrzahl der Lignocellulosen vor, sie sind aber auch weit verbreitet in Geweben, die frei sind von ungesättigten Verbindungen. Ihrer allgemeinen Geschichte in der Pflanze nach haben sie mehr den Charakter von End- oder Absonderungsproducten; so variiren in der Reihe von Hölzern, welche von de Chalmot<sup>1)</sup> untersucht worden sind, die Furfurolmengen nur fractionsweise mit dem Alter der untersuchten Proben. Neuere Untersuchungen haben die Existenz und weite Verbreitung einer Klasse von furfurolliefernden Bestandtheilen, welche nicht Pentosane sind<sup>2)</sup>, in der Pflanze ergeben. Diese Körper sind oxydirte Abkömmlinge der Hexosen oder ihrer Aggregate (Oxycellulosen) mit der noch intacten sechsatomigen Kohlenstoffkette, und nach neueren Untersuchungen scheinen sie eine zweite CO-Gruppe (von ketonartigem Charakter) zu enthalten. Von einem Molekül von dieser Configuration kann man wohl erwarten, dass es sich einerseits zu Furfurol und andererseits zu einer oxydirten Keto-R-Hexengruppe zu condensiren vermag. Da beide Typen der Condensation in den Lignocellulosen repräsentirt werden, so ist es wahrscheinlich, dass sie neben einander verlaufen.

Man nimmt gewöhnlich an, dass die Cellulosen in ihren letzten Gruppen eine ausschliesslich aldoseartige Configuration besitzen. Diese Annahme ist nicht nur von vornherein zweifelhaft, sondern die experimentellen Beweise dafür mehren sich, dass die gleichfalls mögliche ketonartige Configuration weit verbreitet ist. Diese Annahme würde auch den typischen Uebergängen von gesättigten in ungesättigte Verbindungen in der Pflanze in einfacherer Weise Rechnung tragen. Der Hauptzweck der vorstehenden Untersuchungen ist der, auf dieses Problem Licht zu werfen; dieselben sollen auf die Producte der Hydrolyse der Getreidecellulosen ausgedehnt werden.

<sup>1)</sup> Am. Chem. Journ. 16, 224.

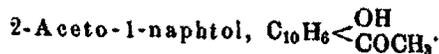
<sup>2)</sup> Cross, Bevan und Beadle, diese Berichte 27, 1061, Hancock und Dahl, diese Berichte 28, 1558.

400. P. Friedlaender: Untersuchungen über isomere  
Naphthalinderivate.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 29. Juli.)

Bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf  $\alpha$ -Naphthol und Eisessig beobachtete zuerst O. N. Witt<sup>1)</sup> die Bildung eines Acetonaphthols,  $C_{10}H_8OH \cdot COCH_3$ , dessen Reactionen »die relative Stellung unentschieden liessen« (loc. cit.). Das experimentelle Material über die Verbindung ist meines Wissens seither nicht vermehrt worden. Trotzdem ist sie in verschiedenen Werken neuerdings als para-Acetonaphthol aufgeführt, so z. B. von H. Erdmann, Chemische Präparatenkunde, Bd. II, S. 170. Ich glaube, dass diese Annahme nicht richtig ist und in der Verbindung vielmehr ein Ortho-Naphthol-derivat vorliegt. Sie liefert mit Diazverbindungen Azofarbstoffe, welche die Säureempfindlichkeit der 1.4-Naphtholazofarbstoffe zeigen. Sie vereinigt sich allerdings nicht mit Nitrosodimethylanilin wie  $\alpha$ -Naphthol, dagegen leicht mit Dichlorchinondiimid zu Farbstoffen. Endlich ist der Methyläther verschieden von dem Methoxyacetonaphthon, welches bei der Einwirkung auf Acetylchlorid auf  $\alpha$ -Naphtholäther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht und für welches die Stellung 1.4 sehr wahrscheinlich gemacht werden konnte<sup>2)</sup>. Da die Verbindung endlich von 1.3-Acetonaphthol<sup>3)</sup> verschieden ist, bleibt nur die Stellung 1.2 übrig. Bei dem Interesse, das gegenwärtig o-Oxyketon-derivate wegen ihres muthmaasslichen Zusammenhanges mit einigen natürlichen Farbstoffen beanspruchen dürfen, schien es zweckmässig, den Körper durch einige Derivate näher zu charakterisiren.

Bei der Darstellung der nachstehend beschriebenen Verbindungen wurde ich durch die Herren Dr. Brief und H. Bucherer unterstützt.



Die Darstellung der Verbindung erfolgt nach den Angaben von O. N. Witt (loc. cit.), wobei jedoch die Isolirung durch Destillation vermieden wird.  $\alpha$ -Naphthol wird mit einer Lösung von  $1\frac{1}{2}$  Theilen Chlorzink in der gleichen Menge Eisessig kurze Zeit (bei Anwendung von 100 g ca. 20—30 Minuten) auf 145—150° erwärmt, bis sich die Mischung dunkel rothbraun färbt. Zu langes Erhitzen führt zu Zersetzung, indem die Farbe in schmutzig-braun umschlägt. Das Reactionproduct wird durch Eingiessen in Wasser und Auswaschen mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 322.

<sup>2)</sup> L. Gattermann, R. Ebrhardt und H. Maisch, diese Berichte 23, 1209; vergl. auch diese Berichte 25, 3534.

<sup>3)</sup> H. Erdmann, Ann. d. Chem. 254, 197; 275, 291.

verdünnter Salzsäure als krystallinisch erstarrende Masse gewonnen und entweder durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Lösen in sehr verdünnter Natronlauge und Fällen des Natronsalzes mit concentrirter Kochsalzlösung von wenig unangegriffenem Naphtol befreit und gereinigt. Die Eigenschaften der in nahezu theoretischer Menge entstehenden Verbindung sind die von O. N. Witt angegebenen. Schmelzpunkt 103°. Siedepunkt 325° unter geringer Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8OHCOC_2H_5$ .

Procente: C 77.41, H 5.37.

Gef. » » 76.93, 77.23, » 5.38, 5.51.

Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Benzol, Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. Unlöslich in Natriumbisulfit.

Durch den Eintritt der Acetylgruppe in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe wird die Acidität des Naphtols erhöht, die Fähigkeit, Aether zu liefern, vermindert. Selbst bei 18stündigem Erhitzen des Acetonaphtols mit überschüssigem Bromäthyl und Natronlauge in alkoholischer Lösung in Druckflaschen auf 110° bleibt ein grosser Theil der Verbindung unangegriffen. Der gebildete Aether,  $C_{10}H_8 \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{COCH}_3 \end{matrix}$ , kann davon durch wiederholtes Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge getrennt werden. Er bildet ein bei niedriger Temperatur dickflüssiges Oel, das bei ca. 320° unter geringer Zersetzung siedet (die isomere 1.4-Verbindung aus  $\alpha$ -Naphtoläther und Acetylchlorid schmilzt bei 78—79°) und mit Phenylhydrazin ein leicht veränderliches Hydrazon vom Schmp. 117° liefert.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8(OC_2H_5)C(N_2HC_6H_5)CH_3$

Procente: N 10.85.

Gef. » » 10.50.

Der Methyläther, auf demselben Wege dargestellt, konnte ebenfalls nicht fest erhalten werden.

Die Hydrazinverbindung des Acetonaphtols ist leicht zersetzlich und bildet Blättchen, die sich beim Aufbewahren schnell braun färben. Schmp. ca. 165°. Das schon von O. N. Witt erwähnte Oxim, Schmp. 168—169°, besitzt die erwartete Zusammensetzung  $C_{10}H_8(OH)C(NO)CH_3$ .

Analyse: Ber. Procente: C 71.14, N 6.96.

Gef. » » 70.91, » 7.32.

Beim Erhitzen mit Anilin auf 200° (mit oder ohne Zinkchlorid) resultirt eine bei 118° schmelzende, in Wasser und Petroläther schwer, in den üblichen Lösungsmitteln leicht lösliche Verbindung, die durch Kochen mit verdünnten Säuren in die Componenten gespalten wird, vermuthlich  $C_{10}H_8(OH)C(NC_6H_5)CH_3$  (gef. N 5.31 pCt., ber. 3.36 pCt.).

Auch hier zeigt sich der schützende Einfluss der benachbarten  $\text{COCH}_3$ -Gruppe.  $\alpha$ -Naphthol geht unter denselben Versuchsbedingungen zum grossen Theil in  $\alpha$ -Naphtylamin über.

Die Combinationen des Acetonaphthols mit Diazoverbindungen verlaufen glatt und normal und führen zu säureunechten Azofarbstoffen.

2-Aceto-1-naphthol-4-sulfosäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})(\text{COCH}_3)(\text{SO}_3\text{H})$ .

Concentrirte Schwefelsäure führt Acetonaphthol schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade in obige Verbindung über, bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur entstehen höhere Sulfosäuren, die nicht näher untersucht wurden.

1 Th. Acetonaphthol wurden mit 3 Th. concentrirter Schwefelsäure bis zur völligen Wasserlöslichkeit erwärmt. Die entstandene Sulfosäure löst sich leicht in reinem Wasser, schwer in mässig concentrirter Schwefelsäure und kann durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zur wässrigen Lösung in feinen weissen Nadeln abgeschieden werden, die an der Luft nicht zerfliessen und in Alkohol und Aether löslich sind. Auf Zusatz von Kochsalzlösung fällt ein in überschüssigem Chlornatrium schwer lösliches Natriumsalz. Beim Kochen mit Baryumcarbonat wurde ein ziemlich schwer lösliches, in feinen weissen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz erhalten, dem die Formel  $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OHCOCH}_3\text{SO}_3]_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$  zuzukommen scheint. Dasselbe verliert bei  $120^\circ$   $3\text{H}_2\text{O}$  und zersetzt sich bei höherer Temperatur ( $150^\circ$ ).

Analyse: Ber. Procente:  $3\text{H}_2\text{O}$  7.13, Ba 18.10.  
Gef. » » 7.15, 7.27, 7.02, » 18.02, 18.05, 18.11.

Die Stellung der Sulfogruppe in 4 ergibt sich aus der Unfähigkeit der Verbindung, mit Diazoverbindungen zu combiniren, wie aus der leichten Ueberführbarkeit in 2-Aceto-4-nitronaphthol beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure.

2-Aceto-4-nitronaphthol,  $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})(\text{COCH}_3)(\text{NO}_2)$ .

Die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Acetonaphthol ist eine sehr energische und muss durch Verdünnungsmittel und Vermeidung höherer Temperatur gemässigt werden.

Eine Lösung der Verbindung in Eisessig wurde bei  $30-40^\circ$  allmählich mit der berechneten Menge rauchender Salpetersäure in Eisessig versetzt. Beim Erkalten krystallisiren gelbe Nadeln der Nitroverbindung, die sich schwer in Alkohol, leicht in Benzol und heissem Eisessig lösen und bei  $157^\circ$  schmelzen. Dieselbe Verbindung erhält man durch Erwärmen einer verdünnten Lösung von Acetonaphtholsulfosäure mit der berechneten Menge verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_5OHCOCH_3NO_2$ .

Procente: N 6.06.

Gef. » » 6.12.

Sie liefert ein leicht lösliches Natriumsalz, das in gelben gekrümmten Nadeln krystallisirt, ein etwas schwerer lösliches Kaliumsalz (sternförmig gruppirte Nadeln) und mit Phenylhydrazin in Eisessig erwärmt, ein schön rothgefärbtes Hydrazon vom Schmp.  $221^{\circ}$ .

2-Aceto-4-amidonaphtol,  $C_{10}H_5(OH)(COCH_3)(NH_2)$ .

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt durch Reduction von Nitroacetonaphtol, bequemer von Benzolsulfosäure-azo-acetonaphtol mit Zinnchlorür. Ihr salzsaures Salz ist in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich und kann dadurch leicht von Zinn resp. Sulfanilsäure getrennt werden. Es bildet weisse Nadeln, die durch viel Wasser unter Gelbfärbung partiell dissociirt werden. Das schwer lösliche Platinchloriddoppelsalz besitzt die Zusammensetzung



Analyse: Ber. Procente: Pt 24.00.

Gef. » » 24.07, 24.02.

Das schwefelsaure Salz bildet feine, schwer lösliche, gelbliche Nadelchen.

Die freie Base fällt aus salzsaurer Lösung auf Zusatz von kohlensaurem Natron als rothbrauner, in Wasser schwer, in Natronlauge und den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslicher Niederschlag und krystallisirt aus Benzol in glänzenden Nadelchen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_5 \cdot OH \cdot COCH_3 \cdot NH_2$ .

Procente: N 6.96.

Gef. » » 6.89.

Gelindes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid liefert eine Acetylverbindung. Farblose, in Essigsäure ziemlich schwer lösliche Nadeln vom Schmp.  $107^{\circ}$ .

#### Acetonaphtochinonchlorimid.

Wie 1.4-Amidonaphtol liefert auch Amidoacetonaphtol in verdünnter salzsaurer Lösung mit Chlorkalklösung versetzt, einen gelben Niederschlag eines Chlorchinonimids, das nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen auf Thon aus wenig Benzol unter Zusatz von Petroleumäther in leicht zersetzlichen, sternförmig gruppirten, gelbbraunen Nadeln krystallisirt erhalten werden kann. Schwierig löslich in Aether und Ligroin. Schmp.  $137^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_5O \cdot NCl \cdot COCH_3$ .

Procente: Cl 15.19.

Gef. » » 14.85.

Aceto- $\alpha$ -naphthochinon.

Die Verbindung, welche wegen der Anwesenheit von 3 Keto-  
gruppen ein gewisses Interesse beansprucht, ist leider so leicht zer-  
setzlich und schwer in reinem Zustand zu erhalten, dass wir uns auf  
die Feststellung ihrer Eigenschaften beschränkt haben. Versetzt man  
eine sehr verdünnte salzsaure Lösung von Amidoacetonaphthol in der  
Kälte mit Eisenchlorid, bis ein weiterer Zusatz keine Dunkelfärbung  
mehr hervorruft, so trübt sich die Flüssigkeit nach ganz kurzer Zeit, wird  
hell bräunlichgelb und scheidet haarfeine, voluminöse, hellgelbe Nadeln  
des in Wasser schwer löslichen Chinons ab. Dasselbe verharzt  
äusserst leicht unter Braunfärbung bei dem Versuch, es aus den ge-  
bräuchlichen Solventien, in denen es leicht löslich ist, umzukristalli-  
sieren. Nur aus leicht siedendem Petroleumäther konnten beim Ver-  
dunsten gut ausgebildete honiggelbe Tafeln des reinen Chinons er-  
halten werden, die bei 78° unter Zersetzung schmolzen und bei der  
Verbrennung die der Formel  $C_{12}H_8O_3$  entsprechenden Zahlen lieferten.

Analyse: Ber. Procente: C 72.20, H 4.00.

Gef. » » 72.20, 71.94, » 4.25, 4.44.

Das Chinon löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte  
mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Violet und Roth  
umschlägt. Die sich abscheidenden rothen Flocken sind nicht unver-  
ändertes Chinon. Mit Natriumbisulfit erhält man eine in feinen weissen  
Nadeln krystallisirende Verbindung.

## Ueber 1.3-Naphtalinderivate.

(gemeinsam mit Herrn Katz bearbeitet.)

Für Ortsbestimmungen in der Naphtalinreihe leisten gegenwärtig  
die isomeren Naphtylendiamine, in welche sich eine grosse Zahl von  
Substitutionsproducten in bequemer Weise überführen lassen, dieselben  
Dienste, wie die bisher dazu benutzten Dichlornaphtaline. Nachdem  
nun vor Kurzem die noch fehlenden 2.5-, 2.8- und 2.3-Diamido-  
naphtaline dargestellt und beschrieben waren, schienen für die  
theoretisch möglichen Verbindungen dieser Zusammensetzung aus-  
reichende Angaben vorzuliegen. Einer Ergänzung bedurften nur die  
Daten über das 1.3-Naphtylendiamin, das nur durch eine Farben-  
reaction und Darstellung einer Acetylverbindung charakterisirt  
war<sup>1)</sup>, über das aber eine ausführliche Beschreibung nicht vorlag.  
Die Nothwendigkeit einer solchen ergab sich sofort bei einer Wieder-  
holung der beschriebenen Versuche. Die vorliegenden Angaben  
sind nicht nur ungenügend, sondern auch incorrect und es gelang uns  
auch die wahrscheinliche Ursache dafür aufzufinden.

Durch Kochen der Diazoverbindung des 1.2.4-Dinitro- $\alpha$ -naphtyl-  
amins mit Alkohol erhielten C. Liebermann und Hammerschlag<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> C. Urban, diese Berichte 20, 973.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 184, 272.

1.3-Dinitronaphtalin, jedoch nur in sehr kleiner Ausbeute, da leicht Verharzung eintritt. Der Grund hierfür ist folgender: Löst man Dinitronaphtylamin in ca. 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure und leitet in den nach Zusatz von wenig Wasser entstehenden dicken Brei in der Kälte salpetrige Säure ein, so entsteht eine klare dunkelbraune Lösung der Diazoverbindung, welche sofort in 5–6 Vol. Sprit gegossen und aufgeköcht eine leidliche Ausbeute an Dinitronaphtalin mit den von Liebermann und Hammerschlag angegebenen Eigenschaften liefert. Lässt man dagegen die Diazolösung nach Zusatz von Alkohol oder Eiswasser auch nur kurze Zeit stehen, so bildet sich ein Körper, der in Wasser unlöslich, durch Umkrystallisiren aus Aceton in gelben, an der Luft sich allmählich bräunenden Nadeln erhalten werden kann, die sich bei 136° unter Verpuffen zersetzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab 19.5 pCt. N; denselben Stickstoffgehalt besitzt die Verbindung  $C_{10}H_7NO_2N_2O$  und es ist uns wahrscheinlich, dass sich dieselbe aus der normalen Diazoverbindung durch Ersatz einer Nitrogruppe (2) durch Hydroxyl unter Abspaltung von salpetriger Säure und Anhydridbildung gebildet hat und somit als 1.-Diazo-4.2.-Nitronaphtol zu betrachten ist, nachdem vor Kurzem F. Gaess und A. Ammelburg<sup>1)</sup> die analoge spontane Zersetzung des Nitrodiazonaphtalins zu Naphtalindiazoxyd ausführlich beschrieben haben.

Die Bildung dieses Körpers neben Dinitronaphtalin hat offenbar die Resultate der Arbeit von C. Urban beeinflusst, denn die Reduction des reinen Dinitronaphtalins führt zu ganz anderen Ergebnissen.

Ehe wir diese Erklärung fanden, war es uns darum zu thun, unsere Daten für Naphtylendiamin durch eine völlig abweichende Darstellungsmethode zu controliren.

Wir wählten als Ausgangsmaterial die technisch zugängliche sogenannte  $\epsilon$ -Säure, 1.3.8.-Naphtylamindisulfosäure, aus welcher sich durch Einwirkung von Natriumamalgam<sup>2)</sup> oder durch Kochen mit 75 pCt. Schwefelsäure<sup>3)</sup> die  $\alpha$ -Sulfogruppe (8) leicht eliminiren lässt. Die entstehende

#### 1.3-Naphtylaminsulfosäure

bildet glänzende, in Wasser schwer lösliche Nadelchen. Ihr in Wasser leicht lösliches Natronsalz wird durch Kochsalz abgeschieden. Das etwas schwerer lösliche Baryumsalz scheidet sich beim Abkühlen der heiss gesättigten Lösung in flachen glänzenden Nadeln ab, die die Zusammensetzung  $(C_{10}H_7NH_2SO_3)_2Ba + H_2O$  besitzen.

Analyse: Ber. Procente: Ba 22.7, H<sub>2</sub>O 3.3.  
Gef. » » 22.5, » 3.0.

<sup>1)</sup> Diese Berichte, 27, 2211.

<sup>2)</sup> P. Friedländer und Ph. Lucht, diese Berichte 26, 3028.

<sup>3)</sup> D. R.-P. 64979, Kalle & Co.

Salpetrige Säure liefert eine schwer lösliche Diazoverbindung, die beim Kochen mit 10 pCt. Schwefelsäure in 1,3-Naphtolsulfosäure übergeht. Die nähere Untersuchung dieser Säure, die sich übrigens auch aus Amidonaphtolsulfosäure G. gewinnen lässt, hat sich Armstrong vorbehalten. Wir bemerken deshalb hier nur, dass ihre Reinigung am bequemsten durch ihr in Chlorzinklösung schwer lösliches Zinksalz erfolgt.

### 1,3-Amidonaphtol.

Der Austausch der Sulfogruppe durch Hydroxyl beim Schmelzen mit Aetzkalkalien erfolgt ziemlich schwierig. Man wendet zweckmässig 4—5 Theile Aetzkali an und schmilzt unter Umrühren bei 250—260° bis die anfangs dickflüssige Masse unter Braunfärbung dünnflüssig wird und das gebildete Amidonaphtol (als Kalisalz) sich ölig an der Oberfläche abscheidet. Zu langes Erhitzen unter Luftzutritt bedingt Verluste durch Oxydation. Die Schmelze wird im Wasser gelöst, unter Kühlung schwach mit Salzsäure angesäuert und die hellgelbe von schwarzem Harz befreite Lösung kalt mit doppelt kohlensaurem Natron versetzt. Amidonaphtol scheidet sich hierbei in hellgelben krystallinischen Flocken aus, die für die weitere Verarbeitung meist rein genug sind. Zur völligen Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol oder heissem Xylol.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_9NH_2OH$ .

Procente: N 8,8.

Gef. » » 8,6.

Feine Nadeln, löslich in Alkohol und heissem Xylol, in Säuren und Aetzkalkalien, kaum in Ammoniak, Wasser, Benzol, Chloroform; beginnt sich bei 185° unter Schwarzfärbung zu zersetzen. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft ziemlich schnell braun. Das salzsaure und schwefelsaure Salz bilden kleine, leicht lösliche Nadelchen, die durch überschüssige Säure abgeschieden werden. Ihre wässrigen Lösungen werden durch Eisenchlorid in der Kälte schwach braunviolett, beim Erwärmen braun gefärbt. Charakteristisch für die Verbindung, im Gegensatz zu den heteronuclealen Amidonaphtolen, ist die Leichtigkeit, mit welcher daraus die Amidogruppe als Ammoniak abgespalten wird. Es genügt hierzu schon längeres Kochen der schwach angesäuerten Lösung, doch gelingt es nur schwer wegen gleichzeitiger Harzbildung, das zweifellos hierbei entstehende 1,3-Dioxydnaphthalin zu isolieren.

Völlig abweichend in der Nuance sind ferner die Azoderivate des 1,3-Amidonaphtols von denen der bekannten Amidonaphtole. Diazoverbindungen vereinigen sich damit leicht und glatt sowohl in schwach saurer wie in alkalischer Lösung und geben hierbei (ebenfalls abweichend) identische Azofarbstoffe, die durch ihren stark gelben Ton ausgezeichnet sind. Die Combination mit Diazobenzolsulfosäure

ist in Säuren schwer löslich, giebt ein leicht lösliches, in seiden-glänzenden Nadelchen krystallisirendes Natron- und Ammoniaksalz und färbt Wolle ziemlich säureecht orange-gelb an.

Die Diazoverbindung des 1.3-Amidonaphtols ist äusserst unbeständig. Die auf Zusatz von Nitrit anfänglich hellgelbe Lösung färbt sich schnell dunkelbraunviolett und scheidet nach ganz kurzer Zeit dunkle metallisch glänzende Häute ab.

Die Monoacetylverbindung,  $C_{10}H_6NH \cdot COCH_3 \cdot OH$ , krystallisirt aus Essigsäure in farblosen Nadeln vom Schmp.  $179^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: C 71.6, H 5.4

Gef. » » 71.34, » 5.31.

### 1.3-Naphtylendiamin.

Wir erhielten dasselbe durch 3stündiges Erhitzen des Amidonaphtols mit concentrirtem wässrigen Ammoniak auf  $150^\circ$ , Extrahiren des Rohrinhalts mit Aether, Durchschütteln mit etwas Natronlauge und Umkrystallisiren des Verdampfungsrückstandes aus Wasser oder Alkohol in weissen Blättchen, die sich an der Luft etwas violett färben und bei  $96^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(NH_2)_2$ .

Procente: N 17.7.

Gef. » » 17.4.

Sulfat und salzsaures Salz werden aus ihrer Lösung durch überschüssige Säure in (in Wasser leicht löslichen) Nadelchen ausgefällt. Eisenchlorid färbt die Lösung dunkelbraun. Diazoverbindungen liefern Azofarbstoffe, die auch hier durch eine stark gelbstichige Nuance ausgezeichnet sind und denen des *m*-Phenylendiamins fast gleichkommen. Das Chrysoïdin der Naphtalinreihe aus Diazobenzol und 1.3-Naphtylendiamin färbt tannirte Baumwolle gelbbraun an und giebt mit Salzsäure ein in metallisch dunkelblau schillernden Nadelchen krystallisirendes Salz.

Diacetylnaphtylendiamin ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und krystallisirt aus Essigsäure in feinen weissen Nadeln vom Schmp.  $263^\circ$ . (C. Urban giebt  $154-156^\circ$  an.)

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

Procente: C 69.4, H 5.8.

Gef. » » 70.0, » 6.2.

Eine mit obigem Naphtylendiamin in jeder Beziehung identische Verbindung resultirte nun auch bei der Reduction des Dinitronaphtalins von C. Liebermann und Hammerschlag mit Zinn und Salzsäure. Die Beobachtungen von C. Urban sind demnach zu corrigiren, nachdem die Uebereinstimmung in den Eigenschaften der auf zwei ganz verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindung die Richtigkeit unserer Angaben ausser Zweifel gestellt hat.

## 401. E. Bruns: Ueber Darstellung der drei Nitraniline.

[Mittheilung aus dem obem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

Die Nitrierung des Anilins liefert bekanntlich je nach den Versuchsbedingungen sehr verschiedene Resultate. Bei Anwendung wässriger Salpetersäure entsteht vorwiegend *m*-Nitranilin, beim Nitriren in concentrirter Schwefelsäure bildet sich ein Gemenge der drei Nitraniline<sup>1)</sup>, aus Acetanilid<sup>1)</sup> und Benzylidenanilin<sup>2)</sup> fast ausschliesslich die Paraverbindung, Benzanilid<sup>1)</sup> mit rauchender Salpetersäure nitriert giebt *o*- und *p*- neben wenig *m*-Verbindung.

Zur Trennung der isomeren Nitraniline benutzt Hübner die Flüchtigkeit der *o*- und *m*-Verbindung mit Wasserdampf (*p*-Nitranilin bleibt zurück), doch hat man bisher, soweit mir bekannt, von diesem Verfahren kaum praktischen Gebrauch gemacht und benutzt zur Darstellung der einzelnen isomeren Nitraniline stets specielle Methoden, so für *o*-Nitranilin die Nitrierung der Acetsulfanilsäure, für *m*-Nitranilin die partielle Reduction des Dinitrobenzols.

Wie mir Prof. Friedlaender mittheilte, lässt sich die verschiedene Basicität der 3 Nitraniline zu einer scharfen Trennung derselben benutzen, so dass man, wenn es sich um Darstellung der drei Verbindungen neben einander handelt, zweckmässig in folgender Weise verfahren kann.

Anilin wird in der 6—8fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit der berechneten Menge Salpetersäure, die mit dem gleichen Volum Schwefelsäure versetzt ist, nitriert. Hauptbedingung für den glatten Verlauf der Nitrierung ist niedrige Temperatur und gutes Röhren. Man führt deshalb die Operation am besten in einem Eisen- oder Nickeltiegel aus (der hierbei nicht leidet), kühlt durch eine Kältemischung und verwendet ein Gattermann'sches Flügelrührwerk aus Glas oder Nickel (Desaga), das vor dem Witt'schen den Vorzug viel grösserer Wirksamkeit und geringerer Kostspieligkeit besitzt. Steigt die Temperatur während des Nitrirens auch nur vorübergehend über 0°, so färbt sich die Lösung braun unter Harzbildung.

Nach beendeter Nitrierung wird auf Eis gegossen und mit Eiswasser versetzt, so lange noch ein Niederschlag von *o*-Nitranilin entsteht, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt zeigt. Das Filtrat vom *o*-Nitranilin wird hierauf mit gepulverter Soda neutralisirt, wobei sich, wenn die

<sup>1)</sup> Hübner, Ann. d. Chem. 208, 291. Noelting und Collin, diese Berichte 17, 262.

<sup>2)</sup> Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., D. R.-P. 72173.

Nitrirungstemperatur zu hoch gestiegen war, zunächst etwas braunes Harz abscheidet, von dem man abfiltrirt. Es fällt dann bei weiterem Neutralisiren zuerst ein gelbbrauner, aus reinem *p*-Nitranilin bestehender Niederschlag aus, während sich *m*-Nitranilin erst zum Schluss als rein gelber Niederschlag abscheidet. Der Farbumschlag von Braun zu Gelb ist so scharf, dass er bei vorsichtigem Neutralisiren garnicht übersehen werden kann. Beide Nitraniline sind nach einmaligem Umkrystallisiren rein und zeigen den Schmelzpunkt 147° resp. 110°.

Arbeitet man nach obigen Angaben, so bildet sich *o*-Nitranilin nur zu etwa 10–15 pCt. Die Gewinnung desselben ist daher nur bei Verarbeitung grösserer Quantitäten lohnend. *m*- und *p*-Nitranilin entstehen in annähernd gleicher Menge; ich erhielt von den reinen Verbindungen in ziemlich gleichmässiger Ausbeute je 45–50 pCt. des angewandten Anilins.

Wie ich mich überzeugte, ist die Trennung aromatischer Nitrobasen auf Grund ihrer verschiedenen Basicität durch fractionirte Neutralisation ihrer sauren Lösung noch in vielen anderen Fällen ausführbar, so bei Nitrotoluidinen und -xyloidinen, bei *p*- und *m*-Nitrodimethylanilin u. a. m.

#### 402. O. Wallach:

##### Ueber Isomeren innerhalb der Terpenreihe.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Göttingen].

(Eingegangen am 29. Juli.)

An anderer Stelle<sup>1)</sup> habe ich die Beobachtung mitgetheilt, dass die beiden Ketone,  $C_{10}H_{16}O$ , das Hydrocarvon und das Thujon bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in zwei isomere Verbindungen, das Carvenon und das Isothujon, übergehen, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften ungemein ähneln und in jeder Hinsicht das chemische Verhalten von Ketonen mit einer Aethylenbindung aufweisen, während der für ihre Molekularrefraction gefundene Werth auf einen Alkohol mit zwei Aethylenbindungen stimmt.

Diese beiden so ähnlichen Verbindungen gingen bei der Reduction beide in gesättigte Alkohole,  $C_{10}H_{20}O$ , von Terpeneol-artigem Geruch über und aus diesen liessen sich die isomeren Menthone,  $C_{10}H_{18}O$ , leicht herstellen.

Diese gesättigten Ketone zeigten wieder eine normale Molekularrefraction. Während die isomeren Ausgangsverbindungen, das Car-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 102, 107, 133.

venon und Isothujon, sich aber in den physikalischen Eigenschaften nicht unterscheiden, zeigten die beiden Menthone und die entsprechenden Alkohole ganz wesentliche Unterschiede, sowohl hinsichtlich des Siedepunktes als auch des spec. Gewichtes. Diese Thatsachen waren so auffallend, dass ich eine nochmalige Wiederholung der Versuche für geboten hielt und in Aussicht stellte. Die Untersuchung ist nun mit aller Sorgfalt nochmals durchgeführt und hat, wie ich gleich vorausschicken will, zu genau denselben Resultaten geführt, wie die frühere Versuchsreihe. Es sind aber, um die Versuchsbedingungen zu ändern, die Methoden für die Reinigung der in Frage kommenden Verbindungen etwas variiert worden und auf diesen Punkt möchte ich gleich näher eingehen.

Die schönen Arbeiten von Thiele<sup>1)</sup> über das Semicarbazon haben uns mit einer neuen Methode zur Abscheidung von Ketonen (und Aldehyden) vertraut gemacht, welche von v. Baeyer bekanntlich auch bereits mit bestem Erfolge für Abscheidung einiger Ketone der Terpenreihe benutzt und empfohlen worden ist<sup>2)</sup>.

Während ich früher immer wesentlich die Oxime oder Natriumsulfitverbindungen zwecks Reinigung der Terpenone<sup>3)</sup> benutzte, bin ich nun diesmal auch von den Semicarbazonen ausgegangen.

Ich fand dabei vollkommen bestätigt, dass die Semicarbazone wegen ihrer Schwerlöslichkeit für die Abscheidung von Terpenonen sich ganz vortrefflich eignen. Die Identificirung der verschiedenen Semicarbazone gestaltete sich aber nicht immer so einfach. Abgesehen davon, dass die Schmelzpunkte für die verschiedenen Verbindungen vielfach sehr nahe zusammenliegen, war gerade in den mir wichtigen Fällen ein constanter Schmelzpunkt manchmal nicht zu erreichen. Der Grund dafür war unschwer zu finden. Die Semicarbazone mancher Verbindungen treten nämlich gern in ganz verschiedenen Modificationen auf, welche sich nicht nur durch den Schmelzpunkt, sondern auch durch die verschiedene Leichtigkeit, mit der sie hydrolytische Spaltung erleiden, unterscheiden. Ich will, um die Orientirung zu erleichtern, vorläufig in allen Fällen die höher schmelzende Modification als die  $\alpha$ -, die niedriger schmelzende als die  $\beta$ -Modification bezeichnen.

Die Thatsache des Auftretens von Isomeren der Semicarbazone von Terpenonen kann bis zu gewissem Grade in Parallele gestellt werden mit den von mir schon wiederholt beobachteten Isomererscheinungen der Terpenonoxime<sup>4)</sup>, welche letztere auch mit verschiedener Leichtigkeit hydrolytische Spaltung zu erleiden pflegen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 283, 1.

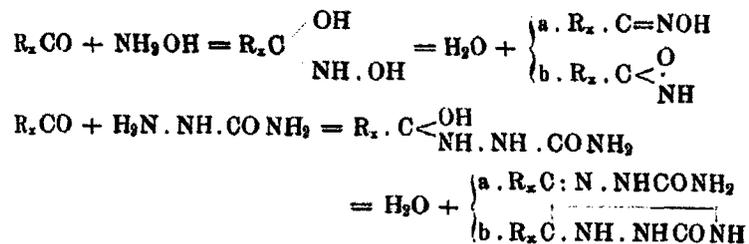
<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1918.

<sup>3)</sup> Ich verstehe unter Terpenonen ganz allgemein Ketone der Terpenreihe.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 277, 125, 135, 159; 279, 381.

Die Ursache für die Isomerien bei den Semicarbazonen kann chemischer oder physikalischer Art sein. Die Möglichkeit der chemischen Isomerie leuchtet bei folgender Betrachtung ein.

Oxime sowohl wie Semicarbazone der Ketone (und Aldehyde) kommen wohl unzweifelhaft so zu stande, dass sich die betreffenden Bestandtheile zuerst zu dem Molekül  $R_xCO$  addiren und dass sich dann Wasser abspaltet. Die Wasserabspaltung kann aber in doppeltem Sinne erfolgen, wie die folgenden Formelbilder verdeutlichen:



Die Modificationen a und b werden sich gegen verdünnte Säuren gleich verhalten können, denn unter Aufnahme von 1 Mol.  $H_2O$  können beide in dieselbe Ausgangsform zurückgehen. Bei der Form b des Semicarbazons könnte die Aufspaltung aber vielleicht etwas schwerer erfolgen, wie bei der Form a.

Gegen die Annahme einer solchen chemischen und für das Vorhandensein einer bloss physikalischen Isomerie scheint mir der Umstand zu sprechen, dass isomere Formen der Semicarbazone nur in bestimmten Fällen sich bilden. Benzaldehyd z. B. giebt ein scheinbar ganz einheitliches Semicarbazon vom Schmp. 214<sup>01)</sup>. Citral dagegen liefert nach Versuchen, die Hr. Naschold auf meine Veranlassung gelegentlich einer ganz anderen Arbeit ausgeführt hat, zwei durch ihre Löslichkeitsverhältnisse sich wenig unterscheidende und daher schlecht zu trennende isomere Semicarbazone, von welchen das eine in Nadelchen krystallisirt, die nicht ganz scharf bei 150<sup>0</sup> schmelzen, während das andere in Form bei etwa 160<sup>0</sup> schmelzender Schüppchen auftritt und zwar erhält man beide Modificationen, sei es, dass man von Citral aus Geraniol oder vom natürlich vorkommenden Citral ausgeht.

Unter den Fettketonen wurden bis jetzt verschiedene Formen des Semicarbazons vom Methylhexylketon beobachtet. Von verschiedenen Semicarbazonen der Terpenone wird gleich die Rede sein.

Eine Deutung dieser interessanten Fälle von — wie ich glaube, physikalischer — Isomerie lässt sich auf Grund der neueren Anschauungen ja unschwer geben. Doch bedarf es noch der systematischen Fortführung der Versuche, ehe entschieden werden kann, ob

<sup>1)</sup> Thile, Ann. d. Chem. 283, 18.

hier eine Analogie mit den sogen. »syn«- und »anti«-Configurationen vorliegt.

Ich lasse nun die Resultate meiner Versuche folgen.

#### Isothujon.

Das nach den früheren Angaben bereitete Isothujon<sup>1)</sup> giebt, mit Semicarbazon-Lösung behandelt, ein unglatt von etwa 184—192° schmelzendes Product. Dasselbe enthält zwei Verbindungen.

$\alpha$ -Semicarbazon, welches bei 208—209° unter Zersetzung schmilzt und  $\beta$ -Semicarbazon vom glatten Schmp. 184—185°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}N.NHCONH_2$ .

Procente: C 63.10, H 9.11.

Gef.  $\alpha$ -Verbindung » » 62.84, » 9.22.

»  $\beta$ - » » » 62.90, » 9.26.

Beide Verbindungen wurden getrennt mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Es entstand Isothujon vom ganz constanten Siedepunkt 231—232°.

$d = 0.927$ ;  $n_D = 1.48217$  bei 20°.

Ber. für  $C_{10}H_{16}O$ : M 45.82; für  $C_{10}H_{16}(OH)_2$ : M 46.76.

Gef.: » 46.76.

Aus beiden Präparaten, dem aus  $\alpha$ - und dem aus  $\beta$ -Semicarbazon gewonnenen, wurde das Oxim dargestellt und übereinstimmend der Schmelzpunkt 119° gefunden<sup>2)</sup>.

#### Thujamenthon.

Isothujon wurde unter den früher angegebenen Bedingungen<sup>3)</sup> zu Thujamenthol,  $C_{10}H_{16}O$  reducirt. Das erhaltene Präparat siedete zwischen 211—213°.  $d = 0.895$ ,  $n_D = 1.46345$  bei 22°. Die Eigenschaften decken sich also mit den früher gefundenen.

Das durch Oxydation des Thujamentols gewonnene Thujamenthon wurde zunächst in das Semicarbazon verwandelt. Die Hauptmenge der früher schon analysirten<sup>4)</sup> Substanz schmolz nach wiederholtem Umkrystallisiren glatt bei 179°. Die aus den Mutterlaugen gewonnenen Antheile schmolzen etwas niedriger und der Schmelzpunkt ging auch bei wiederholtem Umkrystallisiren nicht über 176° herauf. Da es möglich ist, dass diese geringe Abweichung der Schmelzpunkte durch kleine Beimengungen schwer zu entfernender Fremdstoffe bedingt wurde, habe ich vorläufig die etwas niedriger schmelzenden, in geringerer Menge auftretenden Producte nicht berücksichtigt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 101. Für die Darstellung grösserer Mengen der Ketone der Thujonreihe bin ich Hrn. Dr. Günther zu Dank verbunden.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 286, 103.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 286, 104.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 286, 105.

Das bei 179° schmelzende Semicarbazon wurde durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Dabei machte sich die verhältnismässige Beständigkeit desselben sehr bemerklich. Die Verbindung wird durch verdünnte Schwefelsäure viel schwerer gelöst und in Folge dessen auch angegriffen als es bei analogen Substanzen beobachtet wurde.

Das regenerirte Thujamenton siedete ganz constant zwischen 208–209°, es zeigte  $d = 0.891$  und  $n_D = 1.44708$  bei 20° daraus  $M = 46.19$ .

Gegen Kaliumpermanganat erwies sich das Thujamenton in der Kälte als ganz beständig. Optisch war es völlig inactiv. Mit Hydroxylamin umgesetzt, verwandelt es sich glatt in Thujamenthonoxim,  $C_{10}H_{18}NOH$ . Dieses erhält man aus verdünntem Methylalkohol in sehr grossen, schön ausgebildeten, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 95–96°.

Bei der Behandlung mit Chlorphosphor unter den früher angegebenen Bedingungen<sup>1)</sup> wird das Oxim isomerisirt.

Man erhält ein neues Oxim, das in Wasser viel löslicher ist als das Ausgangsmaterial und aus heissem Wasser in langen dünnen Nadeln, die erst bei 113–114° schmelzen, krystallisirt erhalten werden kann. Während aber das in entsprechender Weise gewonnene Isomenthonoxim eine beständige Substanz ist, zeigt das bei 113° schmelzende Thujamenthonoxim einen sehr labilen Gleichgewichtszustand. Schon beim längeren Stehen mit Wasser verschwinden die nadelförmigen Krystalle, um den prismatischen des bei 95° schmelzenden Oxims Platz zu machen.

#### Carvotanacetone.

Um jeden Zweifel darüber auszuschliessen, dass das Thujon durch verdünnte Säuren anders verändert wird als durch erhöhte Temperatur, habe ich noch einmal nach Semmler<sup>2)</sup> Carvotanacetone aus Thujon bereitet und die Verbindung durch das bei 177–178° glatt schmelzende Semicarbazon gereinigt.

Das Carvotanacetone siedet bei 228–229°,  $d = 0.932$  bei 21°,  $n_D = 1.47926$ ,  $M = 46.27$ . Der Geruch der Verbindung weicht von dem des Isothujons merklich ab. Den Schmelzpunkt für das aus dem reinen Keton sich sehr leicht bildende, sofort erstarrende Oxim, fand ich, in Uebereinstimmung mit Semmler, bei 92–93°. Eine Verwechslung mit dem bei 119–120° schmelzenden Isothujonoxim ist also völlig ausgeschlossen. Beide Oxime sind übrigens inactiv.

Wenn man den schon von Semmler durch Reduction von Carvotanacetone erhaltenen Alkohol  $C_{10}H_{20}O$  oxydirt, erhält man ein

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 277, 156.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 895.

Keton, das denselben Siedepunkt zeigt<sup>1)</sup> wie Tetrahydrocarvon und ein leicht erstarrendes, aus Aethylalkohol in Nadeln krystallisirendes bei 104—105° schmelzendes Oxim liefert, welches vom Tetrahydrocarvoxim nicht zu unterscheiden ist<sup>2)</sup>.

Damit ist der Beweis für die schon von Semmler ausgesprochene Vermuthung geführt, dass das Carvotanacetone bei der Reduction in Tetrahydrocarveol übergeht. Zugleich bietet diese Thatsache einen weiteren Beleg dafür, dass Thujon durch erhöhte Temperatur in ganz anderer Weise isomerisirt wird als durch verdünnte Säuren.

#### Bihydrocarvon.

Das nach der neulich angegebenen<sup>3)</sup> einfachen und bequemen Methode aus *d*-Carvon dargestellte Präparat liefert ein Semicarbazone, das ziemlich schwer löslich in Alkohol ist und dessen Schmelzpunkt, ganz entsprechend den Angaben v. Baeyer's, bei 189—191° gefunden wurde. Der Schmelzpunkt ist aber nicht scharf. Schon etwas oberhalb seines Schmelzpunkts beginnt das Semicarbazone sich etwas zu zersetzen. Wenn man dann das Erhitzen unterbricht, krystallisirt bald eine höher schmelzende Substanz aus, die ich noch nicht näher untersucht habe.

#### Carvenone.

Das für die Versuche benutzte Carvenone wurde einerseits durch Zersetzung des Oxydationsprodukts  $C_{10}H_{20}O_3$  aus Terpeneol, andererseits durch Umlagerung von Bihydrocarvon mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen<sup>4)</sup>. Beide Präparate verhielten sich absolut gleich. v. Baeyer giebt den Schmelzpunkt des Semicarbazons aus Carvenone (Carveol) zu 202—205° an<sup>5)</sup>. Er hat danach nur die  $\alpha$ -Verbindung unter Händen gehabt.

Das Semicarbazone des Carvenone besteht in mehreren Modificationen von sehr verschiedener Löslichkeit, die sich durch wiederholtes Krystallisiren aus Methylalkohol ziemlich gut trennen lassen.

Für die in reinem Zustand in Methylalkohol sehr schwer lösliche, in kleinen Blättchen krystallisirende  $\alpha$ -Modification fand ich den Schmelzpunkt 200—201°. Diese Modification lässt sich leicht ganz rein gewinnen. Viel schwerer gelingt das für die leicht lösliche

<sup>1)</sup> Allerdings wurde auch eine kleine Menge einer etwas niedriger siedenden Substanz beobachtet.

<sup>2)</sup> Früher (Ann. d. Chem. 286, 107) hatte ich versucht das Hydrirungsproduct des Carvotanacetons durch das Semicarbazone zu identificiren, war aber zu unbefriedigenden Resultaten gekommen. (Man vergl. das unter »Tetrahydrocarvon« Mitgetheilte.)

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 279, 377.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 286, 130.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 27, 1923 und 28, 1592.

$\beta$ -Form, die übrigens unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen in überwiegender Menge auftrat<sup>1)</sup>.

Die rohe  $\beta$ -Verbindung schmilzt nicht glatt, etwa zwischen 147—154°. Bei geduldigem Umkrystallisiren erhält man sie in dicken, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 153—154°. Einige Mal habe ich aber das Auftreten anders gestalteter, mehr gestreckter Krystalle beobachtet, welche bei 163—165° schmolzen. Anfangs glaubte ich natürlich ein Gemisch von Derivaten verschiedener Ketone unter den Händen zu haben und vermuthete, dass Carvenon keine einheitliche Verbindung sei. Das liess sich aber durch folgenden Versuch widerlegen. Aus der ganz einheitlichen, hochschmelzenden  $\alpha$ -Verbindung wurde Carvenon regenerirt und dies dann wieder in das Semicarbazon zurückverwandelt: dabei traten dann wieder genau dieselben Producte auf, wie bei der Anwendung des Roh-Carvenons.

Die verschiedenen Semicarbazone wurden analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}N.NHCONH_2$ .

Procente: C 63.10, H 9.11.

Gef. für  $\alpha$ -Verbindung » » 62.69, » 9.09.  
» »  $\beta$ - » » 62.94, 63.02, » 9.16, 9.24.

Jetzt wurde aus beiden Modificationen das Keton regenerirt und die Eigenschaften verglichen.

Carvenon aus	Siedepunkt	d	$n_D$	M
$\alpha$ -Semicarbazon . . . .	232—233°	0.928 (19°)	1.48294	46.77
$\beta$ - » . . . .	232—233°	0.927 (20°)	1.48217	46.76

#### Tetrahydrocarvon (Bihydrocarvenon):

Durch Reduction des Carvenons habe ich vor 2 Jahren den vollständig hydrirten Alkohol  $C_{10}H_{20}O$  vom Sdp. 220—221° dargestellt<sup>2)</sup> und aus diesem das isomere Menthon  $C_{10}H_{18}O$ .

Um letzters Verbindung sicher ganz rein zu erhalten, wurde Carvenon unter den loc. cit. angegebenen Bedingungen in alkoholischer Lösung mit Natrium reducirt und nun das erhaltene Reductionsproduct nochmals derselben Operation unterworfen. Dann wurde oxydirt und das gewonnene Oxydationsproduct in Form des Semicarbazons abgeschieden.

Das erhaltene Semicarbazon war garnicht einheitlich. Die schwer löslichen Antheile schmolzen nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 194°, daneben fanden sich etwas über 170° und noch niedriger schmelzende Producte. Da der Verdacht vorlag, es möchte trotz der zweimal durchgeführten Reduction noch unverändertes Carvenon dem höher hydrirten Körper beigemischt gewesen sein, wurde nach Ent-

<sup>1)</sup> Das Auftreten sehr löslicher, gelb gefärbter Körper (wahrscheinlich Hydrazone), ist nicht weiter berücksichtigt.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 277, 130.

fernung der höchst schmelzenden Antheile des Semicarbazons aus diesem das Keton regenerirt, das regenerirte Keton mit Kaliumpermanganatlösung durchgeschüttelt, bis eine Zerstörung ungesättigter Verbindungen angenommen werden konnte. Das Keton wurde dann mit Wasserdampf abgetrieben, getrocknet und destillirt. Der Siedepunkt lag bei 220—221°,  $d = 0.9055$  bei 20°<sup>1)</sup>. Dies Product wurde wieder in das Semicarbazon verwandelt. Die Hauptmenge schmolz nun nach dem ersten Umkrystallisiren bei 168°. Der Schmelzpunkt erhöhte sich aber auf 173°, wenn das Semicarbazon in wenig Chloroform gelöst und die schwer löslichen Antheile durch Zusatz von Petroläther zum Aukrystallisiren gebracht wurden. Die Analyse ergab zufriedenstellende Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{21}N_3O$ .

Procente: C 62.50, H 9.97.

Gef. » » 62.23, 62.11, » 9.99, 10.01.

Um zu erfahren, ob der wenig constante Schmelzpunkt des Semicarbazons nur auf Rechnung von Verunreinigungen zu schreiben sei, wurde aus dem Semicarbazon nochmals das Keton regenerirt und dieses in das Oxim verwandelt. Dasselbe wurde sofort und vollständig fest. Schon einmaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol genügte, um es rein, vom Schmelzpunkt 105°, zu erhalten. Jetzt wurde wieder aus diesem Oxim das Keton regenerirt und abermals in das Semicarbazon umgewandelt. Dasselbe bildete sich schnell und glatt. Nach dem langsamen Umkrystallisiren aus Methylalkohol zeigte es aber kein einheitliches Aussehen. Es liessen sich durchsichtige Krystallplatten vom Schmelzpunkt 174° und wollige Nadeln von wenig niedrigerem Schmelzpunkt gewinnen. Aus den letzten Mutterlaugen wurde eine Substanz erhalten, welche beim Umkrystallisiren aus wenig Methylalkohol, in dem sie sehr löslich ist, meist anfangs ölig herauskam. Beim langsamen Verdunsten einer mit Petroläther versetzten ätherischen Lösung dieser Antheile erhielt man sie aber in seideglänzenden Nadelchen vom Schmelzpunkt 135—140°. Es ist kein Zweifel, dass die Anwesenheit dieser Substanz die Veränderlichkeit des Schmelzpunkts bedingt, welche bei dem als Hauptproduct auftretenden Tetrahydrocarvonsemicarbazon beobachtet wurde.

Ich habe auf die mühsame Reindarstellung des niedrig schmelzenden Semicarbazons einstweilen verzichtet, da es mir wesentlich darauf ankam, das Semicarbazon des Tetrahydrocarvons vom Schmelzpunkt 174° mit dem nur wenig höher schmelzenden des Thujamenthons noch einmal zu vergleichen. Beide sind sicher vollkommen verschieden. Das Semicarbazon des Tetrahydrocarvons ist viel löslicher und wird

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 277, 135.

namentlich auch durch verdünnte Schwefelsäure viel leichter angegriffen als das isomere Präparat aus Thujamenthon. Nach den von mir gemachten Erfahrungen möchte ich aber eine Identificirung des Tetrahydrocarvons bloss durch den Schmelzpunkt seines Semicarbazons nicht unternehmen, zumal wenn die Einheitlichkeit des vorliegenden Ketons nicht ganz sicher wäre.

Ich gebe nunmehr eine Uebersicht über die Schmelzpunkte der Oxime und Semicarbazone der eben besprochenen Verbindungen und lasse dann eine Zusammenstellung der von mir ermittelten physikalischen Constanten von sechs isomeren Camphern und einigen Hydrirungsproducten aus denselben folgen:

	Semicarbazon	Oxim
Isothujon } $\alpha$ . . . . .	208—209°	119—120°
} $\beta$ . . . . .	184—185°	
Carvotanacetone . . . . .	177—178°	92—93°
Carvenon } $\alpha$ . . . . .	200—201°	91°
} $\beta$ . . . . .	153—154°	
Thujamenthon . . . . .	179°	95—96°
Tetrahydrocarvon . . . . .	173—174°	105°
	(und 135—140°?)	

Verbindungen $C_{10}H_{16}O$	Siedepunkt	d	$n_D$	M
Thujon . . . . .	200—201°	0.917	1.4511	44.61
Bihydrocarvon . . . . .	221—222°	0.927	1.4717	45.84
Carvenon . . . . .	232—233°	0.927	1.4822	46.76
Isothujon . . . . .	231—232°	0.927	1.4822	46.76
Carvotanacetone . . . . .	228—229°	0.932	1.4793	46.27
Pulegon . . . . .	221—222°	0.936	1.4846	46.51

Für M berechnen sich folgende Werthe:

Keton $C_{10}H_{16}O$	Alkohol $C_{10}H_{15}(OH)$ <sup>1)</sup>	Keton $C_{10}H_{16}O$ <sup>2)</sup>	Alkohol $C_{10}H_{15}(OH)$ <sup>2)</sup>	Keton $C_{10}H_{16}O$
44.11	45.05	45.82	46.76	46.21

Verbindungen $C_{10}H_{16}O$	Siedepunkt	d	$n_D$	M
Tetrahydrocarvon (Bihydrocarvenon) . . . . .	222—221°	0.904	1.4554	46.25
Thujamenthon . . . . .	208—208°	0.891	1.4471	46.19
Menthon <sup>1)</sup> . . . . .	208°	0.894	1.4496	46.25

<sup>1)</sup> Regenerirt aus dem Semicarbazone (Schmp. 184°).

Ich ziehe nun aus den mitgetheilten Thatsachen einige Folgerungen.

Thujon und Bihydrocarvon weichen in ihren physikalischen Eigenschaften erheblich von einander ab. Ersteres kann man auf Grund dieser als ein gesättigtes Keton  $C_{10}H_{16}O$ , auffassen (s. unten). Letzteres als ein ungesättigtes mit einer Aethylenbindung.

Die isomeren Umwandlungsproducte beider Verbindungen, das Isothujon und das Carvenon stimmen bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften vollkommen überein. Die Molekularrefraction stimmt aber, wie eingangs schon erwähnt wurde, bei beiden nicht auf ein ungesättigtes Keton mit einer Aethylenbindung, sondern genau auf einen Alkohol mit zwei Aethylenbindungen.

Die beiden Präparate, welche zur Untersuchung kamen, besaßen einen so hohen Grad der Reinheit, wie er für flüssige organische Verbindungen überhaupt erreichbar ist. Es liegen hier also keinesfalls irrtümliche Bestimmungen vor, sondern man hat es mit Verbindungen zu thun, deren physikalisches Verhalten dem chemischen Verhalten nicht entspricht.

Man steht demnach vor der Entscheidung, auf welche der sich entgegenstehenden Thatsachen man mehr Gewicht legen soll. Nach der Entdeckung des Carvenons war ich geneigt — weil die damals allein bekannte Bildungsweise (aus Trioxyhydrocymol) diese Interpretation zuließ und weil eben die physikalischen Eigenschaften der Verbindung dazu aufforderten — die Substanz als ein bei chemischen Reactionen sich leicht umlagerndes »Carveol«,  $C_{10}H_{15}OH$  <sup>2</sup> anzusprechen <sup>1)</sup>. Das Isothujon wäre dann analog als zweifach ungesättigtes Thujol aufzufassen. Nachdem ich aber fand, dass Carvenon auch unter dem Einfluss verdünnter Säuren aus einer Muttersubstanz entsteht, welche physikalisch und chemisch sich wie ein Keton verhält, habe ich die Zulässigkeit der ersten Auffassung stark in Zweifel ziehen müssen. Denn man kennt wohl zahlreiche Beispiele dafür, dass ungesättigte Alkohole sich in gesättigte Ketone umlagern, dass aber Ketone sich unter dem Einfluss von Säuren in Alkohole von geringerem Sättigungsgrad sollten verwandeln können, ist eine für den Chemiker zunächst fremdartige Vorstellung. Der etwaige Einwurf, dass in der Umwandlung von Carvon in Carvacrol durch Säuren ein analoger Fall vorliege, wäre schon deshalb nicht zutreffend, weil das Carvacrol eben nicht das chemische Verhalten eines Ketons zeigt, wie die besprochenen Verbindungen es thun, ausserdem hat — chemisch betrachtet — das Carvon einen geringeren Sättigungsgrad als das Carvacrol. Man hat also hier den Uebergang einer ungesättigten Verbindung in eine gesättigtere.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 277, 129.

Ich habe nun auch noch eine andere Verbindung <sup>1)</sup> gefunden, die sich ebenso anormal bezüglich ihrer Refraction verhält, wie Carvenon und Isothujon: Das ist das Pulegon.

Das Pulegon lässt sich aus seinem von mir aufgefundenen, normalen Oxim durch Säuren regenerieren, aber auch aus dem anormalen, von Pleissner dargestellten  $C_{10}H_{16}NOH \cdot H_2O$ . Nach Versuchen, die Hr. Wegener auf meine Veranlassung, schon vor geraumer Zeit angestellt hat, kann man die letztere Verbindung durch Behandlung mit Zink und Essigsäure in Pulegon zurückverwandeln. Nach diesen Methoden erhielt ich zuerst ganz reines Pulegon und bestimmte seine Eigenschaften. Neuerdings habe ich die gewonnenen Werthe mit denen verglichen, welche ein durch Natriumbisulfit hindurch gereinigtes Präparat gab <sup>2)</sup>. Es wurde gefunden für Pulegon aus:

	Siedep.	d	n <sub>D</sub>	M
Oxim . . .	220—224°	0.934	1.4836	46.55
Bisulfit . . .	221—222°	0.936	1.4846	46.51

Die Molekularrefraction für das Pulegon kommt also viel näher der für Carvenon und Isothujon ermittelten, als der für ein Keton mit einer Aethylenbindung berechneten. Soll man das Pulegon nun deshalb unter die Alkohole einreihen?

Schliesslich möchte ich die Aufmerksamkeit noch auf das Thujon lenken. Das chemische Verhalten des Thujon (Tanaceton), ist das eines ungesättigten Ketons. Nach Ermittlung der Molekularrefraction kam Semmler zu dem Schluss, es sei ein gesättigtes Keton. Er fand  $M = 44.54$  <sup>3)</sup>.

Ich fand für Thujon, das durch die Bisulfit-Verbindung gereinigt war und für Thujon aus dem Semicarbazon regenerirt:

	d	n <sub>D</sub>	M
aus Bisulfit <sup>4)</sup> . . . . .	0.9175 (19°)	1.45109	44.61
• Semicarbazon . . . . .	0.916 (20°)	1.4507	44.65

Die Beobachtungen von Semmler und mir stimmen also ausreichend überein. Es berechnet sich aber für ein Keton  $C_{10}H_{16}O$ ,  $M = 44.11$ , für einen Alkohol  $C_{10}H_{16}(OH) = M = 45.05$ . Die gefundenen Werthe liegen demnach auch erheblich höher als sich für ein gesättigtes Keton berechnet, wenn sie in diesem Fall auch unter den für einen ungesättigten Alkohol verlangten, zurückbleiben. Diese Abweichungen ändern natürlich Nichts an der wichtigen Thatsache, dass

<sup>1)</sup> Das von Semmler entdeckte Tanaceton, das auch in die Reihe zu gehören scheint, will ich einstweilen nicht heranziehen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 652.

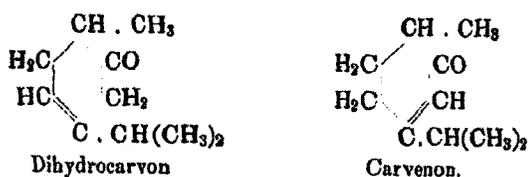
<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 3344.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 286, 102. Durch einen Druckfehler ist dort die aus den angeführten Werthen berechnete Zahl für  $M = 45.20$ , statt  $= 44.61$  angegeben.

die Molekularrefraction des Thujons eine ganz andere ist, wie die des Isothujons und des Carvotanacetons, sie weisen aber andererseits doch darauf hin, dass auch beim Thujon die beobachteten Werthe sich den bisher angenommenen Gesetzmässigkeiten nicht ganz unterordnen.

So wenig angängig es mir scheint, aus der Thatsache, dass Carvenon und Isothujon unerwartete Refractionswerthe zeigen, schon jetzt weitgehende Schlüsse zu ziehen, namentlich solche, welche uns zu unseren bisherigen chemischen Erfahrungen in directen Widerspruch bringen, so ist doch das Eine nicht zu verkennen: Zwei isomere Verbindungen, welche so grosse Abweichungen in ihren physikalischen Eigenschaften zeigen, wie ich es für Dihydrocarvon und Carvenon nachgewiesen habe, werden sich schwerlich nur dadurch unterscheiden, dass ihre Aethylenbindung an verschiedenen, aber correspondirenden Stellen in demselben Kohlenstoffring steht.

Ich glaube daher, dass aus meinen Ermittlungen hervorgeht, dass Dihydrocarvon und Carvenon kaum in den Beziehungen zu einander stehen können, wie v. Baeyer sie in seiner letzten Abhandlung<sup>1)</sup> annimmt, indem er für die Richtigkeit der folgenden Formeln eintritt:



Mir scheint namentlich auch, dass zwei Verbindungen mit so ähnlicher Lage der Aethylenbindung sich bei der Reduction gleich verhalten müssten, was aber bekanntlich nicht zutrifft, da Dihydrocarvon unter denselben Bedingungen nur 2 Wasserstoffatome aufnimmt, unter denen Carvenon 4 Wasserstoffatome addirt.

Ich glaube, dass meine frühere Formulirung<sup>2)</sup> den Thatsachen dann doch noch eher gerecht wird. Wenn man aber berücksichtigt, dass Eykman bei isomeren Allyl- und Propylen-Verbindungen verschiedene Brechung und Dispersion fand, so wird man es für möglich halten können, dass vielleicht auch in den vorliegenden Fällen die beobachteten Unterschiede auf die verschiedenartige Vertheilung der Wasserstoffatome (bezw. der Radicale), an der Aethylenbindung zurückzuführen sind und nicht auf eine Verschiebung von Keton- zu Hydroxyl-Sauerstoff. Ich möchte auf eine Discussion dieser Dinge aber nicht eingehen, bis mir neues experimentelles Material zu Gebote steht und nur noch einen anderen Punkt berühren, der ganz besonderes Interesse verdient.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1591.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 277, 129.

Es ist jetzt über allen Zweifel sicher festgestellt, dass die Verbindungen Bihydrocarvenon (Tetrahydrocarvon) und Thujamenthon, sowie die zugehörigen Alkohole verschieden von einander sind. Um die Tragweite dieser Feststellung zu verstehen, muss man sich ins Gedächtniss rufen, dass die Ausgangsverbindungen, aus denen die beiden isomeren Menthone,  $C_{10}H_{18}O$ , sich ableiten, also das Carvenon und das Isothujon, in ihren physikalischen Eigenschaften ganz zusammenfallen und dass beide Ausgangsmaterialien gemäss meinen früheren Ermittlungen bei der Behandlung mit Eisenchloridlösung in Carvacrol sich überführen lassen <sup>1)</sup>.

Man sollte daher den Schluss für erlaubt halten, dass die Configuration der Kohlenstoffatome in beiden Ketonen (dem Carvenon und Isothujon) dieselbe ist und zwar die, welche im Carvacrol sich findet. Ferner sollte man meinen, dass auch die Sauerstoffatome in beiden Verbindungen dieselbe Stellung einnehmen müssten. Wäre das nicht der Fall, so würden zwischen den Siedepunkten der ungesättigten Ketone bereits ähnliche Unterschiede zu erwarten sein, wie sie z. B. zwischen gewöhnlichem Menthon und Tetrahydrocarvon sich finden.

Unterschieden sich jedoch Carvenon, Carvotanacetone und Isothujon bloss durch die relative Lage ihrer Aethylenbindungen in demselben Kohlenstoffkern, so müssten ihre vollkommen hydrierten Derivate chemisch unzweifelhaft identisch sein, während die Thatsache constatirt ist, dass das Hydriungsproduct  $C_{10}H_{18}O$  aus Carvenon mit dem aus Carvotanacetone zusammenfällt, dass dagegen das Keton  $C_{10}H_{18}O$  aus Isothujon die physikalischen Eigenschaften des Menthons theilt.

Man hat daher die Wahl anzunehmen: Entweder, dass die Ueberführung einer Verbindung in Carvacrol auf so einfachem Wege, wie er s. Z. eingeschlagen worden ist, keinen so sicheren Beweis für die Bindungsstelle des Sauerstoffatoms oder für die gegenseitige Stellung der Kohlenstoffatome im Molekül liefert, wie man bisher glaubte. Oder man muss annehmen, dass die Unterschiede zwischen Bihydrocarvenon und Thujamenthon einerseits und Tetrahydrocarveol und Thujamenthol andererseits nur auf physikalischer Isomerie beruhen.

Die letztere Annahme hat wegen des Bestehens der nicht unerheblichen Siedepunktdifferenz, welche zwischen jenen Verbindungspaaaren besteht, nicht viel für sich. Ich neige mich vielmehr der Ansicht zu, dass man es mit chemischer Isomerie zu thun hat, über deren Ursache aber erst die weitere Forschung Aufschluss geben kann. Die Untersuchung wird dementsprechend fortgesetzt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 108, 134.

## 408. O. Kühling: Ueber die Oxydation des Toluallloxazins II.

(Eingegangen am 2. August.)

Unter gleichem Titel habe ich früher<sup>1)</sup> über das primäre Oxydationsproduct des Toluallloxazins berichtet. Die Fortsetzung der Untersuchung hat jetzt zu der Stammform der Reihe der Alloxazine geführt, deren Gewinnung der Zweck der Arbeit war, und ich möchte deshalb schon jetzt über die bisherigen Resultate berichten, wengleich das behandelte Gebiet im Einzelnen noch der Ausarbeitung bedarf.

Wird das in der letzten Mittheilung<sup>2)</sup> beschriebene Kalk- oder Barytsalz der als primäres Oxydationsproduct erhaltenen Dicarbonsäure mit 6—7 procentiger Salzsäure einige Stunden auf 190° erhitzt, so bildet sich unter Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure eine neue Säure. Die Verbindung findet sich in dem erkalteten Rohr, dem beim Oeffnen reichliche Mengen Kohlensäure entströmen, in bräunlich gefärbten, compacten Krystalldrüsen abgeschieden. Die Säure wurde in verdünnter Sodalösung aufgenommen, und die blau fluorescirende Flüssigkeit mit Thierkohle gekocht. Das schwach gelbliche Filtrat scheidet beim Ansäuern die neue Verbindung in Form eines weissen Krystallpulvers ab, dessen Schwerlöslichkeit eine Reinigung durch Umkrystallisiren nicht gestattete.

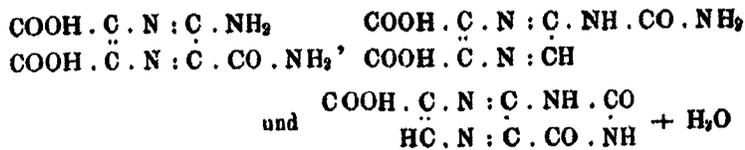
Analyse: Ber. für Formel  $C_7H_6N_4O_8$ .

Procente: C 37.17, H 2.66, N 24.78.

Gef. » » 37.23, » 3.09, 3.09, » 24.53, 24.80.

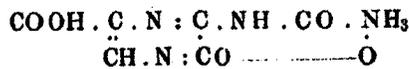
Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol sehr schwer, in Aether nicht löslich. In ätzenden und kohlensauren Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe und schwach blauer Fluorescenz. Beim raschen Erhitzen schmilzt sie bei 284° unter lebhafter Gasentwicklung. Ein Esterificirungsversuch mit Methylalkohol und Salzsäure verlief resultatlos. Beim anhaltenden Kochen mit Essigsäureanhydrid geht die Säure zwar allmählich in Lösung, wird aber aus derselben unverändert wieder gewonnen. Die letztere Eigenschaft und die auch beim primären Oxydationsproduct des Toluallloxazins beobachtete ausserordentliche Beständigkeit der Säure gegen Alkalien, welche selbst bei mehrtägigen Kochen der concentrirten Lösung nur schwache Ammoniakentwicklung hervorrufen und den grössten Theil beider Säuren unverändert lassen, endlich auch der Umstand, dass die neue Verbindung zur Analyse bei ca. 120° anhaltend getrocknet war und ein Krystallwassergehalt deshalb fast ausgeschlossen erschien, machen auch für diese Säure eine betainartige Constitution wahrscheinlich und schliessen die noch in Betracht kommenden Formeln

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2116.<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2117.



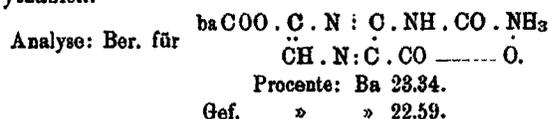
vollständig aus.

Es bleibt demnach nur die von vornherein wahrscheinlichste Annahme übrig, dass die neue Säure aus dem primären Oxydationsproduct durch Abspaltung einer der freien Carboxylgruppen entstanden und demselben ganz analog der Formel



entsprechend zusammengesetzt ist.

Das Barytsalz der Verbindung wird erhalten beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung derselben mit Chlorbaryum, Lösen des entstandenen Niederschlags in verdünnter kochender Salzsäure und Uebersättigen der siedenden Lösung mit Natriumacetat. Beim Erkalten scheidet sich das Salz als mikrokrystallinisches Pulver ab. Eine theilweise Substitution des Betaïnkerns, wie bei der Dicarbonsäure <sup>1)</sup> findet hier, wohl in Folge der Einwirkung des heissen sauren Lösungsmittels, nicht statt. Das Salz lieferte sogar etwas zu niedrige Barytzahlen.



Der zersetzende Einfluss der heissen Essigsäure zeigte sich noch deutlicher, als das aus der ammoniakalischen Lösung der Säure ausgefällte Barytsalz aus siedender 10 procentiger Essigsäure umkrystallisirt wurde. Die erhaltene Verbindung enthielt nur 22.39 pCt. Ba.

Das Silbersalz der Säure, welches sich aus der ammoniakalischen Lösung beim Zusatz von Silbernitrat als gelber gelatinöser Niederschlag abscheidet, konnte leider nicht analysirt werden, da es sich schon beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur schwärzt.

Wenn die eben beschriebene Säure in einem geräumigen Becherglas im Oelbad langsam erhitzt wird, so entwickeln sich, wenn die Temperatur des Bades auf etwa 250° gestiegen ist, Wasserdämpfe, ohne dass eine wesentliche äussere Veränderung der Substanz wahrzunehmen ist. Das Product der Wasserabspaltung schmilzt nun nicht wie das besprochene Betaïn bei 284°, sondern kann unverändert weit über diese Temperatur erhitzt werden. Erst gegen 320° beginnt die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2118.

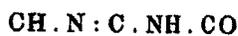
Verbindung unter gelinder Gasentwicklung und theilweiser Verkohlung, ohne zu schmelzen, langsam zu sublimiren. Das Sublimat bildet ein lockeres hellgelbes Pulver, welches zur Reinigung in nicht zu viel siedendem Wasser gelöst und in dieser Lösung mit Thierkohle gekocht wird. Die filtrirte Flüssigkeit scheidet im Laufe von 24 Stunden den grössten Theil der entstandenen Verbindung in aus concentrisch gruppirten Prismen bestehenden Krystallaggregaten ab. Der neue Körper ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Er besitzt saure Eigenschaften, löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, in letzteren jedoch schwerer als die eben beschriebene Carbonsäure. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 310°. Die Verbindung ist sehr schwer verbrennlich und giebt leidliche Analysenzahlen nur bei anhaltendem Glühen (und sehr langsamen Operiren).

Analyse: Ber. für  $C_6H_4N_4O_2$ .

Procente: C 43.90, H 2.44, N 34.15.

Gef. » » 44.45, 44.13, » 3.12, 2.81, » 33.64, 33.97.

Analyse und Entstehung lassen es nicht zweifelhaft erscheinen, dass hier das einfachste Alloxazin der Formel



vorliegt.

Die sauren Eigenschaften der Verbindung rühren wohl vorzugsweise von der zwischen den beiden Carbonylgruppen stehenden Imidgruppe her; die zweite Imidgruppe des Alloxanrestes besitzt wesentlich schwächer saure Eigenschaften und wird von den alkalischen Erden nur theilweise substituirt. Das Barytsalz des Alloxazins ergab dementsprechend einen Gehalt von 34.68 pCt. Ba. Einem vollständig

substituirten Salz,  $\text{CH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{Nba} \cdot \text{CO}$  würden 45.8 pCt. Ba, dem  
 $\text{CH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{CO} - \text{Nba}$   
 monosubstituirten  $\text{CH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}$  29.59 pCt. Ba entsprechen.  
 $\text{CH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{Nba}$

Das Barytsalz wird erhalten durch Versetzen der ammoniakalischen Lösung des Alloxazins mit Chlorbaryum, Aufnehmen des entstandenen Niederschlags in heisser verdünnter Essigsäure und Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak. Das beim Abkühlen krystallinisch ausgeschiedene Salz wurde zur weiteren Reinigung aus siedendem neutralen Wasser unter Zusatz von Chlorbaryum umkrystallisirt.

Beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung des Alloxazins mit Silbernitrat bildet sich ein gelbes flockiges Silbersalz, das sich beim Trocknen schwärzt und deshalb nicht analysirt werden konnte. Mit Methylalkohol und Methyljodid bildet es ein in Alkohol lösliches, in Aether unlösliches Methylderivat, welches aus Mangel an Material bisher nicht näher untersucht wurde.

Alloxazin ist sehr beständig. Saure Einflüsse scheinen ganz wirkungslos zu sein. Mehrstündiges Kochen mit Aetzalkalien lässt die Verbindung ganz unverändert. Erst beim Schmelzen mit Alkalien tritt Zersetzung ein. Unter den Producten derselben habe ich freies Ammoniak und reichliche Mengen von Blausäure nachgewiesen. Krystallisationsfähige Substanzen waren nur in äusserst geringer Menge entstanden. Diese abnorme Beständigkeit gegen Alkalien ist übrigens, wie auch aus meinen früheren Untersuchungen hervorgeht<sup>1)</sup>, allen Alloxanabkömmlingen eigen, in denen der Alloxanrest durch Vermittlung zweier benachbarter C-Atome einem Pyrazinring angegliedert ist. Es ist das um so mehr erwähnenswerth, als das freie Alloxan und seine Derivate (unter andern auch das Hydrazon<sup>2)</sup>), durch Alkalien auffallend leicht zersetzt werden.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

#### 404. Ed. Lippmann: Ueber das Apochinin und sein Drehungsvermögen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann an der Wiener Universität.]

(Eingegangen am 5. August.)

Hesse hat in diesen Berichten 28, 1301, entgegengesetzt den von mir und F. Fleissner gefundenen Thatsachen, die Reinheit seines Apochinins vertheidigt. Er meint, das dasselbe frei von Hydrochlorapochinin und Isomeren des Chinins (nicht Isochinin, wie Hesse irrtümlich schreibt) gewesen sei. Langes Erhitzen (10 Stunden) befördere die Bildung des ersteren. Diese Ansicht von Hesse steht nicht im Einklang mit unseren Versuchen, da wir auch bei kürzerer Erhitzungsdauer und Anwendung einer noch verdünnteren Säure die Bildung der Hydrochlorbase nicht vermeiden konnten.

In den Ann. d. Chem. 205, 324 behauptet Hesse, dass das frisch gefällte Apochinin ziemlich gut von Ammon und Natronlauge gelöst werde, schwer dagegen die lufttrockene Verbindung. Dieses Citat, welches Hesse in den Berichten unvollständig wiedergibt, steht im vollkommenen Widerspruch mit den von mir gefundenen Thatsachen; reines von Isomeren des Chinins getrenntes Apochinin löst sich ausnehmend leicht in Lauge wie die Oxychinoline etc., gleichgiltig, ob die Base frisch gefällt worden, oder ob dieselbe längere Zeit vorher ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2363, 3029; 27, 2116.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 4140.

trocknet wurde. Gegenüber Chlorwasser und überschüssigem Ammon verhält sich das reine Alkaloid anscheinend indifferent, es entsteht keine grünlich-gelbe Färbung.

Das von Hesse angeführte Verfahren: Lösen in Essigsäure — Fällen mit Ammon bewirkt keine Trennung von Hydrochlorapochinin, sodass wir genöthigt waren, die verdünnte Salzsäure durch verdünnte Jodwasserstoffsäure zu substituieren<sup>1)</sup>. Dann gelingt es, durch Erhitzen mit Silbernitrat die Flüssigkeit vollkommen zu entjoden, indem wahrscheinlich das Hydrojodapochinin, welches sich nur in kleinen Mengen bildet, in ein isomeres Apochinin umgesetzt wird. Die mit Aether ausgeschüttelte Base erhielten wir, wenn diese vollkommen getrocknet war, in krystallinischer Form. Die Krystalle sind vollkommen farblos, so lange sie ätherhaltig sind. Nach langwierigem Trocknen bei 110° verlieren dieselben ihren Krystalläther, wobei sie sich gelb färben, um von Alkohol mit brauner Farbe gelöst zu werden.

Prof. Julius Mauthner war so gefällig, das Drehungsvermögen der so dargestellten schwach gelb gefärbten Krystalle zu messen und mir hierüber Folgendes mitzuthellen:

Als Lösungsmittel wurde 97 proc. Alkohol benutzt.

$c = 0.7877$ ,  $l = 1$ ,  $\alpha = -1.71^\circ$  (Mittel aus 3 proc. Ablesungen zwischen 1.69 und 1.74°).

Daraus ergibt sich  $[\alpha]_D = -217.1^\circ$ .

Hesse hat das Drehungsvermögen der amorphen Base zu  $-178.1^\circ$  bestimmt. Was nun die von Hesse bezweifelte Bildung der Isomeren des Chinins betrifft, so ist dieselbe wahrscheinlich als erstes Umwandlungsproduct des Chinins zu betrachten. In einem späteren Stadium erfolgt erst unter Abspaltung von Chlormethyl die Bildung des Apochinins. Mit der sehr schwierigen Ausarbeitung dieser Reaction sind wir zur Zeit noch beschäftigt, können hierüber nur Folgendes mittheilen: Bisher wurde eine in Aether sehr schwer lösliche, dem Chinin isomere, bei 170—171° scharf schmelzende Base erhalten. Aus ihrer ätherischen Mutterlauge wurde ein gut krystallisiertes Sulfat dargestellt, welches einer Base entspricht, die man aus Weingeist umkrystallisiren konnte. Dieselbe schmolz bei 209—211°.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ .

Procente: C 74.07, H 7.40.

Gef. » » 74.02, » 7.56.

Eine eingehende Untersuchung soll in den Monatsheften f. Chem. seiner Zeit veröffentlicht werden.

<sup>1)</sup> Monatsb. für Chem. 16, 34.

## 405. Emil Fischer: Ueber den Volemit, einen neuen Heptit.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor 5 Jahren hat Hr. E. Bourquelot <sup>1)</sup> in einem Hut-Pilz, *Lactarius volemus*, eine krystallisirte Substanz aufgefunden, welche er Volemit nannte, und welche ihm isomer mit dem Mannit zu sein schien.

Da die Beschreibung derselben in einer dem Chemiker sehr schwer zugänglichen Zeitschrift erfolgte, so war sie meiner Aufmerksamkeit gänzlich entgangen. Ich wurde deshalb freudig überrascht, als mir Hr. Bourquelot vor einigen Wochen nicht allein die betreffende Abhandlung, sondern auch 10 g seines kostbaren Präparates zur Untersuchung übersandte und sage ihm dafür auch an dieser Stelle meinen besten Dank. Da die Elementaranalyse über die Formel der mehrwerthigen Alkohole wegen der geringen Differenzen in der procentischen Zusammensetzung nicht mit Sicherheit entscheidet, so habe ich den Volemit in den zugehörigen Zucker, den man Volemose nennen kann, übergeführt und diesen in Form des Osazons isolirt. Die Analyse des letzteren ergab, dass der Volemit die Formel  $C_7H_{16}O_7$  hat, und mithin der zweite im Pflanzenreiche aufgefundene Heptit ist. Von dem Perseit und den übrigen synthetisch erhaltenen siebenwerthigen Alkoholen (Glucoheptit und Galaheptit) unterscheidet er sich scharf durch die physikalischen Eigenschaften.

## Volemit.

Der Beschreibung Bourquelot's habe ich nur wenig hinzuzufügen. Den Schmelzpunkt, welcher zu 141—142° angegeben ist, fand ich etwas höher; derselbe lag nach viermaligem Umkrystallisiren des mir überlassenen Präparates aus heissem Alkohol bei 149—151° (corr. 151—153°), nachdem bei 147° Sinterung eingetreten war.

Die Resultate der Analyse stelle ich zusammen mit den von Hrn. Bourquelot mitgetheilten Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_7H_{16}O_7$ .

Procente: C 39.62, H 7.54.

Gef. » » 39.34, » 7.54.

Bourquelot fand: Procente: C 38.91, H 7.3.

» » 39.22, » 7.35.

Wie man sieht, sind die Differenzen sehr gering, und besonders die von mir gefundenen Werthe passen recht gut zu der Formel  $C_7H_{16}O_7$ .

Die spec. Drehung fand ich in 10 procentiger wässriger Lösung bei 20°

$$[\alpha]_D^{20} = +1.92,$$

was mit dem von Bourquelot angegebenen Werth + 1.99 sehr gut übereinstimmt.

<sup>1)</sup> Bull. soc. mycol. de France V.

## Volemose.

Die Oxydation lässt sich sowohl mit Salpetersäure wie mit Brom und Soda ausführen. Im ersten Falle erhitzt man 1 Theil Volemit mit 10 Theilen Salpetersäure vom spec. Gew. 1.14 sechs Stunden auf 50°, entfernt die salpetrige Säure nach dem Abkühlen durch einen starken Luftstrom, neutralisirt genau mit Kalilauge und fällt den Salpeter durch Zusatz von Alkohol. Das Filtrat wird im Vacuum verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Verdampfen bleibt jetzt der Zucker als Syrup, der aber noch Salze enthält. Da derselbe kein schwer lösliches Phenylhydrazon liefert, so war es mir nicht möglich, bei der kleinen Menge Material ein reines Product zu gewinnen. Beim Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin liefert er das Osazon; dasselbe wird aber leichter auf folgendem Wege gewonnen: 1 Theil Volemit wird mit 2.4 Theilen krystallisiertem Natriumcarbonat in 8 Theilen Wasser gelöst und der auf 0° abgekühlten Flüssigkeit 1 Theil Brom zugefügt. Dasselbe löst sich beim Schütteln rasch, und die Oxydation vollzieht sich bei 0° im Laufe von etwa 1 Stunde. Man übersättigt dann schwach mit Schwefelsäure, beseitigt das frei werdende Brom durch schweflige Säure und neutralisirt mit Natronlauge. Schliesslich säuert man mit Essigsäure schwach an, fügt dann 2 Theile Phenylhydrazin, 2 Theile 50 procentiger Essigsäure und 1 Theil Natriumacetat hinzu und erhitzt 1½ Stunde auf dem Wasserbade. Dabei fällt das Phenyl-Volemosazon anfangs ölig, später aber in gelben Krystallen aus. Dasselbe wird filtrirt, erst mit Wasser, dann mit Aether sorgfältig gewaschen und schliesslich aus der heissen alkoholischen Lösung durch Zusatz von warmem Wasser wieder abgeschieden. Die Ausbeute beträgt nicht mehr als 20 pCt. des angewandten Volemits; aber das ist nicht so auffällig, da sowohl die Bildung des Zuckers, wie diejenige des Osazons auch in anderen Fällen wenig glatt verlaufen. Durch einen besonderen Versuch habe ich mich ausserdem noch überzeugt, dass auch der reinste Volemit dasselbe Osazon liefert. Die Analyse desselben führt zur Formel  $C_7H_{12}O_6(N_2H.C_6H_5)_2$ .

Analyse: Ber. für Heptosazon,  $C_{15}H_{24}N_4O_6$ , Proc. C 58.76, H 6.19, N 14.43.

» » Hexosazon,  $C_{18}H_{22}N_4O_6$ , » » 60.33, » 6.14, » 15.64.  
Gef. » » 58.43, » 6.3, » 14.17.

Das Phenyl-Volemosazon schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 196° unter Zersetzung. In heissem Wasser ist es ausserordentlich schwer, in heissem Alkohol dagegen etwas leichter löslich, als das Phenyl-Glucosazon.

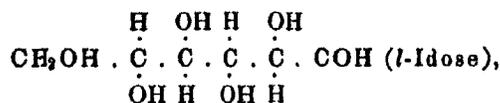
Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Rehländer unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

406. Emil Fischer und Irving Wetherbee Fay: Ueber Idonsäure, Idose, Idit und Idozuckersäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 5. August.)

Mit diesen Namen, welche von »idem« abgeleitet sind, bezeichnen wir die letzten noch fehlenden Säuren, Zucker und Alkohole der Mannitgruppe, um den gleichartigen geometrischen Aufbau ihres Moleküls anzudeuten. Denn aus der Configurationsformel des Zuckers,



ist ersichtlich, dass die Anordnung der Hydroxyle und Wasserstoffe an je zwei auf einander folgenden asymmetrischen Kohlenstoffatomen immer die gleiche ist, und dass dieses System im Gegensatze zu den übrigen Hexosen bei der Oxydation keine inactive Weinsäure liefern kann, einerlei, an welcher Stelle die Kohlenstoffkette gesprengt wird.

Die l-Idonsäure entsteht neben der l-Gulonsäure durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an die Xylose. Sie befindet sich in dem Syrup, welcher beim Auskrystallisiren der Gulonsäure bleibt, und kann daraus durch das gut krystallisirende Brucinsalz isolirt werden. Beim Erhitzen mit Pyridin auf 140° verwandelt sie sich theilweise in l-Gulonsäure, und wird umgekehrt durch dieselbe Reaction aus letzterer gebildet.

Diese Beobachtung ermöglichte auch die Gewinnung der d-Idonsäure aus der d-Gulonsäure.

Die beiden Idonsäuren liefern bei der Reduction die entsprechenden Zucker, welche nicht gäbrfähig sind, und die zugehörigen Hexite, bei der Oxydation dagegen die zweibasischen Idozuckersäuren. Letztere sind in dem System der Zuckergruppe an die Stelle der in zwischen ausgeschiedenen Isozuckersäure getreten<sup>1)</sup>.

*l-Idonsäure.*

Für die Bereitung derselben verwendet man am besten ganz reine Xylose. Ihre Combination mit Blausäure wurde in der früher<sup>2)</sup> beschriebenen Weise ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass die Mischung nicht 2, sondern 6—10 Tage stehen blieb, um den Zucker möglichst vollständig zu verwandeln. Nachdem die Gulonsäure durch wiederholte Krystallisation des Lactons grösstentheils entfernt war, resultirte beim Verdampfen der Mutterlauge ein dunkler Syrup, aus welchem die Idonsäure am leichtesten durch das Brucinsalz isolirt wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3203 u. 3213.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 529.

Zur Bereitung desselben löst man 1 Th. Syrup in 10 Th. Wasser, kocht 10 Min. mit Thierkohle und fügt zu dem heissen Filtrat  $2\frac{1}{2}$  Th. reines Brucin. Beim starken Abkühlen scheidet die schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit wieder etwas Brucin aus, und das Filtrat hinterlässt beim Verdampfen auf dem Wasserbade das Brucinsalz als dicken Syrup.

Bevor derselbe erstarrt, wird er mit ziemlich viel Alkohol angerieben, wobei das überschüssige Brucin in Lösung geht, während das Salz der Idonsäure als krystallinische Masse ausfällt. Dasselbe wird filtrirt, nochmals mit dem mehrfachen Volumen absoluten Alkohols sorgfältig ausgekocht, um sicher alles gulonsaure Brucin zu entfernen, und dann aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt; davon ist ungefähr die 200fache Menge nöthig, wenn man längere Zeit am Rückflusskühler kocht. Wird die Lösung auf  $\frac{1}{4}$  Volumen eingeeengt, so scheidet sich das Brucinsalz im Laufe von 24 Stunden grösstentheils aus. Die Mutterlauge liefert beim Verdampfen eine zweite, aber viel geringere Krystallisation.

Zur Umwandlung in Säure werden 12 Th. Brucinsalz in 50 Th. heissem Wasser gelöst und mit einer concentrirten Lösung von 10 Th. krystallisirtem Barythydrat versetzt. Die zunächst ölig gefällte Base krystallisirt beim Abkühlen in Eiswasser. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und der gepulverte Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht, um den Rest des Brucins zu entfernen. Dann wird das Barytsalz wieder in Wasser gelöst, das Baryum quantitativ ausgefällt, das Ganze mit Thierkohle aufgeköcht und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei bleibt ein fast farbloser oder, wenn man wenig Thierkohle angewandt hat, gelbbraun gefärbter Syrup, welcher ein Gemisch von Idonsäure und ihrem Lacton ist. Die Ausbeute ist verhältnissmässig gut.

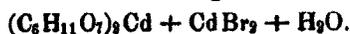
40 g Xylose gaben 24 g Gulonsäure-Lacton, 30 g umkrystallisirtes idonsaures Brucin und 9 g syrpförmige Idonsäure.

Der Syrup, dessen Krystallisation nicht gelungen ist, schmeckt und reagirt stark sauer; er löst sich sehr leicht in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol und garnicht in Aether.

Eine Lösung von 0.5 g in 3.5 g Wasser drehte im Eindecimeter-Rohr  $5.2^{\circ}$  nach links. Obschon diese Zahl sich auf das Gemisch bezieht, so kann sie doch zur vorläufigen Orientirung benutzt werden.

Charakteristisch für die Idonsäure ist ausser dem Brucinsalz die krystallisirte Verbindung des Cadmiumsalzes mit Bromcadmium, welche auch für die Feststellung der Formel benutzt wurde. Um dieses Doppelsalz zu erhalten, wird die Idonsäure mit der gleichen Menge Cadmiumhydroxyd und der zwanzigfachen Menge Wasser  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht, heiss mit Kohlensäure behandelt und das Filtrat nach Zugabe der berechneten Menge Bromcadmium zum Syrup verdampft.

Derselbe scheidet beim Stehen das Doppelsalz in kleinen Krystallen ab, welche durch Auslaugen mit wenig kaltem Wasser von der gefärbten Mutterlauge befreit werden. Zur Reinigung wird das Salz in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und entweder durch Verdunsten oder durch Zusatz von Alkohol zur Krystallisation gebracht. Es bildet sehr feine, farblose Nadeln und hat, 12 Stunden über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung:



Das Krystallwasser entweicht völlig bei 100°.

Analyse: Ber. Procente: H<sub>2</sub>O 2.27.

Gef. " " 2.40.

Ber. für (C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Cd + CdBr<sub>2</sub>.

Procente: Br 20.67, Cd 28.94.

Gef. " " 20.45, " 29.08.

Eine wässrige Lösung des Doppelsalzes, welche 10.562 pCt. enthielt und das specifische Gewicht 1.076 hatte, drehte bei 20° im Eindecimeter-Rohr 0.37 nach links. Daraus berechnet sich die specifische Drehung:

$$[\alpha]_D^{20} = -3.25.$$

Das Salz löst sich in ungefähr der gleichen Menge heissem Wasser. Getrocknet fängt es gegen 190° an, sich gelbbraun zu färben und schmilzt beim raschen Erhitzen völlig bis 205° (corr.) unter starker Gasentwicklung.

In allen diesen Eigenschaften erinnert die Verbindung an das entsprechende Derivat der Xylonsäure<sup>1)</sup>.

Das Brucinsalz, dessen Bereitung oben beschrieben ist, krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen Prismen oder langen viereckigen Blättchen, welche häufig kugelförmig verwachsen sind, und schmilzt beim raschen Erhitzen zwischen 180—185° (corr. 185—190°) unter starker Zersetzung. In Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Von kochendem Methylalkohol verlangt es beim längeren Kochen ungefähr 200 Theile zur Lösung<sup>2)</sup>.

Die neutralen Salze der Idonsäure mit Calcium, Baryum, Cadmium und Blei sind amorph und in Wasser sehr leicht löslich. In Wasser unlöslich ist dagegen ein basisches Bleisalz, welches aus der Lösung der Säure oder ihrer neutralen Salze durch zweifach basisch essigsaures Blei als dicker weisser Niederschlag gefällt wird. Das Salz kann auch zur Abscheidung der Idonsäure benutzt werden.

<sup>1)</sup> Bertrand, Bull. soc. chim. [3], V, 556.

<sup>2)</sup> Zum Vergleich haben wir das Brucinsalz der *l*-Gulonsäure dargestellt. Dasselbe schmilzt zwischen 155 und 158° unter Zersetzung und ist in heissem absoluten Alkohol, wovon es ungefähr 50 Theile verlangt, viel leichter löslich, als das idonsaure Brucin.

Das Phenylhydrazid entsteht auf die gewöhnliche Art und ist in Wasser sehr leicht löslich; aus heissem absoluten Alkohol scheidet es sich in der Kälte als feste amorphe Masse ab. Krystallinisch haben wir es bis jetzt nicht erhalten.

#### Umwandlung der *l*-Idonsäure in *l*-Gulonsäure.

2 g ganz reine syrupöse Idonsäure wurden mit 1.5 Pyridin und 8 g Wasser im geschlossenen Rohr 3 Stunden im Oelbad auf 140° erhitzt. Dabei hatte sich die Lösung braun gefärbt. Sie wurde nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von 3 g krystallisiertem Baryhydrat bis zur Entfernung des Pyridins gekocht, dann mit Schwefelsäure quantitativ gefällt, mit Thierkohle behandelt und die Mutterlauge zum Syrup verdampft. Beim längeren Stehen schied sich das Gulonsäurelacton in Krystallen ab. Dasselbe wurde nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol durch den Schmelzpunkt identificirt. Seine Menge betrug 0.4 g.

#### Umwandlung der *l*-Gulonsäure in *l*-Idonsäure.

Dieselbe vollzieht sich unter den gleichen Bedingungen wie die vorhergehende Reaction. Nachdem die unveränderte Gulonsäure durch Krystallisation des Lactons möglichst vollständig entfernt war, wurde die Idonsäure durch das Brucinsalz isolirt. Das letztere zeigte, nachdem es durch Auslaugen mit heissem absoluten Alkohol und durch Krystallisation aus Methylalkohol gereinigt war, den Schmelzpunkt 185—190° und die sonstigen Eigenschaften des idonsauren Brucins.

#### *l*-Idose.

Für die Bereitung des Zuckers diente das zuvor erwähnte syrupartige Gemisch von Idonsäure und ihrem Lacton, welches aus dem reinen Brucinsalz gewonnen war. Die Reduction geschah in eiskalter 10 procentiger wässriger Lösung; sie erforderte die 10 fache Menge 2½ procentigen Amalgams.

Die Menge des Zuckers war dann so gross, dass 1 Th. der Flüssigkeit 9 Th. Fehling'sche Lösung reducirte. Auf die gewöhnliche Art isolirt, bildet der Zucker einen Syrup, welcher aber eine erhebliche Menge von idonsaurem Natrium enthält. Auf seine völlige Reinigung mussten wir aus Mangel an Material verzichten.

Eine mit Hefeabsud versetzte sterilisirte 10 procentige wässrige Lösung von *l*-Idose zeigte nach dem Einführen von reiner Froberg-Hefe selbst im Laufe von 14 Tagen bei 20—25° kein Zeichen von Gährung.

Mit essigsäurem Phenylhydrazin in der üblichen Weise behandelt, liefert die Idose ein Osazon, welches von dem Gulosazon nicht zu unterscheiden ist.

## l-Idit.

Für seine Darstellung ist die Isolirung der Idose überflüssig. Man behandelt vielmehr den durch Reduction der Idonsäure erhaltenen Zucker sofort weiter mit Natriumamalgam, anfangs noch in schwach saurer, später in schwach alkalischer Lösung, bis eine Probe die Fehling'sche Flüssigkeit kaum mehr verändert. Die Reduction geht hier so rasch von statten, dass bei Anwendung von 5 g Idonsäure die ganze Operation bei fortwährendem Schütteln nicht länger als 2 Stunden in Anspruch nahm. Zum Schluss wurde die Flüssigkeit genau neutralisirt, bis zur beginnenden Krystallisation des Natriumsulfats eingedampft und in die 10fache Menge heissen absoluten Alkohols eingegossen. Die sofort filtrirte Lösung hinterliess beim Verdampfen einen farblosen Syrup, welcher ziemlich viel idonsaures Natrium enthielt.

Der Idit wurde daraus als Benzalverbindung abgeschieden. Wir lösten für den Zweck 1 Th. Syrup in 2 Th. Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 und fügten 2 Th. reinen Benzaldehyds zu. Beim starken Durchschütteln erstarrte die Masse sofort durch Abscheidung des Tribenzalidits.

Die Mischung blieb 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wurde dann mit Wasser verdünnt, filtrirt, erst mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen. Die Ausbeute scheint fast quantitativ zu sein. Das Product wurde in 120 Th. warmem Aceton gelöst; die auf die Hälfte eingeeengte Lösung schied in der Kälte die Benzalverbindung in feinen, langen, farblosen Nadeln ab, welche die Zusammensetzung  $C_6H_8O_6(CH \cdot C_6H_5)_3$  zeigten.

Analyse: Ber. Procents: C 72.64, H 5.83.

Gef. » » 72.4, » 5.85.

Der Tribenzalidit ist in Wasser unlöslich und auch in heissem Alkohol oder Aether sehr schwer löslich; leichter wird er von warmem Chloroform, Benzol und Aceton aufgenommen. Eine gesättigte Lösung, welche durch einstündiges Kochen von überschüssiger fein gepulverter Substanz mit trockenem käuflichen Aceton (Sdp. 56—58°) hergestellt war, enthielt 1 Th. Tribenzalidit auf 105 Th. Aceton.

Um einen Vergleich mit dem sonst sehr ähnlichen Tribenzalmannit zu haben, wurde dessen Löslichkeit unter den gleichen Bedingungen bestimmt und dabei das Verhältniss 1:34.5 gefunden. Geringer ist der Unterschied im Schmelzpunkt.

Der Tribenzalidit sintert gegen 215° und schmilzt vollständig zwischen 219 und 223° (corr. 224—228°). Unter denselben Bedingungen schmolz der Tribenzalmannit bei 213—217° (corr. 218—222°). Meunier gab 207° an.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Compt. rend. 106, 1426.

Um den Idit aus der Benzalverbindung zu regenerieren, wurde dieselbe mit 40 Th. 5 procentiger Schwefelsäure und 8 Th. Alkohol in einem Bleikolben 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, dann der gebildete Benzaldehyd weggekocht, nach Ersatz von Wasser und Alkohol wiederum 2 Stunden erhitzt und diese Operation nochmals wiederholt, bis fast völlige Lösung eingetreten war. Die Flüssigkeit hinterliess nach Entfernung der Schwefelsäure beim Verdampfen den Idit als farblosen, in Wasser sehr leicht löslichen Syrup.

#### l-Idozuckersäure.

Syrupförmige Idonsäure wird mit der  $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 während 24 Stunden auf  $50^{\circ}$  erwärmt, dann die Lösung mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade unter Umrühren möglichst rasch zum Syrup verdampft. Diesen löst man in der 50fachen Menge Wasser, kocht mit überschüssigem reinen Calciumcarbonat  $\frac{1}{2}$  Stunde, wobei die Flüssigkeit braun wird, behandelt schliesslich mit Thierkohle und lässt das gelbe Filtrat erkalten.

Dabei scheidet sich idozuckersaures Calcium als gelbes krystallinisches Pulver ab. Dasselbe wird nach 12 Stunden filtrirt und die Mutterlauge auf  $\frac{1}{3}$  Volumen eingedampft. Nimmt dieselbe hierbei eine saure Reaction an, so muss sie von Neuem mit Calciumcarbonat gekocht werden. Die Lösung liefert dann bei längerem Stehen in der Kälte eine zweite Krystallisation. Die gesammte Ausbeute beträgt etwa 60 pCt. der angewandten Idonsäure. Da das Salz wegen der geringen Löslichkeit schwer umzukrystallisiren ist, so wird es am besten auf folgende Art gereinigt.

3.5 Th. fein zerriebenes Product werden in eine heisse Lösung von 2 Th. krystallisirter Oxalsäure in 45 Th. Wasser eingetragen und so lange damit erwärmt, bis der Niederschlag nur mehr aus feinkörnigem Calciumoxalat besteht.

Dann fügt man wieder  $2\frac{1}{2}$  Theile Calciumcarbonat hinzu, kocht, bis die Lösung ganz neutral geworden ist, entfärbt schliesslich in der Hitze mit Thierkohle und verdampft das Filtrat bis zur Hälfte des Volumens. Beim Erkalten fällt das Calciumsalz als weisses, unendlich krystallinisches Pulver aus. Die eingedampfte Mutterlauge liefert eine zweite Krystallisation. Findet die Abscheidung des Salzes aus verdünnter Lösung sehr langsam statt, so bildet es äusserst feine, farblose Blättchen, welche meist zu dichten Büscheln oder Kugeln verwachsen sind.

Schönere Eigenschaften besitzt das Kupfersalz, welches deshalb für die Analyse benutzt wurde. Um dasselbe zu bereiten, löst man 5 Theile Kupferniträt in 20 Theilen Wasser und fügt in der Hitze 2 Theile gepulvertes idozuckersaures Calcium hinzu, welches sich beim starken Umrühren sehr rasch löst. Die sofort filtrirte Flüssig-

keit scheidet nach kurzer Zeit schon in der Hitze das Kupfersalz in schwach blau gefärbten Krystallen ab, welche unter dem Mikroskop als dicke und sehr kurze Säulen oder auch als Würfel erscheinen. Man lässt die Flüssigkeit am besten erst im Laufe von mehreren Stunden erkalten. Die Mutterlauge giebt beim Verdünnen mit Wasser einen amorphen Niederschlag.

Das zunächst an der Luft und dann mehrere Stunden im Exsiccator getrocknete Salz hat die Formel  $C_6H_8O_8Cu + 2H_2O$ . Das Krystallwasser entweicht zum Theil beim mehrtägigen Stehen im Vacuum-Exsiccator und vollständig bei 6stündigem Erhitzen auf  $120^\circ$ , wobei das Salz eine stark blaue Farbe annimmt.

Analyse: Ber. Procents:  $H_2O$  11.70.

Gef. " » 12.14, 12.03.

Berechnet für  $C_6H_8O_8Cu$ : Procents Cu 23.36, C 26.53, H 2.95.

Gef. " » 23.29, » 26.27, » 3.15.

Das Salz ist in heissem Wasser sehr schwer löslich und unterscheidet sich dadurch noch mehr, als durch die Krystallform und die Zusammensetzung von dem isozuckersauren Kupfer, welches aus heissem Wasser leicht krystallisiert werden kann.

Zur Bereitung der freien Idozuckersäure wurde das reine Kupfersalz fein gerieben, in warmem Wasser suspendirt und durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt. Zur Klärung musste die Flüssigkeit schliesslich mit etwas reiner Thierkohle gekocht werden. Das farblose Filtrat hinterliess beim Verdampfen die Säure als farblosen Syrup, der stark sauer reagirt und sich in Wasser sehr leicht löst. Wir haben nur wenig davon unter Händen gehabt und ihn deshalb bisher nicht krystallisiert erhalten. Ob derselbe zweibasische Säure oder eine Lactonsäure ist, konnten wir ebenfalls nicht prüfen.

Das Präparat dreht stark nach links. Eine approximative Bestimmung ergab, dass die spezifische Drehung in 5procentiger wässriger Lösung mehr als  $-100^\circ$  beträgt.

#### *d*-Idonsäure.

Die Gewinnung der Verbindung setzt den Besitz der schwer zugänglichen *d*-Gulonsäure voraus. Von dem Lacton der letzteren haben wir mit vieler Mühe 60 g aus 600 g Zuckersäurelacton nach dem früher <sup>1)</sup> beschriebenen Verfahren dargestellt.

40 g *d*-Gulonsäurelacton wurden mit 28 g Pyridin und 160 g Wasser im geschlossenen Gefäss während 3 Stunden im Oelbad auf  $140^\circ$  erhitzt, und die braun gefärbte Lösung mit 60 g reinem krystallisiertem Barythydrat und 200 ccm Wasser bis zum Verschwinden des Pyridins gekocht. Nachdem der Baryt genau mit Schwefelsäure ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 525.

fällt war, wurde die Mischung durch Behandlung mit Thierkohle theilweise entfärbt und das Filtrat zum Syrup verdampft.

Derselbe schied bei längerem Stehen den grösseren Theil der unveränderten Gulonsäure als krystallisirtes Lacton wieder ab. Die Mutterlauge nochmals verdampft gab eine zweite Krystallisation. Im Ganzen wurden 18.5 g Gulonsäurelacton zurückgewonnen. Um aus der Mutterlauge die *d*-Idonsäure zu gewinnen, wurde dieselbe in das Brucinsalz verwandelt, genau auf dieselbe Art, wie es zuvor bei der *l*-Idonsäure beschrieben ist.

Die Ausbeute an Brucinsalz betrug hier 28 g eines farblosen, aus Methylalkohol umkrystallisirten Präparates.

Das Salz schmilzt beim raschen Erhitzen zwischen 185—190° (corr. 190—195°) unter starker Gasentwicklung, mithin etwas höher als die *l*-Verbindung; das ist nicht auffällig, da bekanntlich die Verbindungen von optischen Antipoden mit einer dritten asymmetrischen Substanz in den physikalischen Eigenschaften differiren.

Die aus dem Brucinsalz auf die früher beschriebene Weise regenerirte *d*-Idonsäure, resp. das Gemisch von Säure und Lacton ist der *l*-Verbindung zum Verwechseln ähnlich, dreht aber selbstverständlich nach rechts. Das Doppelsalz mit Bromcadmium hat ebenfalls die Formel  $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + CdBr_2 + H_2O$ .

Analyse: Ber. für  $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + CdBr_2 + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  2.27.

Gef. » » 2.71.

Ber. für  $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + CdBr_2$ .

Procente: Cd 28.94, Br 20.67.

Gef. » » 28.81, » 21.02.

Optische Bestimmung. Eine wässrige Lösung von 11.14 pCt. und vom spec. Gew. 1.078 drehte im Eindecimeterrohr  $0.41^{\circ}$  nach rechts. Mithin ist spezifische Drehung  $[\alpha]_D = +3.41$ . Die Differenz von dem Werthe, welchen die *l*-Verbindung geliefert hat, liegt innerhalb der Beobachtungsfehler.

#### *d*-Idose.

Der Zucker, welcher auf die gleiche Weise wie die *l*-Verbindung gewonnen wird, zeigte sich gegen reine Froberg-Hefe ebenso beständig wie jene.

Sein Osazon ist wiederum von demjenigen der *d*-Galose nicht zu unterscheiden.

#### *d*-Idit.

Die Benzalverbindung, welche genau in der früher beschriebenen Weise aus dem Zucker gewonnen war, zeigte ganz denselben Schmelzpunkt wie die *l*-Verbindung und war auch in Löslichkeit und Aussehen derselben zum Verwechseln ähnlich.

*d*-Idozuckersäure.

Auch hier lässt sich nur das wiederholen, was bei der *l*-Verbindung gesagt ist. Für den Versuch wurde die aus dem Brucinsalz gewonnene *d*-Idonsäure benutzt. Dieselbe gab 70 pCt. ihres Gewichts an rohem und 52 pCt. an gereinigtem *d*-idozuckersaurem Calcium.

Für die Analyse diente wiederum das Kupfersalz.

Analyse: Ber. für  $C_6H_8O_8Cu + 2H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  11.70.

Gef. " " 12.18.

Ber. für  $C_6H_8O_8Cu$ .

Procente: Cu 23.36.

Gef. " " 23.19.

Die aus dem Kupfersalz gewonnene Säure bildet ebenfalls einen Syrup, welcher sehr stark nach rechts dreht. Die spec. Drehung beträgt mehr als + 100°.

Beziehungen zwischen der *d*-Idozuckersäure und der Isozuckersäure aufzufinden, ist uns bisher nicht gelungen.

407. Hans Wislicenus und Ludwig Kaufmann: Notiz über die Reactionen des amalgamirten Aluminiums.

(Eingegangen am 5. August.)

Die Publication unserer Reductionsmethode <sup>1)</sup> mittels activirten Aluminiums und Wasser in indifferenten organischen Lösungsmitteln hat mehrere Reclamationen hervorgerufen. Man ist auf verschiedenen Seiten seit einiger Zeit mit Reactionen ähnlicher Art beschäftigt. Von ganz unabhängigen Publicationen sind ausser der von uns (loc. cit.) bereits citirten Abhandlung von Lieben <sup>2)</sup> nur zwei zu erwähnen, die unser Arbeitsgebiet berühren.

Zunächst erschien von Cornelius Radziewanowski <sup>3)</sup> eine Abhandlung, in welcher Versuche zur Verwendung von Aluminium mit Quecksilberchlorid als Condensationsmittel speciell für die Friedel-Crafts'sche Synthese beschrieben werden.

Diese Abhandlung erschien, nachdem unser Bericht bereits bei der Redaction der Berichte eingelaufen war. Wir haben jedoch infolgedessen unsere in dieser Richtung begonnenen Vorversuche eingestellt, obwohl die Versuche des Einen von uns etwas anders ausgeführt waren, insofern, als dabei direct amalgamirtes Aluminium als Condensationsmittel verwendet worden war. Dies bedeutet eine wesentliche Vereinfachung der Methode.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1323.

<sup>2)</sup> Wien. Mon. 16, 211.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1135.

Hirst und Cohen<sup>1)</sup> haben in diesem Sinne inzwischen die Condensation von Benzylchlorid, Chloroform etc. mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgeführt.

Die zweite Abhandlung kommt inhaltlich der unsrigen sehr nahe. Cohen und Ormandy<sup>2)</sup> reclamiren unsere Methode unter Hinweis auf eine Publication in den Blättern der British Association (1889, 550), die uns nicht zur Verfügung gestanden haben. Ein Referat hierüber ist in deutschen referirenden Zeitschriften nicht zu finden, selbst mit Kenntniss des Autorennamens nicht, denn ein einziges kleines Referat über Cohen und Ormandy's Bestimmung von Nitraten und Nitriten durch Reduction mittels Aluminiumamalgams ist im Sachregister dieser Berichte nur unter dem Stichwort »Bestimmung« etc. . . . (Original im Journ. of the Chem. Soc. nur unter »estimation of nitrates and nitrites), im Autorenregister fälschlich unter Cohn (nicht Cohen) aufzufinden.

Der Inhalt der erwähnten kurzen Notiz aus den Blättern der British Association entspricht in der Grundlage allerdings ganz dem unserer Abhandlung, doch treten im Vergleich einige wesentliche Unterschiede zu Tage.

Cohen und Ormandy haben danach blos in wässriger Lösung reducirt. Das empfehlen wir blos für den Fall, dass man das Reductionsproduct bequem durch Abdestilliren mit oder ohne Wasserdampf, wie im Allgemeinen bei Amidn, von dem Aluminiumhydroxyd trennen kann. Letzteres wird nur in Wasser so fein suspendirt, dass man nicht filtriren kann.

Bezüglich des Prioritätsausspruches von Cohen und Ormandy müssen wir auf einen Ausspruch Cossa's<sup>3)</sup> verweisen.

Cossa gab schon die Absicht kund, das amalgamirte Aluminium mit Wasser »als Quelle nascirenden Wasserstoffes« anzunützen.

Die Reaction erfolgt glatter und lässt sich durch langsame Wasserzufuhr besser regeln nach unserem Verfahren in indifferenten Lösungsmitteln. Nur auf diese Weise ist z. B. eine glatte Reduction der empfindlichen Ketonsäureester resp. Ester der ungesättigten Säuren ohne Verseifung möglich.

Ein wesentlicher Unterschied in der Behandlung des gleichen Themas liegt ferner in der Verwendung des amalgamirten Aluminiums als neutrales Reductionsmittel und in dem Nachweis, dass es als solches gerade auf Grund dieser Eigenschaft neben seinen sonstigen stöchiometrischen Vorzügen zur Gewinnung säure- und alkaliempfindlicher Stoffe schätzenswerthe Vorzüge bietet. Diesen Nachweis haben

<sup>1)</sup> Chem.-Zeitung 1895, 1373; Bericht üb. d. Sitzg. d. Chem. Society v. 20. Juni.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1505.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 1870, 443.

wir durch die Reduction der Ketonester und des Nitrobenzols zu Phenylhydroxylamin erbracht und werden ihn seinerzeit durch neue Belege in anderer Richtung stützen.

Wir zeigten ferner, dass die Wirkung auf Wasser durch Alkohol, Aether etc., absolut nicht beeinträchtigt wird, und dass geringste Spuren darin gelösten Wassers noch energisch zersetzt werden, so dass man diese Lösungsmittel am einfachsten auf diese Weise entwässert<sup>1)</sup>.

Die Indifferenz gegenüber absolutem Alkohol war dem alkalimetallähnlichen Amalgam nicht anzusehen.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir nicht versäumen, in Kürze einer eigenthümlichen Reaction Erwähnung zu thun, bei der vielleicht der Alkohol mit activirtem Aluminium doch reagirt, und welche in Folge dessen unter Umständen eine Reduction mittels Aluminiums unter völligem Ausschluss von Wasser zulässt.

Selbst in völlig entwässertem Alkohol geht die Reduction von Nitroverbindungen oder Estern der Salpetersäure und salpetrigen Säure vor sich. Setzt man zu amalgamirtem Aluminium, das mit viel entwässertem Alkohol übergossen ist Nitrobenzol, Amylnitrit, Aethylnitrit oder -nitrat, so tritt nach kurzer Zeit eine so heftige Umsetzung ein, dass man gut thut, mit Eis küsserlich zu kühlen. Concentrationsänderungen ändern die Geschwindigkeit und die Intensität der Reaction beträchtlich. Bei guter Kühlung tritt keine bemerkenswerthe Gasentwicklung auf. Es schlämmt sich hierbei eine etwas grau erscheinende Masse auf, welche zumeist aus krystallartig blitzenden Blättchen besteht. Sie entsteht so reichlich, dass sie die ganze Reactionsflüssigkeit zu schleimiger Consistenz bringen kann, und enthält, auch wenn sie auf der Thonplatte im Chlorcalciumexsiccator trocknes Pulver geworden ist, Alkohol, vermuthlich imbibirt, denn sie ist so noch brennbar.

Die Vermuthung, dass ein Gemisch aus Aluminiumhydroxyd, vielleicht auch -acetat, mit Aluminiumäthylat vorliege, bestätigte sich nicht.

Es gelang nicht, durch Destillation (resp. Sublimation) im Vacuum nach den Angaben von Gladstone und Tribe<sup>2)</sup> daraus Aethylat zu isoliren. Möglicherweise liegen Zwischenkörper vor.

Das klare Filtrat enthält neben Hydroxylaminkörpern (bei Verwendung von Nitrobenzol kann man Phenylhydroxylamin daraus gewinnen) ziemlich beträchtlich Aluminium gelöst, denn auf Zusatz von Wasser scheidet sich Aluminiumhydroxyd aus.

<sup>1)</sup> Bei der Entwässerung giesst oder filtrirt man nach der ersten Einwirkung des Amalgams von dem Hydroxyd-Schlamm ab, am besten auf frisch präparirte, mit Alkohol abgospülte Blechschnitzel.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 9, 74 und 11, 1835.

Wir werden weiter untersuchen, inwieweit sich diese Reduction ohne Wasser verwerthen lässt und in welcher Form das Aluminium in der Lösung und der festen Substanz vorhanden ist.

Würzburg, August 1895.

**408. Wilhelm Koenigs: Weitere Beiträge zur Kenntniss des Merochinsens.**

[Mittheilung aus dem chem. Lab. d. kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. August.)

Das Merochinsen,  $C_9H_{15}NO_2$ , habe ich sowohl durch hydrolytische Spaltung der Anhydrobasen Cinchen und Chinen wie auch durch directe Oxydation des Cinchonins mittels Chromsäure erhalten. Die früher<sup>1)</sup> schon mitgetheilten Resultate machen das Vorhandensein einer Imidogruppe sowie eines Carboxyls im Merochinsen sehr wahrscheinlich. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure und Sublimat auf  $250^\circ$  konnte ich dasselbe unter Abspaltung von Kohlensäure in  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthylpyridin überführen. In seinem ganzen Verhalten zeigt das Merochinsen die grösste Aehnlichkeit mit den von Ladenburg und seinen Schülern synthetisch dargestellten Carbonsäuren des Piperidins. Man darf es betrachten als die Carbonsäure einer hydrirten Pyridinbase  $C_8H_{13}N$ .

Trotz mannigfacher Versuche wollte es bisher nicht gelingen, aus dem Merochinsen (oder Brommerochinsen) durch Entziehung von Wasserstoff (resp. Bromwasserstoff) die zu Grunde liegende nicht hydrirte Pyridincarbonsäure zu gewinnen; es fand immer gleichzeitig Abspaltung von Kohlensäure statt, so dass die Stellung des Carboxyls im Merochinsen unsicher bleibt. Einstweilen lässt sich nur soviel sagen, dass höchst wahrscheinlich das Carboxyl an dasselbe Kohlenstoffatom der hydrirten Pyridinbase gebunden ist, welches auch das eine der beiden Carboxyle der Cincholoiponsäure trägt. Denn bei Oxydation des durch Hydrolyse von Cinchen dargestellten Merochinsens mittels Chromsäure konnte ich in der That Cincholoiponsäure,  $C_8H_{13}NO_4$ , gewinnen.

Die Ausbeute an reinem krystallisirten salzsauren Salz dieser Säure betrug allerdings nur wenig mehr als 5 pCt. der angewandten Substanz. Indessen verläuft nach Skraup die Oxydation des Cincholoipons,  $C_9H_{17}NO_2$ , zu Cincholoiponsäure ebenfalls sehr wenig glatt; aus 2 g salzsauren Cincholoipons erhielt Skraup<sup>2)</sup> nur etwa 0.2 g nicht völlig reines cincholoiponsaures Blei. Die Ausbeute an reiner

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 900 u. 1501.

<sup>2)</sup> Wiener Monatsch. 9, 811.

Cincholoiponsäure ist also beim Cincholoipon nur wenig höher als beim Merochinen. Jedenfalls beabsichtige ich, diesen Oxydationsversuch zu wiederholen mit völlig reinem Merochinen, welches aus cinchotin-freiem Cinchonin durch Ueberführung in Cinchen und hydrolytische Spaltung dieser letzteren Base dargestellt werden soll, und welchem demnach kein Cincholoipon und keine Cincholoiponsäure beigemischt sein kann.

Erwähnt sei noch, dass Hr. Bernhart bei der Darstellung von Cincholoiponsäure aus Cinchonin nach der Vorschrift von Skraup<sup>1)</sup> ausser dieser Verbindung noch eine neue schön krystallisirte, wasserhaltige Säure erhalten hat, welche in Wasser schwerer löslich ist und viel höher schmilzt resp. sich zersetzt — über 300° — als die Cincholoiponsäure. Eine vorläufige Verbrennung, welche noch dringend weiterer Controle bedarf, ergab für die bei 120—130° getrocknete Säure Zahlen, die zwischen den Formeln  $C_7H_9NO_3$  und  $C_7H_{11}NO_3$  liegen. Letztere Formel drückt ja auch die Zusammensetzung der Egoninsäure aus, welche Liebermann neben der mit Cincholoiponsäure isomeren Tropinsäure Merling's durch Oxydation von Tropin und Egonin mit Chromsäure erhalten hat.

Aus den Resultaten eingehender Untersuchungen über das Cinchotenin, das Chitenin etc. hat Skraup<sup>2)</sup> den Schluss gezogen, es sei im sogen. »zweiten« Rest der China-Alkaloide, der bei Oxydation resp. Hydrolyse als Merochinen losgelöst wird, eine Vinyl-Gruppe  $CH:CH_2$  an ein Kohlenstoffatom des hydrirten Pyridin-Rings gebunden. Diese Annahme wurde auch von von Miller und Rhode<sup>3)</sup> befürwortet und auch mir scheint dieselbe sehr plausibel. In bestem Einklang damit steht folgende Beobachtung.

Nach früheren Versuchen von Comstock<sup>4)</sup> und mir lagert das Cinchonin leicht 2 Atome Brom an Kohlenstoff an; das so entstehende Dibromid,  $C_{19}H_{27}Br_2N_2O$ , verliert beim Kochen mit alkoholischem Kali 2 Moleküle Bromwasserstoff und geht über in das sogen. Dehydrocinchonin,  $C_{19}H_{25}N_2O$ . In dieser Base müssen also entweder die beiden Kohlenstoffatome, die im Cinchonin doppelt gebunden waren, durch Acetylenbindung mit einander verknüpft sein oder dieselbe muss zwei Doppelbindungen enthalten. Der directe Nachweis einer Acetylenbindung ist mir nun allerdings ebensowenig gelungen wie den HH. von Miller und Rhode (l. c.). Die Bildung einer Carbonyl-Gruppe, welche durch Anlagerung von 1 Molekül Wasser nach Friedel's Methode mittels 75 procentiger Schwefelsäure oder mittels Quecksilberacetat<sup>5)</sup> erfolgen sollte, liess sich nicht nachweisen.

<sup>1)</sup> Wiener Monatsh. 10, 47 u. 48.

<sup>2)</sup> Wiener Monatsh. 16, 159.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1062.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 19, 2856.

<sup>5)</sup> Kutscheroff, diese Berichte 17, 13.

Dagegen spaltet das sorgfältig gereinigte Dehydrocinchonin, in eiskalter, schwefelsaurer Lösung vorsichtig mit Permanganat oxydirt, ein Atom Kohlenstoff in Form von Kohlensäure ab und bildet reichlich Cinchotenin,  $C_{13}H_{20}N_2O_3$ . Letzteres entsteht nach Skraup bei gleicher Behandlung auch aus dem Cinchonin neben Ameisensäure, es enthält ausser dem Hydroxyl des Cinchonins ein Carboxyl und wird durch Chromsäure zu Cinchoninsäure und Cincholoiponsäure oxydirt. Da nun nach weiteren Versuchen von Skraup und seinen Mitarbeitern das Cinchotenin eine gesättigte Verbindung ist und nicht mehr so wie das Cinchonin Halogenwasserstoffsäure an Kohlenstoff anzulagern vermag, so kann das Dehydrocinchonin nicht etwa zwei Aethylenbindungen, sondern es muss eine Acetylenbindung enthalten.

Ebenso wie im Cinchonin wird wahrscheinlich auch im Merochinen eine Vinylgruppe anzunehmen sein und zwar in Bindung mit dem  $\beta$ -Kohlenstoffatom des hydrirten Pyridinringes. Allerdings sollte man dann eigentlich erwarten, dass die Oxydation des Merochinsens zu Cincholoiponsäure leichter erfolgt als die des gesättigten Cincholoipons, was aber nach Obigem nicht der Fall zu sein scheint.

Vergebens versuchte ich bisher, das Merochinen oder den Merochinenäthyläther durch Behandlung mit Natrium und kochendem Aethyl- oder Amylalkohol zu Cincholoipon zu reduciren; indessen sollen diese Versuche fortgesetzt werden. In der Hoffnung, einige Aufschlüsse über den Sitz der Doppelbindung im Merochinen zu gewinnen, habe ich das Studium der Einwirkung von Brom auf das Merochinen sowie auf dessen Aethyläther begonnen.

#### Bromwasserstoffsäures Brommerochinen,



Dasselbe entsteht, wie schon früher<sup>1)</sup> kurz berichtet, bei Behandlung von Merochinen mit kaltem Bromwasser. Diese schön krystallisirte Verbindung ist identisch mit dem Bromderivat, welches Comstock und ich durch Oxydation des Chinins oder Cinchonins mit Chromsäure und Behandlung der syrupösen Nebenproducte der Chinin- und Cinchoninsäure mit Bromwasser aufgefunden hatten. Die früher von uns<sup>2)</sup> aufgestellte Formel  $C_9H_{13}Br_2NO + \frac{1}{2}H_2O$  ist nach neueren Analysen des wiederholt aus Wasser umkrystallisirten Products zu berichtigen und zu schreiben  $C_9H_{14}BrNO_2, HBr$ .

Auch im Schmelzpunkt (248 – 250° unter Zersetzung) sowie in seinem ganzen sonstigen Verhalten zeigt das aus den Oxydationsproducten gewonnene Bromderivat völlige Uebereinstimmung mit dem aus Merochinen dargestellten Körper. Die krystallographische Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 906.

<sup>2)</sup> Comstock und Koenigs, diese Berichte 17, 1992.

gleichung, welche Hr. Eakle im mineralogischen Institut des Hrn. Prof. Groth auszuführen die Güte hatte, ergab ebenfalls völlige Identität; die Krystalle sind rhombisch, sphenoidisch-hemiëdriach.

Hr. Dr. Grünling hatte früher<sup>1)</sup> schon durch krystallographische Messung die Identität des aus den Oxydationsproducten des Cinchonins gewonnenen Bromderivats mit dem aus Chinin entstandenen Körper constatirt — ein Beweis dafür, dass auch aus dem Chinin ebenso wie aus dem Cinchonin durch Oxydation mit Chromsäure Merochinen entsteht. Dieses Resultat steht im besten Einklang mit der That- sache, dass sich das Merochinen auch durch Hydrolyse des Chinens bildet.

Das aus den Oxydationsproducten des Cinchonins dargestellte Brommerochinen liess sich durch vorsichtige Reduction mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure in der Kälte in Merochinen überführen, welches durch Darstellung des Aethyläthers identificirt wurde; das salzsaure Salz sowie das Golddoppelsalz dieses Aethers zeigten den richtigen Schmelzpunkt.

Versuche, aus dem bromwasserstoffsäuren Brommerochinen durch Erhitzen mit Eisessig und wasserfreiem Natriumacetat, mit Chinolin, Diäthylanilin oder *n*-Aethylpiperidin zwei Moleküle Bromwasserstoff abzuspalten und so zu einem weniger stark hydrirten Pyridinderivat zu gelangen, ergaben wenig befriedigende Resultate.

Comstock und ich haben schon früher mitgetheilt, dass das bromirte Nebenproduct der Cinchoninsäure, welches also identisch ist mit bromwasserstoffsäurem Brommerochinen, die Hälfte des Broms schon in der Kälte bei Behandlung mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure verliert, und dass die zweite Hälfte des Broms bei längerem Kochen mit Silbernitratlösung allmählich ebenfalls abge- schieden wird. Offenbar ist ein Molekül Bromwasserstoff am Stick- stoff angelagert, während das zweite Bromatom an Stelle von Wasser- stoff im Merochinen getreten ist. Dieses zweite Bromatom wird nun ebenfalls als Bromwasserstoff eliminirt, wenn man das Brommero- chinensalz längere Zeit mit Wasser kocht, dasselbe geht dabei über in das bromwasserstoffsäure Salz eines Oxymerochinens,  $C_9H_{15}NO_3$ .

#### Oxymerochinen, $C_9H_{15}NO_3$ .

Man stellt dasselbe dar durch 24stündiges Kochen von brom- wasserstoffsäurem Brommerochinen mit 70 Theilen Wasser am Rück- flusskühler, Schütteln der erkalteten Lösung mit überschüssigem Silber- carbonat, Ausfällen einer geringen Menge in Lösung gegangenen Silbers durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats. Der Verdampfungs-Rückstand stellt eine strahlig-krySTALLINISCHE Masse dar,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1994.

welche zur Reinigung in Methylalkohol gelöst und durch Aether krystallinisch gefällt wird.

Das Oxymerochinen enthält ein Molekül Krystallwasser, welches im Toluolbad entweicht, und besitzt nach dem Trocknen die Zusammensetzung  $C_9H_{15}NO_3$ . Es ist sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol, schwer in Aethylalkohol und kaum löslich in Aether. Es schmilzt bei ca.  $254^\circ$  unter Zersetzung.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus der mit Aether versetzten methylalkoholischen Lösung in sternförmig gruppirten Nadelchen von der Zusammensetzung  $C_9H_{15}NO_3, HCl$ , dasselbe schmilzt gegen  $208-210^\circ$ . Beim langsamen Verdunsten der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung scheidet sich das Salz  $(C_9H_{15}NO_3, HCl)_2PtCl_4$  in wasserfreien, orange gelben, schön glänzenden Kryställchen aus, die bei ca.  $240^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Das Golddoppelsalz krystallisirt aus Wasser in schönen Nadeln und schmilzt gegen  $181^\circ$  unter Zersetzung.

Auffallend ist die grosse Beständigkeit des Oxymerochins gegen eine mit etwas Soda versetzte Chanäleonlösung, von welcher Merochinen schon in der Kälte momentan, Brommerochinen nach kurzer Zeit, das Oxymerochinen erst beim Erwärmen angegriffen wird. Ausser Oxalsäure liess sich kein krystallisirtes Oxydationsproduct nachweisen. Schwefelsaure Chromsäure-Lösung wirkt ebenfalls nur schwer, Brom in überschüssiger Natronlauge kaum und Phenylhydrazin gar nicht ein.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Acetylverbindung, die durch längeres Kochen mit Wasser wieder verseift wird, und welche ein gut krystallisirtes Aurochlorat bildet, das bei  $214^\circ$  unter Gasentwicklung schmilzt.

Es gelang nicht das Oxymerochinen nach Art des Piperidons von Schotten durch Erhitzen mit Natronlauge oder Barytwasser in das Salz einer der  $\delta$ -Amidovaleriansäure entsprechenden Säure überzuführen; durch Kohlensäure liess sich das Baryum vollständig wieder ansfällen und ebensowenig liess sich ein Natronsalz gewinnen.

Während das Merochinen sich mit der grössten Leichtigkeit durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die methylalkoholische Lösung ätherificiren lässt, lassen sich das Brommerochinen und namentlich das Oxymerochinen nach dieser Methode nur schwer verestern.

Phosphorchloride, Brom sowie Kaliumisocyanat wirken nur schwer auf salzsaures Oxymerochinen ein.

Durch Erhitzen von bromwasserstoffsauerm Brommerochinen mit trockenem Brom im Einschmelzrohr auf  $100^\circ$  sowie durch Bromiren von salzsaurem Merochinenäthyläther in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur entstehen höher gebromte Derivate des Merochins, darunter eine schön krystallisirte, farblose, gegen  $184^\circ$  unter Zersetzung schmelzende Verbindung, welche vorläufiger Analyse zufolge

das bromwasserstoffsäure Salz eines Tribrommerochinens oder eines Monobrommerochinendibromids zu sein scheint. Mit der Untersuchung dieser bromreicheren Derivate bin ich zur Zeit noch beschäftigt.

Bei Ausführung der vorstehend skizzirten Versuche hat mich Hr. Karl Bernhart mit gewohntem Eifer und Geschick unterstützt, wofür ich demselben besten Dank sage.

**409. A. Ladenburg: Ueber Racemie  
und über Wärmetörungen beim Vermischen von Flüssigkeiten.  
(Eingegangen am 7. August.)**

Meine vor einigen Jahren geäußerte Ansicht, wonach das synthetische inactive Coniin eine racemische Verbindung sei, hat zu einer Discussion mit Hr. E. Fischer geführt, der behauptet, dass bei keiner flüssigen Substanz die Racemie bisher habe erwiesen werden können. Seine Deductionen gipfeln in dem Satz, dass noch Niemand bisher aus einer Temperaturerniedrigung beim Vermischen von Flüssigkeiten auf den Eintritt einer chemischen Reaction geschlossen habe, und er verweist zur Begründung derselben auf ältere Versuche von Bussy-Buignet<sup>1)</sup>.

Dagegen habe ich zu erwidern, dass Hr. Fischer meine Abhandlung nicht correct beantwortet hat. Ich sagte nämlich (diese Berichte 28, 164): »ich glaube aus dieser Wärmetönung, da das specifische Gewicht sich nicht ändert, auf eine chemische Veränderung schliessen zu müssen u. s. w.

Unter den Versuchen von Bussy-Buignet ist aber nicht ein einziger, bei dem nicht eine Veränderung des specifischen Gewichts constatirt wurde. Diese Versuche sind also für die vorliegende Frage durchaus belanglos und damit auch der Widerspruch des Hr. Fischer.

Nimmt man hinzu, dass die Ansichten sachverständiger Collegen, die sich speciell mit Thermochemie beschäftigen, der des Hr. Fischer gerade entgegengesetzt sind, d. h. dass sie, wie ich, annehmen, eine Wärmetönung beim Vermischen von Flüssigkeiten, falls keine Veränderung des specifischen Gewichts stattfindet, deute auf eine chemische Reaction, so hätte ich die Angelegenheit damit für erledigt halten können. Allein ich habe geglaubt, diese Gelegenheit benutzen zu sollen, um diese Frage, über die ich keine speciellen Versuche gefunden habe, experimentell und definitiv zu erledigen.

Da es sich offenbar hier darum handelte, sehr kleine Temperaturänderungen mit Sicherheit und fehlerlos zu constatiren, so habe ich

<sup>1)</sup> F. Fischer, diese Berichte 28, 1153.

mir zunächst einen Thermostaten construirt, der sich für diese Zwecke sehr nützlich erwiesen hat<sup>1)</sup>. Derselbe besteht aus einem cylindrischen Kasten mit 3fachen Wänden und Böden, die von einander durch Zwischenräume von etwa 2—3 cm und durch Filzüberzüge getrennt sind. Auch die äussere Wand ist vollkommen durch einen Filzüberzug bedeckt. Die oberen Deckel enthalten 2 Oeffnungen zur Aufnahme der 2 Röhren mit Flüssigkeiten. Die eine Röhre wird durch einen Stopfen ziemlich fest in den Kasten gesteckt, die andere wird an einem langen Holzhalter frei in den Kasten gehängt. In beiden Röhren befinden sich die zu mischenden Flüssigkeiten und darin Thermometer. In der fest eingesteckten Röhre war ein Beckmann-Thermometer in  $\frac{1}{100}^{\circ}$  getheilt, an welchem man mittels des Fernrohres nahezu  $0.001^{\circ}$  ablesen kann; in der zweiten Röhre war ein in  $0.1^{\circ}$  getheiltes Normalthermometer aus Jenenser Glas eingetaucht, auf welches das erstere genau eingestellt worden war. Es wurden stets gleiche Volume von Flüssigkeiten gemischt, die vor der Mischung einige Stunden im Thermostaten verweilt hatten, sodass sie gleiche Temperatur besaßen und ihre Temperatur nur um  $0.001—0.002^{\circ}$  pro Minute änderten. In einem gegebenen Augenblick wurde das Normalthermometer aus der Röhre entfernt und der Inhalt der letzteren in die andere Röhre gegossen, indem die erstere an dem etwa 1 m langen Halter emporgehoben und ausgeleert wurde. Dabei wurde das Beckmann-Thermometer beobachtet, was auch noch einige Zeit nachher geschah, bis auch nach wiederholtem Rühren keine anderen Temperaturschwankungen wie vor der Mischung zu beobachten waren.

Dass der Apparat richtig functionirte, wurde daran erkannt, dass beim Vermischen von gleichen Flüssigkeiten, die vorher auf dieselbe Temperatur gebracht worden waren, keine sichtbare Temperaturveränderung entstand.

Noch eine Bemerkung möge hier hinsichtlich der Bestimmung des specifischen Gewichts eingeschaltet werden. Dieses wurde in Pyknometern von etwa 25 ccm Inhalt, welche einen capillaren Hals mit Marke hatten, bestimmt, so dass die Angaben bis auf die 4. Decimalstelle zuverlässig sind.

I. Mischung von Methylalkohol  $d_{21.5} = 0.7925$   
mit Aethylalkohol  $d_{21.5} = 0.7893$ .

Temperatur vor der Mischung . . . .	3.150	3.235
» nach » » . . . .	3.115	3.210
	— 0.035	— 0.025

Spec. Gewicht der Mischung  $d_{21.5} = 0.7908$  (ber. Mittel 0.7909).

<sup>1)</sup> Ich glaube annehmen zu sollen, dass ähnliche Apparate schon bekannt sind und gebe deshalb nur eine oberflächliche Beschreibung.

II. Mischung von Isobutylalkohol (Sdp. 107.5—108°) $d_{17.6} = 0.8047$			
mit Amylalkohol ( > 130.5—131°) $d_{17.6} = 0.8125$ .			
Temperatur vor der Mischung	. . . . .	3.415	3.362
» nach »	» . . . . .	3.445	3.379
		+ 0.030	+ 0.017
Spec. Gewicht der Mischung $d_{17.6} = 0.8085$ (ber. Mittel 0.8086).			
III. Mischung von Isobutylformiat (Sdp. 97 — 97.5°) $d_{17.6} = 0.8788$			
mit Isoamylformiat ( > 122.5—123.5°) $d_{17.6} = 0.8777$			
Temperatur vor der Mischung	. . . . .	3.505	3.575
» nach »	» . . . . .	3.505	3.565
		0.000	— 0.010
Spec. Gewicht der Mischung $d_{17.6} = 0.8782$ (ber. Mittel 0.8782).			
IV. Isobutylacetat (Sdp. 116—116.7°) $d_{17.6} = 0.8725$ und Normalpropyl-			
acetat (Sdp. 100—100.75°) $d_{17.6} = 0.8868$ .			
Temperatur vor der Mischung	. . . . .	4.240	4.420
» nach »	» . . . . .	4.220	4.401
		— 0.020	— 0.019
Spec. Gewicht der Mischung $d_{17.6} = 0.8800$ (ber. Mittel 0.8797).			
V. Xylol (käufl.) $d_{16.5} = 0.8653$ und Toluol $d_{16.5} = 0.8666$ .			
Temperatur vor der Mischung	. . . . .	3.280	3.150
» nach »	» . . . . .	3.222	3.119
		— 0.058	— 0.031
Spec. Gewicht der Mischung $d_{16.5} = 0.8656$ (ber. Mittel 0.8659).			
VI. Metaxylol (Sdp. 138—139°) $d_{16.5} = 0.8688$			
Paraxylol ( > 137° ) $d_{16.5} = 0.8653$ .			
Temperatur vor der Mischung	. . . . .	2.945	
» nach »	» . . . . .	3.010	
		+ 0.065	
Spec. Gewicht der Mischung $d_{16.5} = 0.8672$ (ber. Mittel 0.8670).			
VII. Buttersäure (Sdp. 161 — 162 ) $d_{17} = 0.9625$			
Isobuttersäure ( > 152.5—153.5) $d_{17} = 0.9536$ .			
Temperatur vor der Mischung	. . . . .	3.354	
» nach »	» . . . . .	3.338	
		— 0.016	
Spec. Gewicht der Mischung $d_{17} = 0.9583$ (ber. Mittel 0.95805).			

Aus diesen Versuchen geht mit Bestimmtheit hervor, dass beim Mischen von Flüssigkeiten, die chemisch nicht aufeinander einwirken, deren spezifische Gewichte nahe gleich sind und die bei der Mischung keine oder nur ganz unbedeutende Contractionen zeigen, keine oder nur sehr verschwindende Wärmetönungen entstehen, die calorimetrisch kaum hätten constatirt werden können.

Erheblicher werden diese Wärmetönungen, wenn die specifischen Gewichte weiter aus einander liegen und wenn durch das Mischen Contractions oder Ausdehnungen stattfinden.

VIII. Toluol  $d_{16.5} = 0.8675$  und Benzol  $d_{16.5} = 0.8835$ .

Temperatur vor der Mischung . . . . .	3.375	3.372
'  nach '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '	2.942	3.050
	- 0.433	- 0.322

Spec. Gewicht der Mischung  $d_{16.5} = 0.8740$  (ber. Mittel 0.8755).

IX. Xylol (Sdp. 137—138°)  $d_{16.5} = 0.8653$  und Benzol  $d_{16.5} = 0.8839$ .

Temperatur vor der Mischung . . . . .	3.162
'  nach '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '	2.550
	- 0.612

Spec. Gewicht der Mischung  $d_{16.5} = 0.8726$  (ber. Mittel 0.8746).

Werden die zu mischenden Flüssigkeiten so gewählt, dass noch grössere Unterschiede im specifischen Gewicht stattfinden, so können sogar sehr starke Wärmetönungen beobachtet werden, wie dies bei den Versuchen von Bussy und Buignet der Fall ist. Ich habe ein solches Beispiel auch untersucht, das durch seine grosse Wärmetwicklung bemerkenswerth ist.

Mischung von Aether  $d_{15} = 0.7208$  mit Chloroform  $d_{15} = 1.5012$ .

Temperatur vor der Mischung . . . . .	18.93
'  nach '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '  '	31.20
	+ 12.27

Spec. Gewicht der Mischung  $d_{15} = 1.1282$  (ber. Mittel 1.1110).

Hier entspricht der bedeutenden Contraction die auffallend starke Wärmetwicklung.

Schliesslich habe ich noch einen Versuch gemacht, der bezweckt, die Natur des Dipentens festzustellen, über die noch keine bestimmte Anschauung verbreitet ist. Die dazu nöthigen Präparate von *d*- und *l*-Limonen verdanke ich der grossen Liberalität der Firma Gehe & Co. in Leipzig, der ich hierfür meinen besonderen Dank ausspreche.

Bei der Mischung von *d*- und *l*-Limonen entstand eine Temperaturerhöhung von  $+ 0.04^{\circ}$ , ein Zeichen, dass keine chemische Veränderung eingetreten war. Es muss daher das Dipenten als *i*-Limonen bezeichnet werden.

Ich habe nun denselben Versuch auch mit den Lösungen der *d*- und *l*-Limonentetrabromide in Essigester ausgeführt und bei dem Zusammengiessen ziemlich concentrirter Lösungen der beiden Bromide eine ziemlich bedeutende Temperaturerhöhung beobachtet. Allein der Versuch beweist nichts, da gleichzeitig das verhältnissmässig schwer

lösliche Dipententetrabromid auskristallisiert<sup>1)</sup>. Es kann übrigens keinem Zweifel unterliegen, dass das Dipententetrabromid eine racemische Verbindung ist, wie es Wallach auch stets ansah.

Zum Schluss darf ich noch darauf hinweisen, dass aus der grossen Temperaturerniedrigung, die beim Vermischen von *d*- und *l*-Coniin entsteht, mit Sicherheit auf die racemische Natur des synthetischen Coniins geschlossen werden kann.

Hrn. Dr. Klingenstein, der mich bei den Versuchen bestens unterstützte, sage ich herzlichen Dank.

#### 410. A. Ladenburg: Ueber molekulare Symmetrie und Asymmetrie.

(Eingegangen am 7. August.)

Seit die Lehre von dem asymmetrischen Kohlenstoff die Grundlage eines erheblich anwachsenden Wissenszweigs geworden ist, müssen von dem Chemiker Kenntnisse über stereometrische Verhältnisse gefordert werden, die er seit Abgang von der Schule event. schon vergessen hat. So mag es kommen, dass hinsichtlich dieser Dinge Irrthümer vorkommen, die z. Th. nicht ganz unerheblich sind. Auf einen solchen möchte ich hier hinweisen.

Vielfach ist die Ansicht verbreitet, dass ein Körper oder ein Molekül Enantimorphie zeige, sobald es keine Symmetrieebene besitzt, und doch ist dieser Satz nicht richtig.

Zweifellos ist ein Körper (Molekül) mit seinem Spiegelbild identisch, d. h. er kann nicht in enantimorphen Formen auftreten, wenn er eine Symmetrieebene aufweist. Eine Symmetrieebene theilt eben bekanntlich einen Körper in 2 Hälften, von denen die eine Hälfte das Spiegelbild der andern ist.

Doch giebt es auch Körper, die keine Symmetrieebene besitzen und doch mit ihrem Spiegelbild identisch sind. Der Fall ist nicht häufig, er findet sich aber z. B. bei den Diazipiperazinen realisiert<sup>2)</sup>.

Von diesen haben einige die Formel  $PN \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CHR} \\ \text{CHR} \cdot \text{CO} \end{matrix} NP$ . Offenbar können sie in 2 Formen auftreten, die meist als cis-trans-Isomerie bezeichnet wird. Keine dieser beiden Formen (vergl. Fig. 1 und 2) besitzt eine Symmetrieebene; sie sollten sich also beide in 2 optisch

<sup>1)</sup> Wie mir Hr. Prof. Wallach mittheilt, hat er schon früher denselben Versuch mit demselben Erfolg ausgeführt.

<sup>2)</sup> Vergl. Bischoff, Diese Berichte 28, 1977; 25, 2950.

Isomere spalten lassen, so dass im Ganzen 4 Isomere eines solchen Körpers zu erwarten wären<sup>1)</sup>.

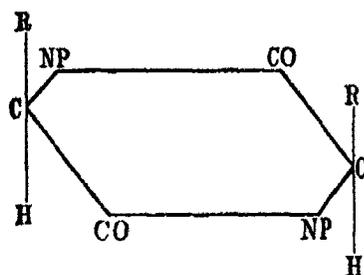


Fig. 1.

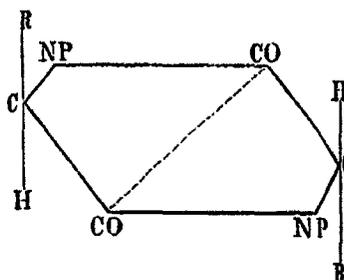


Fig. 2.

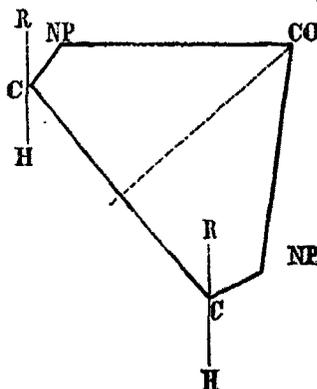


Fig. 3.

Andrerseits hat die Formel  $\text{PN} \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CHR} \\ \text{CHR} \cdot \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{NP}$  2 gleiche asymmetrische Kohlenstoffatome. Es dürften also wie bei der Weinsäure nur 3 isomere Formen, von denen 2 activ sind, auftreten.

Dieser eigenthümliche Widerspruch hat mich veranlasst, der Sache näher zu treten. Die Lösung des Widerspruches habe ich in dem Satze gefunden, dass auch Moleküle, die eine Pseudosymmetrie ebene besitzen, mit ihrem Spiegelbild identisch sind. Unter Pseudosymmetrie ebene verstehe ich eine Ebene, die das Molekül in 2 Hälften theilt, sodass die eine Hälfte durch Drehung zum Spiegelbild der anderen Hälfte wird.

<sup>1)</sup> Vergl. auch van't Hoff: Die Lagerung der Atome im Raum, 2te Auflage S. 87.

Fig. 2 hat eine solche Pseudosymmetrieebene, die durch die Punkte CO . CO hindurchgeht. Schneidet man die Figur in dieser Richtung entzwei, dreht die eine Hälfte und legt sie wieder an, so erhält man Fig. 3, die nun aus 2 symmetrischen Hälften besteht. Auch kann man sich durch ein Modell leicht überzeugen, dass Fig. 2 mit ihrem Spiegelbild identisch ist<sup>1)</sup>.

Bei diesen Betrachtungen ist auf die Asymmetrie des Stickstoffs keine Rücksicht genommen. Würde ein Körper der bezeichneten Art in mehr als 2 optisch activen Formen auftreten, so müssten darin neue Beweise für die Asymmetrie des Stickstoffs gefunden werden.

#### 411. G. Werner: Ueber einige neue Derivate des *m*-Oxybenzaldehyds.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 7. August.)

Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Ladenburg habe ich es unternommen, die Einwirkung von fetten und fettaromatischen Säuren auf *m*-Oxybenzaldehyd näher zu untersuchen. Tiemann und Ludwig<sup>2)</sup> hatten den Aldehyd mit essigsaurem Natrium condensirt, wobei sie die Acetmetacumarsäure erhielten. Ich wollte diese Untersuchung auf eine Anzahl anderer Säuren ausdehnen.

Den zu diesen Versuchen nöthigen Aldehyd erhielt ich aus den Höchster Farbwerken, denen ich dafür meinen besten Dank ausspreche.

Ich liess zuerst auf den Aldehyd Bernsteinsäure einwirken, konnte aber kein günstiges Resultat erhalten.

Molekulare Theile von *m*-Oxybenzaldehyd, sorgfältig getrocknetem bernsteinsaurem Natrium und die vierfache Menge Essigsäureanhydrid wurden in einem mit Rückflusskühler versehenem Kolben 4—5 Stunden im Sieden erhalten. Das Reactionsproduct wurde, ehe es erstarrte, in heisses Wasser eingetragen, worauf sich ein fester, brauner Körper abschied. Derselbe wurde mit kohlensaurem Natrium gekocht und die abfiltrirte hellbraune Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt. Der sich abscheidende eisenoxydhydratähnliche Niederschlag konnte aus keinem Lösungsmittel, weder aus Alkohol noch Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform umkrystallisirt werden. Ich änderte die Reaktionsbedin-

<sup>1)</sup> In der Krystallographie sind ähnliche Erscheinungen unter dem Namen »Zwillingsbildung« längst bekannt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 2043.

gungen durch Herabsetzung der Temperatur und Aenderung der Mengenverhältnisse auf die mannigfaltigste Weise, ohne aber darum ein besseres Resultat zu erhalten.

Auch die Versuche mit einer anderen zweibasischen Säure, mit Malonsäure, lieferten ein negatives Ergebniss, obgleich die Versuchsbedingungen noch vorsichtiger gestaltet wurden.

Weit günstiger verlief die Condensation mit Phenyllessigsäure.

Gleiche Theile gut getrocknetes phenyllessigsäures Natrium und *m*-Oxybenzaldehyd wurden fein pulverisirt und mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid 5—6 Stunden im Sieden erhalten. Die dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit wurde in viel heisses Wasser eingetragen, worauf sich ein fester amorpher Körper von gelblich-weisser Farbe abschied. Es wurde einige Stunden stehen gelassen und das erhaltene Reactionsproduct abgesaugt und mehrmals gewaschen.

Dasselbe wurde nun einige Zeit mit Kalilauge gekocht, um die harzigen, die Krystallisation sehr erschwerenden Beimengungen abzuscheiden. Die abfiltrirte klare Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt und der sich abscheidende weisse Niederschlag aus siedendem heissem Wasser umkrystallisirt. Es schied sich schöne, weisse, seidenglänzende Nadelchen ab, die bei 100° getrocknet, einen Schmelzpunkt von 142° zeigten.

Die Analyse stimmte auf die Formel  $C_6H_4(OH) \cdot CH : C \cdot COOH$   
 $C_6H_5$

Ber. Procente: C 75, H 5.  
 Gef. » » 74.82, » 5.2.

Die Säure ist also als eine *m*-Oxystilbenmonocarbonsäure zu bezeichnen. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Das Silbersalz,  $C_{15}H_{11}O_3 Ag$ .

Auf Zusatz einer concentrirten Silbernitratlösung zu der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, der sich leicht in kochendem Wasser löst. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in concentrisch gruppirten Nadeln aus. Es ist nicht sehr lichtbeständig und färbt sich bald am Tageslichte braun.

Ber. Procente: Ag 36.12.  
 Gef. » » 36.02.

Das Kalksalz,  $(C_{15}H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$ .

Die wässrige Lösung der Säure wurde einige Zeit mit Calciumcarbonat bis zum Verschwinden der sauren Reaction gekocht, vom überschüssigen Calciumcarbonat abfiltrirt und stark eingedampft. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich das Salz in glänzenden spitzen Nadeln ab. Es ist sehr leicht löslich in Wasser.

Ber. Procente: Ca 7.24.  
 Gef. » » 7.10.

Das Baryumsalz wurde in analoger Weise erhalten. Es krystallisiert aus der concentrirten Lösung in kleinen, wohl ausgebildeten Prismen und enthält 3 Mol. Krystallwasser.

Ber. Procente: Ba 20.48.  
 Gef. » » 20.40.

Das Zinksalz krystallisiert aus der mit Zinkvitriol versetzten Lösung des Kalium- oder Ammoniaksalzes beim Eindampfen in langen, durchsichtigen Nadeln, die wegen ihrer grossen Zerflieslichkeit nicht analysirt werden konnten.

Der Aethylester,  $C_{15}H_{11}O_2 \cdot OC_2H_5$  wurde durch Sättigung der alkoholischen Lösung der Säure mit trockener Salzsäure erhalten. Die sich dunkelbraun färbende Flüssigkeit wird in Wasser eingetragen und der sich abscheidende Niederschlag aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Nach längerem Stehen scheiden sich prachtvolle, federförmige Krystalle ab, die bei  $183^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 76.12, H 5.97.  
 Gef. » » 75.83, » 6.21.

Aus der Säure ging ich durch Abspaltung von Kohlensäure zu dem entsprechenden Phenol, dem *m*-Oxystilben über.

Im Metallbade wurde in einem schwer schmelzbaren Rundkolben die Säure schnell etwa  $100^\circ$  über den Schmelzpunkt erhitzt, wobei Gasentwicklung eintrat.

Beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem gelben durchsichtigen Körper, der sich nur zum geringen Theile in kohlen-saurem Natrium löste. Der Rückstand wurde in Kalilauge gelöst und mit Säure wieder gefällt. Es schied sich eine flockige, weisse Masse ab, die sich im Gegensatz zu der Säure in Wasser leicht löslich zeigte und beim Eindampfen in langen dünnen Nadeln auszukrystallisiren begann. Der Schmelzpunkt liegt bei  $180^\circ$ . Der Körper ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und färbt sich beim Liegen an der Luft. Mit Eisenchlorid giebt er eine dunkelrothe Färbung.

Man erhält den Körper auch durch Erhitzen des Silbersalzes im Kohlensäurestrom. Es schmilzt dabei zusammen und unter schwacher Verkohlung und Entwicklung aromatisch riechender Dämpfe geht ein festes Sublimat über. Dasselbe wird durch Lösen in verdünnter Natronlauge, Fällen der alkalischen Lösung mit Kohlensäure und Umkrystallisiren des Niederschlages gereinigt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_4(OH) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ .  
 Procente: C 85.71, H 6.12.  
 Gef. » » 85.63, » 6.34.

## Einwirkung von Propionsäure.

Die Condensation mit propionsaurem Natrium wurde in derselben Weise wie mit Phenyllessigsäure versucht. Es schied sich beim Eintragen des Reactionsproductes in Wasser ein dunkles, braunes Oel ab, das nach einiger Zeit zu einem Harz erstarrte. Dasselbe wurde in heisser Kalilauge gelöst und mit Schwefelsäure wieder gefällt. Es schied sich ein gelblich-weisser Körper ab, der aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde und nach längerem Stehen sich in Form von glanzglänzenden Täfelchen absetzte. Diese zeigten bei 100° getrocknet einen Schmelzpunkt von 130°.

Die Analyse stimmte auf die Formel  $C_6H_4(OH).CH:C.CO_2H$ .  
 $CH_3$

Analyse: Ber. Procente: C 67.41, H 5.62.  
 Gef. » » 67.39, » 5.84.

Das Silbersalz,  $C_{10}H_9O_3$ . Die kalte neutrale Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Silbernitrat einen dicken, weissen Niederschlag, der sich leicht am Licht rosa und dann schwarz färbt. Trotz schnellen Absaugens und sofortigen Aufbewahrens im Dunkeln konnte das Salz nicht völlig unzersetzt analysirt werden.

Das Zinksalz,  $(C_{10}H_9O_3)_2Zn$ , entsteht, wenn man die Lösung des Kaliumsalzes mit Zinkvitriol versetzt. Es bildete sich ein weisser flockiger Niederschlag, der abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen wurde.

Ber. Procente: Zn 15.51.  
 Gef. » » 15.49.

Diese Säure, die als *m*-Oxyphenylcrotonsäure zu bezeichnen wäre, lässt sich leicht in eine um zwei Wasserstoffatome reichere Säure überführen.

Wenn man 1 Th. derselben mit 40—50 Th. Wasser und 40 Th. festem, 4 proc. Natriumamalgam auf dem Wasserbade 1 Stunde erwärmt, die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit mit Schwefelsäure ansäuert und mit Aether ausschüttelt, so hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers die reducirte Säure in langen, zu Büscheln vereinigten, spiesigen Kryställchen. Die Verbindung krystallisirt sehr schön, wenn man ihre Auflösung in Benzol mit Ligroïn versetzt. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn löslich und schmilzt bei 63°.

Eine wässrige Auflösung des neutralen Ammoniaksalzes giebt folgende Reactionen: Zinksulfat erzeugt einen weissen flockigen Niederschlag, Kupfersulfat ruft eine grüne krystallinische Fällung hervor. Silbernitrat fällt ein weisses Silbersalz, welches sich aus der heissen Lösung krystallinisch abscheidet.

Analyse: Ber. Procente: C 66.66, H 6.66.  
 Gef. » » 66.24, » 6.60.

In analoger Weise wie der *m*-Oxybenzaldehyd liess sich der Aethyl-*m*-oxybenzaldehyd mit Säuren condensiren.

Zur Alkylation des Aldehyds stehen zwei gleich gute Methoden zur Verfügung. Man kann einmal den Aethyl-*m*-oxybenzaldehyd durch mehrstündiges Digeriren einer alkoholischen Lösung von *m*-Oxybenzaldehyd, Kaliumhydrat und Jodäthyl in geschlossenen Gefässen bei 100° bereiten. Man verjagt nach Zusatz von Wasser den Alkohol und treibt das sich dabei ausscheidende Oel im Dampfstrom über.

Oder man erhitzt eine concentrirte wässrige Lösung von äthylschwefelsaurem Natrium und berechneten Mengen von Aldehyd und Natronlauge am besten vom spec. Gew. 1.33 in einem Rundkolben, der mit Rückflusskühler versehen ist. Nach 4stündigem Kochen, welches in der Regel von sehr starkem Stossen begleitet wird, wird der Kolbeninhalt mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt und dann der Aether abgedampft. Es hinterbleibt ein dunkelbraunes Oel, das der fractionirten Destillation unterworfen, einen bei 245° ziemlich constant übergehenden Körper liefert, den Aethyl-*m*-oxybenzaldehyd. Derselbe stellt ein gelbes Oel von aromatischem Geruch dar, welches mit saurem schwefligsaurem Natrium eine schwer lösliche Doppelverbindung liefert. Es ist leicht zersetzbar und färbt sich bald braun.

Die Analyse ergab die Formel  $C_8H_4(CO^1H)(O^3C_2H_5)$ .

Analyse: Ber. Procente: C 72.00, H 6.60.  
Gef. » » 72.00, » 6.85.

#### Die Condensation von Aethyl-*m*-oxybenzaldehyd mit Essigsäure.

Gleiche Theile des Aldehyds, geschmolzenen, pulverisirten essigsauren Natriums und Essigsäureanhydrid wurden in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben 4—5 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Die Flüssigkeit wird dann in heisses Wasser eingetragen, aus welchem sich ein dunkles, schweres Oel abscheidet, welches nach einiger Zeit zu einer braunen festen Masse erstarrt. Dieselbe wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und schied sich in schönen weissen verfilzten Nadeln ab. Der Schmp. liegt bei 122°.

Die Säure ist als Aethyl-*m*-cumarsäure anzusprechen und hat die Formel  $C_8H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot CH : CH \cdot COOH$

Analyse: Ber. Procente: C 68.39, 6.21.  
Gef. » » 68.07, 6.46.

In analoger Weise vollzog sich die Condensation mit Propionsäure. Die hier resultirende Säure krystallisirt sehr schön in langen spiessigen Krystallen von schöner weisser Farbe. Sie schmelzen bei 80°.

Die Säure, die als Aethyl-m-oxphenylcrotonsäure zu bezeichnen ist, hat die Formel  $C_6H_4(O C_2H_5) \cdot CH : C \cdot COOH$

CH<sub>3</sub>

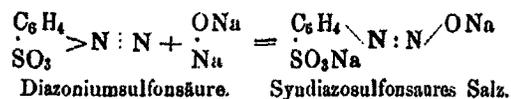
Analyse: Ber. Procente: C 69.90, 6.69.  
Gef. » » 69.72, 7.02.

412. A. Hantzsch und D. Gerilowski: Ueber die Diazosulfanilsäure und ihre stereoisomeren Salzreihen.

(Eingegangen am 12. August.)

Wie der Eine von uns gezeigt hat, sind die bisher als »normal« bezeichneten Diazoverbindungen in zwei durchaus getrennte, obgleich genetisch innig zusammenhängende Gruppen zu trennen: in die ammoniumähnlichen Diazoniumsalze (Salze des Diazobenzols mit Säuren) und in die azoähnlichen oder oximähnlichen eigentlichen normalen Diazoverbindungen, welche sterisch als Synverbindungen aufzufassen sind, ihre sterischen Isomeren in den Antidiazoverbindungen aufweisen, und von denen bisher Alkalisalze, Sulfonsäuren und Cyanide des Diazobenzols bekannt sind.

Es wurde auch bereits erwähnt, dass auf Grund der hiermit veröffentlichten Untersuchung die aus Amidosulfonsäuren hervorgegangenen Diazosulfonsäuren, vor allem die gewöhnliche Diazosulfanilsäure, im freien Zustande höchst wahrscheinlich betainähnliche innere Anhydride vom Diazoniumtypus, also »Diazoniumsulfonsäuren« darstellen, dass aber ihre nunmehr in zwei isomeren Formen nachgewiesenen Salzreihen beide der Structurformel  $SO_3Me \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot OMe$  entsprechen, dass sie also stereoisomer sind und als solche den Metallsalzen der stereoisomeren Oxime völlig parallel sind<sup>1)</sup>. Durch die Einwirkung des Alkalis verwandelt sich also die Diazoniumsulfonsäure in Syndiazosulfonsäure:



Mit anderen Worten: die ammoniumähnliche Diazoniumverbindung verwandelt sich in die auf den Ammoniaktypus zu beziehende normale Diazoverbindung unter ganz ähnlichen Bedingungen, unter denen Ammoniumverbindungen überhaupt in Ammoniakverbindungen übergehen.

<sup>1)</sup> Man vergleiche hierzu den von Hrn. Bamberger angeblich erbrachten Beweis, »dass die von Hantzsch mit so liebevoller Ausführlichkeit geschilderte Parallele zwischen Oximen und Diazoverbindungen in Wirklichkeit gar nicht existirt«. Diese Berichte 28, 225.

Die auf diese Weise primär entstehende normale Salzreihe, die »Synsalze«, dürften als die ersten leicht erhältlichen und gut charakterisirten Alkalisalze von dem Typus  $R \cdot N_2 \cdot OMe$  und von der Configuration  $\begin{matrix} R \cdot N \\ \vdots \\ MeO \cdot N \end{matrix}$

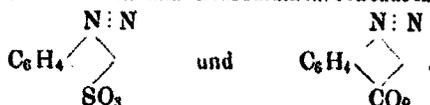
ein gewisses Interesse darbieten. Denn das normale Diazobenzolkalium,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OK$  ist zwar bereits von Griess beschrieben und sogar analysirt, auch von Schraube und Schmidt vor Kurzem wieder dargestellt worden; allein jedenfalls ist es sehr schwer rein zu gewinnen, da es Bamberger nicht frei von Isosalz erhalten konnte<sup>1)</sup>. Das normale Syn-Natriumsalz der Diazosulfanilsäure ist dagegen ein relativ beständiges, bei gewöhnlicher Temperatur beliebig lange haltbares Salz, welches durchaus nicht die nach Bamberger der normalen Diazoalkalisalzen angeblich zukommende »Zersetzlichkeit selbst bei niedriger Temperatur« besitzt. Diese Alkalisalze können ferner keineswegs »kaum anders als unter dem Schutze überschüssigen Alkalis bestehen« — (was nach Hrn. Bamberger eigentlich jeder wissen sollte!); sie sind im Gegentheil auch in rein wässriger Lösung als solche beständig. Danach ist endlich keineswegs »die Acidität der Diazohydrate so gering, dass sie der Formel  $\begin{matrix} R \cdot N \cdot OH(OMe) \\ \vdots \\ N \end{matrix}$

im Wege stünde« — sie ist im Gegentheil gar nicht unbedeutend und vor allem etwa von derselben Ordnung, wie die der Isodiazohydrate, was aus dem Ionenzustande beider isomeren Reihen in wässriger Lösung hergeleitet werden wird. Daraus folgt also, gerade auch deshalb, weil sich das wirkliche, in den Säuresalzen des Diazobenzols enthaltene Diazonium  $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \\ \vdots \\ N \end{matrix}$  wie ein vollkommenes Alkalimetall verhält, die Unmöglichkeit der auf diesen Typus bezogenen Bamberger'schen Strukturformel der normalen Alkalisalze, und die zwingende Nothwendigkeit, dass die normalen und die Iso-Salze des Diazobenzols stereoisomer sein müssen als Syn- und Anti-Verbindungen.

Dass die freie Diazosulfanilsäure entgegen der bisher üblichen Diazoformel  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} N:N \\ \vdots \\ S O_2 \end{matrix} > O$  ein »inneres Diazoniumsulfonat« darstellt, ist schon a priori mindestens höchst wahrscheinlich, seitdem gezeigt worden ist, dass der Diazoniumtypus überhaupt die in saurer Lösung allein existenzfähige Atomgruppierung darzustellen scheint. Danach wird er sich bei denjenigen Benzolderivaten, welche bereits in ihrem Molekül saure Gruppen besitzen, spontan herstellen, sobald diese Gruppen nicht durch Alkali abgesättigt sind. In der That zeigen nach unseren Beobachtungen nicht nur die sogen. Diazo-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 226.

sulfanilsäure, sondern auch Ortho- und Metadiazosulfonsäuren, dergleichen nach Hrn. W. Davidson die freie Diazoanthranilsäure, vollständig die Eigenschaften der dem Taurin oder dem Glycocol analogeren Salze; entsprechend der Auffassung als innere Anhydride von Diazoniumsulfonsäuren und Diazoniumcarbonsäuren:



Dass diese Körper in Wasser, nicht aber in Aether löslich sind, ist bereits bekannt; weniger dagegen, dass sie ebenso wie die Diazoniumsalze, in reinem Zustande vollständig neutral reagiren. Sodann sind sie vollkommen farblos. Diese Eigenschaften sprechen um so mehr für die salzähnliche Constitution und den Diazoniumtypus, als die inneren Sydiazooanhydride, wozu die Orthodiazophenole und naphthole, aber in gewissem Sinne auch die fetten Diazokörper, z. B. Diazoessigäther, gehören:



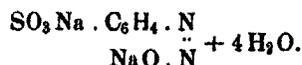
in Aether löslich sind und im festen Zustande ebenso wie in Lösung eine mehr oder minder ausgesprochene Farbe besitzen, entsprechend ihrer azoähnlichen Constitution.

Wir haben auch das Molekulargewicht, zunächst bei der diazotirten Sulfanilsäure, in wässriger Lösung bestimmt. Dasselbe entspricht der einfachen Formel:

Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_3$ : Mol.-Gew. 184, Gef. 167 und 176

und es besteht somit zum mindesten keine Veranlassung, wie dies z. B. für die Amidoessigsäure und andere innere Salze noch theilweise geschieht, verdoppelte Molekularformeln zu gebrauchen. Der Zustand der wässrigen Lösung dieser und verwandter Diazoniumsulfonsäuren wird von dem Bienen von uns noch genauer untersucht werden.

Syn-Diazobenzolsulfonsaures Natrium,



Dieses »Synsalz« kann verhältnissmässig leicht, jedoch nur aus völlig reinen Ausgangsmaterialien und unter genauer Einhaltung der folgenden Bedingungen gewonnen werden:

Reine Sulfanilsäure wird nach der Vorschrift E. Fischer's diazotirt, jedoch nicht bei 50°, sondern bei gewöhnlicher Temperatur. Man muss auf diese Weise die Lösung mehr verdünnen, und erhält dadurch beim Ausfällen durch Säure vielleicht eine geringere Ausbeute; indess ist die Diazoverbindung stets blendend weiss und zur Verwandlung ins Natronsalz

bereits vollkommen rein, nachdem sie mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen worden ist. Zur Darstellung des festen Synsalzes bereitet man sich durch anhaltendes Schütteln reinen käuflichen Natronhydrates mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser concentrirteste Natronlauge, sondert einen Theil derselben ab und verdünnt ihn mit dem gleichen Volum Wasser. Alsdann wird Diazoniumsulfanilsäure (meist etwa 5 g) im Erlenmeyer'schen Kolben mit Wasser gerade bedeckt, bis zur Eisbildung abgekühlt und mit der unter 0° abgekühlten verdünnten Natronlauge langsam und unter fortwährendem Schütteln so lange im Kältegemisch versetzt, bis alle Säure gelöst ist, und zwar zu einer fast farblosen, höchstens lichtgelben Flüssigkeit. Ist zu wenig gekühlt worden, oder zu wenig Natronlauge, oder endlich nicht verdünnte, sondern sofort concentrirte Natronlauge hinzugefügt worden, so hat die Lösung eine mehr oder minder rothe Färbung angenommen und liefert alsdann kein gut aussehendes, oder überhaupt gar kein festes Natronsalz. Bei gut gelungener Operation wird nunmehr, ebenfalls unter guter Kühlung, die concentrirte Lauge vorsichtig und namentlich anfangs in kleinen Portionen hinzugefügt, bis sich, namentlich an den Berührungstellen beider Flüssigkeiten, Andeutungen von Krystallisation zeigen. Alsdann erstarrt der Kolbeninhalt im Kältegemisch meist ziemlich rasch zu einem dicken, aus weissen Nadelchen bestehenden Krystallbrei, der alsdann auch bei gewöhnlicher Temperatur bestehen bleiben muss, widrigenfalls noch mehr concentrirte Natronlauge hinzuzufügen ist. Man filtrirt hierauf mittels der Saugpumpe durch ein cylindrisch geformtes Trichterrohr, welches unten eine Porzellan-Siebplatte und ein Tuchfilter, oben einen mit Natronkalkrohr versehenen Kautschukstopfen besitzt. Diese Vorsichtsmaassregel ist nöthig, um die auch schon vorher möglichst fern zu haltende Kohlensäure, bezw. die Fällung von Natriumcarbonat auszuschliessen. Man wäscht unter Umrühren drei bis vier Mal mit absolutem Alkohol aus, breitet alsdann das noch feuchte Salz in dünner Schicht möglichst rasch auf einer im Chlorcalcium-Exsiccator befindlichen Thonplatte aus, evacuirt, und erhält so nach einigen Tagen das Synsalz von der oben angegebenen Zusammensetzung.

Syndiazobenzolsulfonsaures Natrium bildet blendend weisse, seidenglänzende Nadeln, die äusserst hygroskopisch sind und sich an der Luft rasch röthlich färben, trocken aber beliebig lange über Chlorcalcium haltbar sind<sup>1)</sup>. Das Salz reagirt stark alkalisch und kuppelt mit alkalischem  $\beta$ -Naphthol ausserordentlich intensiv.

<sup>1)</sup> Das in einer früheren Publication (diese Berichte 28, 742) flüchtig erwähnte sandig-körnige Sediment, das aus stark alkalischen Diazosulfanilsäurelösungen langsam abgeschieden wurde, ist jedenfalls ein sehr unreines Synsalz gewesen.

Die Analysen (bei denen die Substanz im verschlossenen Röhren abzuwägen ist) ergaben bei zwei Präparaten von verschiedener Darstellung:

Analyse: Ber. für  $C_6H_4SO_3Na.N_2ONa + 4H_2O$ :

Procente: Na 14.47, N 8.80, S 10.06.

Gef. » Na 1) 14.60, 14.47, 2) 14.63, 14.67.

» » N 1) 9.09, 8.62, 2) 8.58, 9.02, 9.27.

» » S 1) 10.42, 10.35.

Der Diazostickstoff liess sich auch hier quantitativ durch Kochen der wässrigen Lösung des Salzes im Kohlensäurestrom bestimmen; nur darf diese Lösung vor dem Verdrängen der Luft nur 10—15° warm sein, widrigenfalls bereits leicht etwas Stickstoff entbunden wird. Das über Chlorcalcium constant bleibende Salz verwittert über Schwefelsäure und namentlich über Phosphorpenoxyd noch weiter, wird jedoch selbst nach Wochen noch nicht völlig wasserfrei. Alsdann zeigte sich nur noch eine sehr geringe Gewichtsabnahme; trotzdem erwies die Analyse noch einen geringen Wassergehalt, der etwa  $\frac{1}{2}$  Mol. entsprach:

Analyse: Ber. für  $C_6H_4SO_3Na.N_2ONa + \frac{1}{2}H_2O$ .

Procente: N 11.0, Na 18.1.

Gef. » » 10.8, » 18.4.

Syndiazobenzolsulfonsaures Natrium giebt mit den meisten Metallsalzen keine charakteristischen Fällungen. Nur Blei- und Silbersalze geben weisse Niederschläge. Das Silbersalz färbt sich rasch dunkel, ist aber auch in diesem Zustande getrocknet ziemlich explosiv, während das Natriumsalz nur schwach verpufft. Charakteristische Reactionen des Synsalzes sind dagegen, namentlich im Unterschiede zu dem hierbei nicht reagirenden Antisalz: intensive Gelbfärbung mit Ammoniak selbst in stark verdünnter wässriger Lösung, und die Erzeugung einer orange- bis blutrothen Färbung auf der Haut.

Das von Bamberger entdeckte und von ihm für ein Nitrosaminderivat gehaltene

Antidiazobenzolsulfonsaure Natrium,  $SO_3Na.C_6H_4.N$   
 $N.O Na'$

wurde nur in so weit untersucht, als dies zum Vergleich mit dem von uns entdeckten Isomeren, namentlich hinsichtlich des Ionenzustandes in wässriger Lösung, unumgänglich nöthig war. Wir stellten es meist so dar, dass wir nach obiger Vorschrift verfahren, bis das Synsalz sich eben auszuschcheiden begann, alsdann etwas Wasser hinzufügten und rasch zum Sieden erhitzten. Die Flüssigkeit erstarrte hierbei zu einem Krystallbrei perlmutterglänzender Blättchen; nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser war das Antisalz sofort rein; es enthielt kein Krystallwasser. Der Stickstoff wurde durch Kochen der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung im Kohlensäurestrom bestimmt,

Analyse: Ber. für  $C_6H_4 \cdot SO_2Na \cdot N_2ONa$ .

Procente: N 11.38. Na 18.70.

Gef. » » 11.61, 11.31, » 18.77, 18.67, 18.82.

Das Antisalz liess sich unverändert umkrystallisiren und reagierte ebenso wie das Synsalz, stark alkalisch, kuppelte jedoch nicht mit alkalischem  $\beta$ -Naphthol, sondern färbte sich nur ganz schwach röthlich.

Die Isomerisation des Synsalzes zum Antisalz erfolgt im festen Zustande, wenigstens so lange das Salz noch wasserhaltig ist, nicht merklich. Wenigstens kuppelte jedes Syn-Natriumsalz selbst nach wochenlangem Stehen im Exsiccator anscheinend noch ebenso intensiv, wie zu Anfang. Dagegen kuppelt die rein wässrige Lösung beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden merklich geringer, nach zwölf Stunden nur noch schwach, und nach 24 Stunden gar nicht mehr — wohl aber natürlich nach dem Zusatz von Säure. Das Synsalz wandelt sich also glatt in Antisalz um, und zwar zufolge verschiedener Versuche um so rascher, je verdünnter die wässrige Lösung ist. Umgekehrt wird die Isomerisation proportional dem Zusatz von Alkali gehemmt, und das aus der alkalischen Lauge ausgeschiedene Salz ist — übereinstimmend mit meiner früheren Beobachtung — in dieser Flüssigkeit beliebig lange haltbar. Auch wird das Kupplungsvermögen der rein wässrigen Lösung bei  $0^\circ$  sehr viel länger erhalten, als bei gewöhnlicher Temperatur, was mit Rücksicht auf die später folgenden kryoskopischen Versuche von Wichtigkeit ist.

Syndiazobenzolsulfonsaures Kalium entsteht ganz analog wie das Natriumsalz, und zwar bei seiner geringeren Löslichkeit bedeutend leichter. Es bildet büschelförmig angeordnete Nadeln. Nach der obigen Vorschrift isolirt, scheint es kein Wasser zu enthalten. Jedoch kuppelten zwei Proben von verschiedener Darstellung schon nach kurzer Zeit nicht mehr, so dass es sich jedenfalls noch rascher isomerisirt, als das Natriumsalz, was möglicher Weise mit der Abwesenheit von Krystallwasser zusammenhängen dürfte.

Von hervorragender Wichtigkeit für die Natur der Isomerie war die Bestimmung der Ionenzahl beider isomerer Natriumsalze in wässriger Lösung. Ergab sich bei beiden etwa derselbe Dissoziationsgrad bzw. die Ionenzahl 3, so mussten sie beide von derselben Constitution sein; denn wenn das normale Salz, nach Hrn. Bamberger's »Theorie«, die ammoniumähnliche Diazoniumgruppe

wirklich besässe, müsste dessen Alkali-Verbindung  $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \end{matrix} N \cdot ONa$  (wenn sie überhaupt bestände), sicher in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten sein, also mindestens die Ionenzahl 4 liefern.

Bei der Bedeutung dieser Versuche seien dieselben ausführlich wiedergegeben:

1. Begonnen werde mit dem Antisalz, weil dieses, nachdem auch Bamberger endlich die Nitrosaminformel aufgegeben hat, unzweifelhaft die Gruppe  $N:N.ONa$  enthält.

a) Wasser 23.2 g	Salz 0.1943 g	$d = 0.184^{\circ}$	$i = 2.84$
	0.3726 »	0.345 <sup>o</sup>	2.79
	0.7115 »	0.640 <sup>o</sup>	2.70
b) Wasser 20.8 g	Salz 0.0523 g	0.056 <sup>o</sup>	2.89
c) Wasser 21.5 g	Salz 0.0637 g	0.066 <sup>o</sup>	2.90

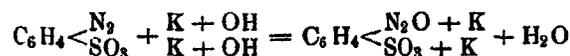
Das Salz zeigt also das zu erwartende Verhalten; auch nach Versuch a abnehmende Dissociation bei zunehmender Concentration.

2. Synsalz, auf wasserfreie Substanz umgerechnet:

a) Wasser 21.3 g	Salz 0.1857 g	$d = 0.198^{\circ}$	$i = 3.01$
b) Wasser 21.4 g	Salz 0.0874 g	$d = 0.0945^{\circ}$	$i = 2.99$
	0.1747 »	0.1890 <sup>o</sup>	2.99
	0.2388 »	0.2450 <sup>o</sup>	2.84

Eine irgend erhebliche Isomerisation zum Antisalz war unter den Versuchsbedingungen (bei 0°) ausgeschlossen. Trotzdem wurden noch drei weitere, etwas modificirte Versuchsreihen auf Grund folgender Ueberlegung angestellt:

Bei der Verwandlung der freien Diazosulfanilsäure in ihr normales Natriumsalz müsste der Gefrierpunkt der Lauge vor und nach dem Lösen der Säure dann nicht merklich verändert werden, wenn dieses Salz ebenfalls nach dem Diazoniumtypus gebaut wäre. Denn vorher sind die Ionen  $K + OH$  vorhanden, nachher müssten die Ionen  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} N_2OH \\ SO_3 \end{smallmatrix} \right\rangle + K$  vorhanden sein. Ist es dagegen nach dem Azo- oder Oximtypus gebaut, so müssten gemäss der Gleichung:



von ursprünglich 4 (auf die Säuremenge berechneten) in der alkalischen Flüssigkeit enthaltenen Ionen, nach dem Lösen der Säure in der Lauge nur noch 3 Ionen vorhanden sein.

Die angewandte Kalilauge oder Natronlauge war höchstens 1procentig, also praktisch vollkommen dissociirt und auch ohne wesentlichen Einfluss auf den Dissociationsgrad des gebildeten Salzes. Ebenso wurde die zu lösende die Säuremenge so gewählt, dass nach dem Lösen der Säure nur noch eine geringe Menge Alkali im Ueberschuss blieb.

Die weiteren Berechnungen seien bei den Versuchen selbst angedeutet:

- a) Wässrige KOH von 0.75 pCt.; Gefrierpunkt a. d. willkürl. Scala 2.0195°  
Eingetragen 0.2318 g Diazosäure; " " " " " " 2.128°

Also erhebliches Steigen des Gefrierpunktes, d. i. Unmöglichkeit der Diazoniumformel.

Diese 0.2318 g Säure lassen verschwinden 0.1411 g KOH unter Bildung von 0.3501 g Salz. Wären 0.1411 g KOH wirklich verschwunden, so würde der Gefrierpunkt um 0.431° steigen; der Nullpunkt berechnet sich also zu  $(2.0195 + 0.431)^\circ = 2.450^\circ$ . Die Differenz zwischen berechnetem Nullpunkt und dem auf die Bildung von 0.3501 K-Salz zurückzuführenden Gefrierpunkt beträgt  $2.450 - 2.128 = 0.322^\circ$ .

Es ist also  $\Delta$  für KOH = 0.431°;  $\Delta$  für die entsprechende Menge K-Salz = 0.322° was fast genau dem von der Azoformel des Salzes verlangten Verhältniss 4 : 3 entspricht. Als Ionenzahl ergibt sich danach  $i = \frac{0.322 \cdot 4}{0.431} = 2.99$ .

Natronlauge von 0.5 pCt. Diazosäure 0.1960 g; verbraucht 0.0852 g NaOH, gebildet 0.2620 g Salz.

Depression von 0.0852 g NaH ber. 0.362°  $i = \frac{0.257 \cdot 4}{0.862} = 2.84$   
" " 0.2620 g NaSalz gef. 0.257°

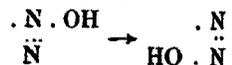
c) 20 g Natronlauge von 1 pCt.; Diazosäure 0.1476 g; sodass noch reichlich  $\frac{2}{3}$  des Alkalie unverbunden blieb. Die Rechnung ergab in diesem Fall, entsprechend der durch grössere Concentration und grösseren Ueberschuss zu erwartenden etwas geringeren Dissociation:  $i = 2.81$ .

Diese auf verschiedene Weise gefundenen Zahlen beweisen die für die Stereochemie der Diazoverbindungen hervorragend wichtige Thatsache: Das normale Salz ionisirt sich auch in wässriger Lösung im Wesentlichen genau so, wie das Isosalz. Die »normale« Diazogruppe besitzt also annähernd dieselbe Stärke, wie die Isodiazogruppe. Das normale Salz kann also unmöglich eine Diazoniumverbindung sein; es muss also ebenfalls eine Diazoverbindung sein; es bleibt danach gar keine andere Möglichkeit, als die Verschiedenheit beider Salzreihen auf Stereoisomerie zurückzuführen.

Ebenso folgt aber auch, dass sich die freie Diazosulfanilsäure, oder richtiger, die Diazoniumsulfanilsäure, durch die Berührung mit Alkali in den structurisomeren Typus der Syndiazosulfanilsäure umlagern muss.

Diese

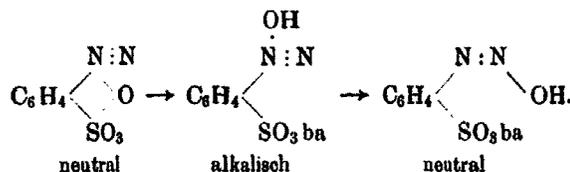
Isomerisation der Diazoniumgruppe in die Syndiazogruppe:



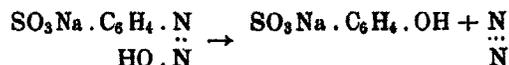
hat aber auch ebenfalls wenigstens indirect nachgewiesen werden können.

Fügt man einer bei 0° bereiteten wässrigen Lösung von Diazosulfanilsäure von bekanntem Gehalte etwas weniger als 1 Aequiv. einer Baryt- (oder Alkali-) Lösung hinzu<sup>1)</sup>, so wird die neutral reagierende Lösung der Säure stark alkalisch, um aber allmählich nach einigen Stunden, zwar unter Dunkelfärbung, aber ohne bei 0° eine Spur von Stickstoff zu entwickeln, und ohne eine Abschwächung des Kupplungsvermögens zu zeigen, also ohne den Diazocomplex als solchen zu verändern oder zu zerstören, wieder völlig neutral gegen Curcuma zu reagiren<sup>2)</sup>.

Diese Erscheinung kann nicht anders als so gedeutet werden: Die Diazoniumsulfanilsäure liefert mit 1 Aeq. Base zuerst ein Salz, welches die nunmehr freie Diazoniumgruppe enthält und deshalb stark alkalisch reagiert. Die allmähliche Umwandlung in ein neutral reagierendes Salz, oder richtiger das Verschwinden der Hydroxylionen aus der Lösung ohne Verschwinden des Diazocomplexes bedeutet, dass sich die alkaliförmlich alkalische Diazoniumgruppe allmählich zu der neutral reagierenden Syndiazogruppe isomerisirt:



Weiterhin entbindet die so erhaltene neutrale Lösung langsam, aber vollständig die dem zugefügten Baryt genau entsprechende Menge Stickstoff, während sowohl die Lösung der freien Diazosäure als auch die Lösung in überschüssigem Baryt (bezw. in 2 Aeq. NaOH<sub>2</sub>) unter denselben Bedingungen nicht merkliche Mengen von Stickstoff in Freiheit setzt. Dies bestätigt die früher von dem Einen von uns behauptete Thatsache: Nicht die Verbindung vom Diazoniumtypus, sondern die Verbindung vom Syndiazotypus zerfällt direct im Sinne der typischen Diazospaltung:



<sup>1)</sup> Die berechnete Menge nur deshalb nicht, weil alsdann leicht ein geringer Ueberschuss von Baryt vorhanden sein und das alkalisch reagierende Salz mit 2 At. Metall bilden könnte, dadurch aber die ohnedem eintretenden Erscheinungen beeinträchtigen würde.

<sup>2)</sup> Die Färbung, welche bei ungenügender Menge des Baryts, also durch Diazoniumhydrat auf Curcumapapier erzeugt wird, ist bläulichroth und deutlich zu unterscheiden von der durch freien Baryt hervorgerufenen braunrothen Farbe.

und zwar, wie zu erwarten, spontan nur in Form des freien Syndiazohydrates.

Freie Diazosulfanilsäure zersetzt sich erst beim Kochen analog; Diazoniumsulfonsäure verhält sich also wie Diazoniumchlorid, und zwar wird auch ohne Zusatz von Säure der Diazostickstoff quantitativ im Kohlensäure-Strom frei.

Analyse: Ber. Procente: N 15.22.

Gef. » » 15.43.

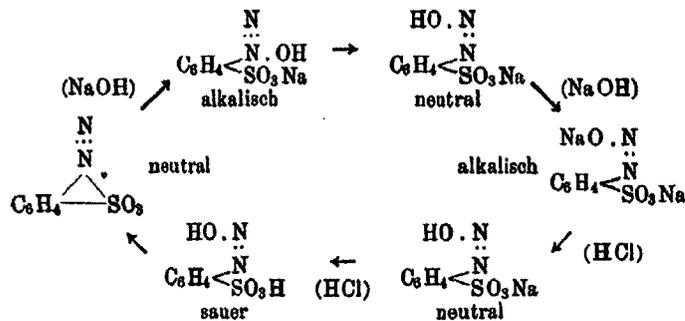
Von den zahlreichen Versuchen über das oben charakterisirte Verhalten der Säure gegen alkalische Lösungen sei nur folgendes Beispiel kurz angeführt:

0.2852 g Diazosäure bei 0° in ca. 50 ccm H<sub>2</sub>O gelöst; Zusatz von 6.7 ccm einer Barytlösung, von welcher 7.1 ccm zur vollständigen Ueberführung in das Salz C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>3</sub>Ba.N<sub>2</sub>OH erforderlich gewesen wären. Flüssigkeit erst gelb, dann tief orange, anfangs sehr stark alkalisch, nach etwa 5 Stunden neutral, ohne bis zu diesem Punkte Stickstoff zu entwickeln.

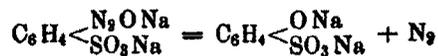
0.3116 g Säure und 3.6 ccm Barytlösung (statt 4.6 ccm) verhielten sich völlig analog. Die bei 0° neutral gewordene und unveränderliche Lösung entwickelte im geeignet modificirten Apparate unter völligem Wasserverschluss bei Sonnenwärme erst ziemlich rasch, alsdann nur noch langsam und nach drei Tagen gar nicht mehr Stickstoff. Erhalten wurden 16.2 pCt.; auf die angewandte Barytmenge sind berechnet 15.2 pCt., also unzweideutiger Hinweis auf den spontanen Zerfall des Salzes C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>3</sub>Ba.N<sub>2</sub>OH.

Die Umkehrung dieses Vorganges, die Rückverwandlung der Syndiazogruppe durch Säure in die Diazoniumgruppe liess sich ebenfalls nachweisen, und zwar an dem Verhalten des Synsalzes in wässriger Lösung gegen Salzsäure. Die auf 0° gehaltene, stark alkalisch reagirende Lösung des Salzes C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>3</sub>Na.N<sub>2</sub>ONa wird zunächst gerade neutral, sobald die für die Bildung des Salzes C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>3</sub>Na.N<sub>2</sub>OH erforderliche Menge von Salzsäure hinzugefügt ist. Alsdann bewirkt weiterer Salzsäurezusatz anfangs kräftig saure Reaction, die jedoch nach einigen Minuten immer wieder verschwindet, und erst dann dauernd bestehen bleibt, wenn etwas mehr als die doppelte Säuremenge hinzugefügt worden ist. Das allmähliche Verschwinden der sauren Reaction ist also durch die Isomerisation von Syndiazo- zu Diazonium zu erklären, wobei nur bemerkenswerth erscheint, dass diese in saurer Lösung vollzogene Umwandlung erheblich rascher verläuft als der umgekehrte Vorgang, der sich in alkalischer Lösung abspielt.

Diese Metamorphosen lassen sich zwar etwas incorrect (weil sie der Natur der Lösungen gemäss der Dissociationstheorie nur theilweise entsprechen), wohl aber am anschaulichsten folgendermaassen darstellen:



Der Vergleich der Zersetzlichkeit zwischen dem Syn-  
salz und dem Antisalz gemäss der Gleichung



ergab, dass beide Salze sich beim Kochen in wässriger Lösung ziemlich gleichartig verhalten, dass aber unter denselben Bedingungen das Synsalz doch etwas leichter und vollständiger den Diazostickstoff abgibt.

Dass das Synsalz seinen Stickstoff quantitativ im Kohlensäurestrom verliert, hat bereits zur Analyse desselben verwerthet werden können. Wurde dagegen das reine Antisalz analog behandelt, so wurden statt der berechneten 11.38 pCt. N direct nur 10.74 gefunden; erst nach Zufügen von Schwefelsäure und nochmaligem Kochen erhöhte sich der Gehalt auf 11.31 pCt.; es war also anscheinend eine wenn auch kleine Menge des Antisalzes intact geblieben.

Wurden die Lösungen beider Salze bei Abwesenheit von Kohlensäure, also in völlig mit Wasser gefüllten Apparaten zum Sieden erhitzt, so ergab diese freilich etwas ungenaue Methode

beim Synsalz (+ 4 H <sub>2</sub> O)	ber.	8.80 pCt.	gef.	8.0 pCt. N
» » (H <sub>2</sub> O-frei)	»	11.38 »	»	9.7 » »

In beiden Fällen war also, wohl durch das bei der Zersetzung frei werdende Alkali, etwas Salz vor Zersetzung geschützt geblieben; aber auch hier vom Antisalz erheblich mehr als vom Synsalz. Ersteres erweist sich also auch hierdurch als stabil, letzteres als labil.

418. Heinrich Goldschmidt und Ludwig Röder:  
Zur Kenntniss der Aldoximsalze.

(Eingegangen am 13. August.)

Vorliegende Arbeit ist schon vor vier Jahren im chemisch-analytischen Laboratorium des Polytechnicums in Zürich ausgeführt worden. Wir haben sie damals nicht veröffentlicht, da sie uns nicht genug abgeschlossen erschien. Indessen hat gerade in neuester Zeit durch die von Hantzsch gezogene Parallele zwischen den isomeren Diazoverbindungen und den isomeren Aldoximen der von uns behandelte Gegenstand, das Verhalten der Salze der Anti- und Synaldoxime gegen Wasser, ein gewisses Interesse gewonnen, so dass wir mit der Veröffentlichung unserer Resultate nicht mehr zurückhalten wollen.

Wir versuchten es, auf kryoskopischem Wege Aufschluss über die Natur der wässrigen Lösungen von Aldoximsalzen zu erhalten und zwar gingen wir hierbei in zweierlei Weise vor. Wir stellten einerseits die Salze dar, lösten sie dann in Wasser und bestimmten die hierdurch hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung, andererseits stellten wir den Gefrierpunkt verdünnter Natronlauge von bekanntem Gehalt fest und beobachteten die Aenderungen des Gefrierpunktes, die durch Eintragen gewogener Mengen von Aldoximen bewirkt wurden. Sämmtliche Versuche wurden mit dem Beckmann'schen Apparat ausgeführt.

I. Versuche mit Aldoximsalzen.



Das Salz wurde in folgender Weise dargestellt: Möglichst gereinigtes Benzaldoxim wurde in concentrirter Lösung in absolutem Alkohol mit etwas weniger als der theoretischen Menge Natriumalkoholat vereinigt, worauf das entstandene Salz durch Zusatz von trockenem Aether ausgefällt wurde. Der aus weissen verfilzten Nadelchen bestehende Niederschlag wurde abfiltrirt und durch Aufstreichen auf Thonplatten und sodann im Vacuum getrocknet. Trotz der Anwendung von möglichst wasserfreiem Material zeigte es sich, dass das Salz wasserhaltig war, eine Beobachtung, die auch bei der Darstellung der anderen Aldoximsalze und auch bei diversen Phenolsalzen gemacht wurde. Es scheint, dass beim Filtriren und dem Aufstreichen auf die Trockenplatten die Luftfeuchtigkeit die Hydratisirung bewirkt.

Dem Benzantialdoximnatrium kommt nach den Analysen die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{NO Na} + \text{H}_2\text{O}$  zu.

Analyse: Ber. für  $C_7HNO_2Na, H_2O$ .

Procente: C 52.17, H 4.97, Na 14.28.

Gef. » » 51.92, » 5.37, » 13.98, 13.98, 14.02, 13.82.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich.

Bei der Berechnung der kryoskopischen Versuche wurde hier, wie bei den anderen wasserhaltigen Salzen so verfahren, dass die Concentration auf wasserfreie Substanz bezogen wurde. Das Krystallwasser wurde zum Gewicht des Lösungsmittels zugerechnet.

#### 1. Versuchsreihe.

Gewicht des Wassers 21 g.

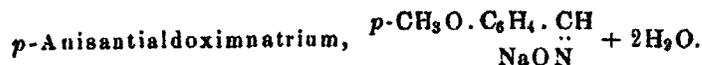
Wasserhaltiges Salz	Anhydrid	Concentration	Depression	Molekulargewicht	i
0.4041	0.3587	1.701	0.441	73.2	1.95
0.7430	0.6613	3.149	0.766	78.1	1.83
0.8630	0.7664	3.442	0.819	79.8	1.79

#### 2. Versuchsreihe.

Gewicht des Wassers 21.7 g.

Wasserhaltiges Salz	Anhydrid	Concentration	Depression	Molekulargewicht	i
0.5735	0.5099	2.350	0.574	77.7	1.84
1.0800	0.9602	4.425	1.046	80.4	1.74

Wie aus den Werthen von  $i$ , dem Quotienten aus dem berechneten Molekulargewicht 143 und dem gefundenen, hervorgeht, ist das Benzantialdoximnatrium in verdünnter wässriger Lösung grossentheils elektrolytisch dissociirt. Eine hydrolytische Spaltung in Oxim und Natron wird in geringem Maasse auch anzunehmen sein, was schon aus der alkalischen Reaction der Lösung hervorgeht. Dieselbe ist aber so schwach, dass sie auf kryoskopischem Wege nicht nachweisbar ist. Dass sie sich in engen Grenzen hält, folgt auch daraus, dass eine Abscheidung des in Wasser wenig löslichen Oxims nicht wahrnehmbar ist. Die Lösungen waren stets vollkommen klar.



Das Salz wurde in gleicher Weise, wie das Benzaldoximnatrium als eine weisse, krystallinische, voluminöse Masse erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7NaNO_2 + 2H_2O$ .

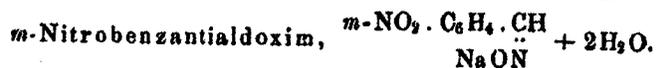
Procente: C 45.93, H 5.74, Na 11.00.

Gef. » » 45.88, » 5.93, » 11.13, 11.18.

Gewicht des Wassers 15 g.

Wasserhaltiges Salz	Anhydrid	Concentration	Depression	Molekulargewicht	i
0.1120	0.0927	0.618	0.142	82.7	2.09
0.2792	0.2311	1.541	0.333	87.9	1.97
0.8654	0.7164	4.776	0.969	93.6	1.85
1.2154	1.0060	6.707	1.308	97.4	1.78

Das Salz löste sich völlig klar auf. Aus den Versuchen ist derselbe Schluss zu ziehen, wie aus denen mit Benzantialdoxim.



Dieses Salz ist schon von Gabriel<sup>1)</sup> durch Lösen des Oxims in heisser Natronlauge erhalten worden. Wir bemühten uns, dasselbe durch Arbeiten mit Natriumalkoholat und Ausfällen mit Aether wasserfrei zu erhalten, doch gelang uns dies nicht. Der entstandene gelbe Niederschlag besass stets die der Formel



entsprechende Zusammensetzung.

Analyse: Ber. Procente: C 37.50, H 4.01, N 12.50, Na 10.27.

Gef. » » 37.36, » 4.02, » 12.28, » 10.50<sup>2)</sup>.

Das *m*-Nitrobenzantialdoximnatrium ist in Wasser ohne merkbare Zersetzung löslich. Zwar trübt sich die wässrige Lösung beim Stehen an der Luft sehr rasch unter Abscheidung von Aldoxim, doch ist dies nur eine Wirkung der Luftkohlenäure. Als wir eine Probe des Salzes in einem zugeschmolzenen Rohr in ausgekochtem Wasser zur Lösung brachten, blieb die Lösung selbst nach Monaten noch völlig klar.

Die kryoskopische Untersuchung gab ein Resultat, das mit den bei den anderen Salzen der Antireihe erhaltenen übereinstimmte.

#### 1. Versuchsreihe.

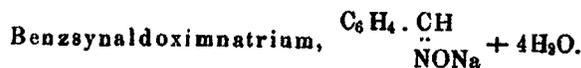
Gewicht des Wassers 20 g.

Wasserhaltiges Salz	Anhydrid	Concentration	Depression	Molekulargewicht	i
0.1138	0.0956	0.478	0.100	90.8	2.07
0.2401	0.2017	1.008	0.196	97.7	1.92
0.3391	0.2824	1.424	0.273	99.1	1.89

#### 2. Versuchsreihe.

Gewicht des Wassers 20.5 g.

Wasserhaltiges Salz	Anhydrid	Concentration	Depression	Molekulargewicht	i
0.3246	0.2725	1.326	0.266	98.9	1.90
0.6966	0.5848	2.837	0.538	102.0	1.84
0.9937	0.8337	4.034	0.744	103.9	1.82



Das Salz wurde in gleicher Weise wie dasjenige des isomeren Oxims gewonnen. Es bildet eine weisse krystallinische Masse.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO Na}, 4\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 39.08, H 6.57, N 6.51, Na 10.69.

Gef. » » 39.61, » 6.70, » 6.67, » 10.69, 10.80.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 522.

<sup>2)</sup> Mittel aus 7 Bestimmungen.

Es ist in Wasser nicht ohne Zersetzung löslich, sondern erleidet bei Berührung mit demselben eine hydrolytische Spaltung, die sich durch Ausscheidung von Benzsynaldoxim zu erkennen giebt. Hierbei wird aber nur ein Theil des Salzes zersetzt. Filtrirt man von dem ausgeschiedenen Oxim ab und leitet in die klare Lösung Kohlensäure ein, so tritt eine reichliche Ausfällung von Isobenzaldoxim auf, ein Beweis, dass die Hauptmasse des Salzes noch unverändert in Lösung war.

Wasserhaltiges Salz	Gewicht des Wassers 20 g.		Molekulargewicht	i	
	Anhydrid	Concentration Depression			
0.1051	0.0699	0.3494	0.092	72.2	1.98
0.3151	0.2095	1.043	0.286	69.9	2.04

Wie hieraus zu ersehen, zeigt die unzersetzt Aldoximsalz und Natronlauge enthaltende Lösung normale Gefrierpunktserniedrigungen. Dass das Benzsynaldoximsalz durch Wasser in stärkerem Maasse hydrolytisch gespalten wird, unterscheidet es wesentlich von den Salzen der Antialdoxime. Ein gleiches Verhalten kommt allen löslichen Synaldoximsalzen zu. Das geht schon daraus hervor, dass, wie weiter unten noch gezeigt werden wird, die Synaldoxime stets eine grössere Menge Lauge, als sich aus dem Molekulargewicht berechnet, zur Auflösung brauchen.



Dieses Salz wurde durch Ausfällen einer alkoholischen Lösung von *m*-Nitrobenzsynaldoxim und Natriumalkoholat mittels Aether oder besser Ligroin dargestellt. Der hellgelbe Niederschlag zeigte die oben angegebene Zusammensetzung.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3\text{Na}$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: Na 10.26.

Gef. . . . . » . . . . . » 10.46, 10.30.

Das Salz löste sich in Wasser unter Abscheidung von *m*-Nitrobenzsynaldoxim. Als 0.5967 g in 21.6 g Wasser gelöst wurden, schieden sich 0.0335 g Oxim aus, demnach waren 7.5 pCt. des Salzes zersetzt.

Die kryoskopische Untersuchung gab ähnliche Resultate wie das Salz des Benzsynaldoxims.

## II. Kryoskopische Untersuchung alkalischer Aldoximlösungen.

Durch die oben beschriebenen Versuche ist dargethan, dass die Salze der Antialdoxime in wässriger Lösung im Wesentlichen elektrolitisch dissociirt sind, während die Salze der Synaldoxime neben der elektrolitischen auch eine ziemlich beträchtliche hydrolytische Dissociation erleiden. Dieses Verhalten musste sich auch in der Weise bestimmen lassen, dass man gewogene Mengen der Oxime in Natron-

lauge von bekanntem Gefrierpunkt eintrug und die Aenderungen des Gefrierpunkts, die dadurch hervorgebracht wurden, bestimmte. Da der Vorgang der Salzbildung sich nach der Gleichung



abspielt, so sollte, gleiche Dissociation des Natriumhydroxyds und des Aldoximnatriums vorausgesetzt, der Gefrierpunkt der Lösung sich nur insofern ändern, als die Concentration der Lösung durch das entstandene Wasser geändert wird. Da indessen die Menge desselben im Verhältnisse zu dem von Anfang an vorhandenen Wasser sehr klein ist, so könnte die Gefrierpunktsänderung nur sehr unbedeutend sein. Bei den Synaloximen war ferner zu erwarten, dass sie sich der Hydrolyse der Salze wegen in geringerer Menge in der Lauge lösen sollten, als dem Gehalt derselben an Alkali entspricht. Diese Erwartungen wurden indessen nicht vollständig erfüllt. Zwar lösten sich die Synaloxime im Gegensatz zu den Antialoximen in der berechneten Menge Natronlauge nicht vollständig auf, vorausgesetzt, dass sie nicht leicht löslich in Wasser waren, so dass eine scharfe Unterscheidung der beiden Reihen möglich war, hingegen war die erwartete Constanz des Gefrierpunktes nicht zu beobachten. Zur Untersuchung gelangten in der Antireihe *p*- und *o*-Anisantaloxim, Cuminantaloxim und *m*-Nitrobenzantaloxim, in der Synreihe Benzsynaloxim, *p*-Anissynaloxim, *m*-Nitrobenzsynaloxim und Propylaloxim. Sämmtliche Aldoxime wurden in zwei kohlenstofffreien Natronlösungen verschiedener Concentration untersucht.

1. *p*-Anisantaloxim,  $\text{p} \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{CH}}{\underset{\text{HON}}{\text{C}}}$

1. Versuchsreihe.		2. Versuchsreihe.		b) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.03603.	
Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung	Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung	Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.3907 g	-0.035	0.1491 g	-0.017	0.1572 g	-0.020
0.6744 »	-0.033	0.2569 »	-0.035	0.3436 »	-0.060
1.0478 »	+0.002	0.4951 »	-0.038	0.7995 »	-0.099
1.2925 »	+0.027	0.8629 »	-0.015	1.9223 »	+0.095
		1.3952 »	+0.065		

2. *o*-Anisantaloxim,  $\text{o} \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{CH}}{\underset{\text{HON}}{\text{C}}}$

a) Versuch mit 10 ccm Natronlauge vom Titer 0.02165.	
Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.1822 g	-0.079
0.2788 »	-0.078
0.3890 »	-0.060
0.5146 »	-0.038
0.8241 »	± 0

Die letzte Eintragung überstieg bereits die dem Natron äquivalente Menge (0.8173 g), so dass nicht vollständige Lösung eintrat.

b) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.08603.

Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.1053 g	— 0.027
0.2654 »	— 0.055
0.5175 »	— 0.069
1.3677 »	— 0.089

Weitere Eintragungen mussten aus Mangel an Oxim unterbleiben.

3. Cuminantialdoxim,  $p$   $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH$   
HON

a) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.02165.

Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.2083 g	— 0.041
0.3747 »	— 0.069
0.6781 »	— 0.089
1.1946 »	+ 0.142
1.5219 »	+ 0.462

b) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.08603.

Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.1429 g	— 0.040
0.4007 »	— 0.098
0.8775 »	+ 0.074
1.2484 »	+ 0.352

4. *m*-Nitrobenzantialdoxim,  $m$   $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH$   
HON

a) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.01914.

Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.1382 g	± 0
0.4244 »	+ 0.010
0.7895 »	+ 0.051
1.3477 »	+ 0.172

b) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.08603.

Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.1375 g	— 0.018
0.2965 »	— 0.017
0.7410 »	+ 0.040

5. Benzsynaldoxim,  $C_6H_5 \cdot CH$   
NOH

a) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.01914.

Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.2859 g	— 0.035
0.5820 »	— 0.075
0.9090 »	— 0.120

Die nächste Eintragung löste sich nicht mehr vollständig auf.

b) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.08603.

Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.1151 g	— 0.050
0.3041 »	— 0.141
0.5231 »	— 0.255

6. *p*-Anissynaldoxim,  $p\text{-CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}$   
 $\text{NOH}^{\cdot}$

a) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.02165.		b) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.03603.	
Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung	Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.1647 g	— 0.040	0.1302 g	— 0.027
0.3307 »	— 0.052	0.3021 »	— 0.040
0.4796 »	— 0.065	0.3764 »	— 0.078
		0.5286 »	— 0.100

7. *m*-Nitrobenzsynaldoxim,  $m\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}$   
 $\text{NOH}^{\cdot}$

a) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.01914.		b) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.03603.	
Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung	Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.2276 g	— 0.020	0.1478 g	— 0.032
0.5132 »	— 0.035	0.2323 »	— 0.040
1.0601 »	— 0.018	0.3514 »	— 0.040
1.5116 »	± 0	0.5250 »	— 0.023
		1.0120 »	+ 0.093

8. Propylaldoxim,  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH}^{\cdot}$   
 $\text{NOH}$

Propylaldoxim, das auch zur Reihe der Synaldoxime gehört, wurde darum gewählt, weil es in Wasser leicht löslich ist und daher in beliebig grossen Mengen in die Natronlösung eingetragen werden kann. Dass das Aldoxim in wässriger Lösung die normale Depression hervorrufft, wurde durch besondere Versuche festgestellt (Mol.-Gew. gef. 73.5 und 77.3 bei den Concentrationen 1.109 resp. 5.422, ber. 73).

a) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.01914.		b) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.03603.	
Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung	Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.3234 g	— 0.099	0.1054 g	— 0.052
0.6506 »	— 0.201	0.2599 »	— 0.113
		0.4194 »	— 0.185
		0.5795 »	— 0.259
		0.8829 »	— 0.391

<sup>1)</sup> Das hier beschriebene Verhalten des Propylaldoxims zeigt von Neuem dass sich die Aldoxime der Fettreihe den Synaldoximen der aromatischen Reihe vollständig anschliessen, wie dies unter Anderem auch von mir und Zanolì (diese Berichte 25, 2594) am Oenanthaldoxim gezeigt wurde. Die Behauptung des Hrn. Brühl (Zeitschr. f. phys. Chem. XVI, 207), der von uns beschriebene Methyläther des Oenanthaldoxims sei seines optischen Verhaltens wegen kein Stickstoffäther, sondern ein Sauerstoffäther, halte ich so lange für unbewiesen, als Hr. Brühl nicht den Nachweis bringt, dass das von ihm untersuchte Präparat beim Behandeln mit Jodwasserstoff kein Methylamin liefert.

Fasst man die eben beschriebenen Versuche zusammen, so sieht man, dass das Verfahren, Aldoxime in Natronlauge einzutragen und die dadurch bewirkten Aenderungen des Gefrierpunktes zu bestimmen, gleichfalls Schlüsse auf die Configuration des betreffenden Oxims zu ziehen gestattet. Bei sämtlichen untersuchten Antialdoximen ändert sich der Gefrierpunkt der Lauge in der Weise, dass er zunächst um einen grösseren oder kleineren Betrag sinkt, bei wachsender Aldoximenge später wieder steigt und den ursprünglichen Stand meistens nicht unerheblich überschreitet. Von den untersuchten Synaldoximen hingegen zeigt nur dasjenige, das die stärkste Säure repräsentirt, nämlich das *m*-Nitrobenzsynaldoxim ein ähnliches Verhalten, aber dieses auch unterscheidet sich sehr wesentlich von den Antialdoximen, dass es zu seiner Auflösung mehr als die äquivalente Menge Natronlauge gebraucht. Alle anderen Synaldoxime hingegen bewirken, so lange sie sich in der Lauge noch lösen, eine fortwährende Senkung des Gefrierpunktes.

Auffällig ist es, dass die Gefrierpunktserniedrigungen der Natronlauge durch successives Eintragen von Synaldoximen in allen untersuchten Fällen mit alleiniger Ausnahme des *m*-Nitrobenzsynaldoxims proportional der zugesetzten Oximmenge erfolgen. Trägt man die Oximmenge als Abscissen, die Gefrierpunktserniedrigungen als Ordinaten auf, so erhält man gerade Linien. Dieses Verhalten zeigen übrigens nicht die Synaldoxime allein. Nach noch nicht veröffentlichten Untersuchungen von Dr. O. Girard<sup>1)</sup> lässt sich bei einigen Phenolen, wie Thymol und *m*-Kresol, dieselbe Regelmässigkeit beobachten. Darüber sollen bei Gelegenheit weitere Versuche angestellt werden.

Jedenfalls zeigt die beträchtlich stärkere Erniedrigung der Gefrierpunktserniedrigung der Natronlauge durch Synaldoxime, die auf die Hydrolyse des Aldoximsalzes zurückzuführen ist, wieder, dass diese weit schwächere Säuren als die isomeren Antialdoxime sind.

#### 414. Heinrich Goldschmidt: Ueber die isomeren Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 13. August.)

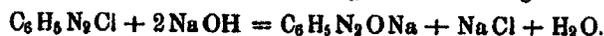
Durch die in obiger Abhandlung beschriebenen Versuche von mir und Röder ist ein sehr bedeutender Unterschied in dem Verhalten der Salze der beiden Reihen Aldoxime gefunden worden. Es schien mir nun von Interesse, auch die Lösungen zweier isomerer Diazo-

<sup>1)</sup> Disaertation, Zürich 92.

metallsalze kryoskopisch zu untersuchen. Auf meine Veranlassung hat Hr. W. P. Jorissen im letzten Herbst die folgenden Versuche angestellt. Zunächst wurde nach der Vorschrift von Schraube und Schmidt Isodiazobenzolkalium dargestellt. Die wässrigen Lösungen des sorgfältig gereinigten Präparats zeigten die folgenden Gefrierpunkterniedrigungen:

Salz	Gewicht des Wassers = 10 g.			
	Concentration	Depression	Molekulargew.	i
0.1065	1.065	0.236	85.7	1.87
0.2390	2.390	0.500	90.8	1.75
0.3778	3.778	0.765	93.8	1.71
0.4896	4.896	0.980	94.9	1.69

Da das isomere (Syn) Diazobenzolkalium schwer in reinem Zustand zu erhalten ist, wurde von der Untersuchung des fertigen Salzes abgesehen. Vielmehr wurden in eine Natronlauge von bekanntem Gehalt und Gefrierpunkt unter starker Abkühlung gewogene Mengen von Diazobenzolchlorid eingetragen. Es war zu erwarten, dass sich in der Lösung Diazobenzolnatrium nach folgender Gleichung bilden musste:



Ging die Reaction in diesem Sinn vor sich, so musste der Gefrierpunkt der Natronlauge nahezu ungeändert bleiben, denn die Zahl der in der Lösung befindlichen Ionen ist dann dieselbe geblieben. Den zwei Molekülen Natron, die in Reaction treten, entsprechen zwei Natrium- und zwei Hydroxylionen, also im Ganzen vier Ionen. Nach dem Eintragen von 1 Mol. Diazobenzolchlorid sind, vollständige Umsetzung vorausgesetzt, zwei Natriumionen, ein Chlorion und das negative Ion  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$  vorhanden, also wieder vier.

Zu dem Versuch wurden 20 ccm einer kohlensäurefreien Natronlauge von der Normalität 0.505 angewandt. Nun wurde successive Diazobenzolchlorid eingetragen bis 1 Mol. Chlorid auf 2 Mol. Natron kam.

Gewicht der Substanz	Gefrierpunktsänderung
0.0787 g	— 0.035
0.2053 «	— 0.067
0.6986 «	— 0.110

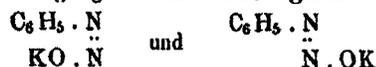
Die Flüssigkeit trübte sich langsam während des Versuches und setzte eine kleine Menge eines gelben Körpers ab, der die Eigenschaften eines Diazoamidokörpers zeigte und wohl Disdiazamidobenzol war. Nach Beendigung der Gefrierpunktsbestimmungen wurde rasch abfiltrirt. Das Filtrat zeigte alle Reactionen einer Diazolösung (reichliche Stickstoffentwicklung beim Erwärmen mit Säuren, intensive Farbstoffbildung mit  $\beta$ -Naphthol), so dass sie jedenfalls reichlich Diazobenzolnatrium enthielt.

Der Versuch zeigt deutlich, dass wirklich Diazobenzolnatrium,  $C_6H_5N_2ONa$ , zum grössten Theil in Ionen gespalten, in der alkalischen Lösung enthalten sein musste. Da aber der Gefrierpunkt der Lauge mit jeder Eintragung etwas erniedrigt wurde, so muss man auch eine, wenn auch nicht starke, partielle Hydrolyse annehmen. Das Diazobenzolhydroxyd zeigt also ein Verhalten ähnlich den Synaloximen, während das Isodiazobenzolkalium sich den Salzen der Antialdoxime anschliesst. Nur scheint das in ihnen anzunehmende Isodiazobenzolhydroxyd als eine beträchtlich stärkere Säure, als die Antialdoxime zu functioniren, wie aus der neutralen Reaction des ganz reinen Isodiazobenzolkaliums im Gegensatz zu der deutlich alkalischen der Antialdoximsalze hervorgeht.

Der ausgeprägt saure Charakter des gewöhnlichen Diazobenzolhydroxyds, der mir durch obigen Versuch bewiesen scheint, lässt sich

nicht mit der Formel  $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{l} \swarrow N \\ \searrow OH \end{array}$  in Einklang bringen. Vielmehr

wird man für die Verbindung die oximartige Formel  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OH$  anzunehmen haben. Da man aber nun dieselbe Formel auch dem Isodiazobenzolhydroxyd zuschreibt, was durch Bamberger's interessante Synthese aus Nitrobenzol und Hydroxylamin eine neue Stütze gefunden hat, so hat man für die beiden Isomeren ein und dieselbe Strukturformel und muss daher zur Annahme von Stereoisomerie greifen. Die beiden von Schraube und Schmidt dargestellten Kaliumsalze müssen nach dem Vorgang von Hantzsch geschrieben werden



wobei ich es vollständig unbestimmt lasse, welchem der beiden Salze die eine, welchem die andere Formel zukommt.

Wenn ich mich für die Formel  $C_6H_5 \cdot N : NOH$  für Diazobenzolhydroxyd ausgesprochen habe, so halte ich dagegen die analoge Formel  $C_6H_5 \cdot N : NCl$  für Diazobenzolchlorid für durchaus unrichtig. Nach Allem, was wir über Stickstoffverbindungen wissen, zeigen Substanzen, die Halogene oder Säureradiale an Stickstoff gebunden enthalten, nur dann salzartigen Charakter, wenn der Stickstoff fünfwerthig ist, also in der Ammoniumform vorkommt. Der ausgeprägt salzartige Charakter der gewöhnlichen Diazoverbindungen ist aber durch alle Reactionen, sowie durch die von mir früher nachgewiesene starke elektrolytische Dissociation in den wässrigen Lösungen unzweifelhaft festgestellt. Dazu kommt noch Bamberger's Beobachtung, dass die Lösungen reiner Diazosalze völlig neutral reagiren, also keine merkliche Hydrolyse erleiden, sodass in ihnen ein sehr stark positives Ion enthalten sein muss. Dies kann aber, wenn man Diazobenzolchlorid als Beispiel wählt, nur durch die Formel

$C_6H_5 \cdot N \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown Cl \end{array}$  zum Ausdruck gebracht werden. Die Formel

$C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl$  ist die eines Chlorimids; einem solchen kommen aber nach allen Erfahrungen keine salzartigen Eigenschaften zu. Die Einwendung, die man früher gegen die Blomstrand'sche Formel vorbrachte, dass sie viele Umsetzungen nicht zu erklären vermöge, fällt bei dem heutigen Stand der Theorie der Lösungen fort. Ich möchte auch darauf hinweisen, dass z. B. die Eigenthümlichkeit der Diazobenzolsulfosäuren, stets als Anhydride aufzutreten, wie auch die relative Stellung der Diazo- und der Sulfogruppe sei, sich unter Annahme der Ammoniumformel viel besser erklärt als mit der anderen Formel.

Während ein Anhydrid  $C_6H_4 \begin{array}{l} N : N \\ SO_2 \end{array} > O$  meiner Ansicht nach etwas Exceptionelles darbietet, wenn N : N und  $SO_2$  in Meta- oder Para-

stellung stehen, fällt bei der Formel  $C_6H_4 \begin{array}{c} N \\ || \\ N \\ \diagdown O \\ \diagup SO_2 \end{array}$  diese Anomalie

fort, denn man hat es in diesem Falle mit einer Art von Betaïnen zu thun. Solche sind aber unabhängig von der Stellung der Sulfogruppe und des fünfwerthigen Stickstoffatoms existenzfähig, wie dies

z. B. die Existenz der Verbindung  $p-C_6H_4 \begin{array}{c} N = (CH_3)_3 \\ \diagdown O \\ \diagup SO_2 \end{array}$  beweist. Die

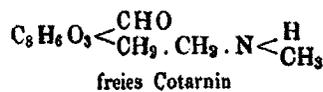
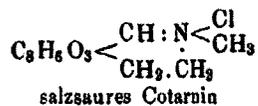
gewöhnliche *p*-Diazobenzolsulfosäure ist dann diesem Körper völlig analog constituirt.

Wenn man aber aus den Eigenschaften der Diazosalze ihre Zugehörigkeit zu den Ammoniumverbindungen ableitet, so ist es unbillig, anzunehmen, wie dies Bamberger in seiner letzten Publication<sup>1)</sup> thut, dass die ihnen zu Grunde liegende Base  $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown OH \end{array}$

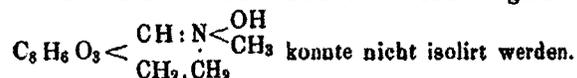
in ihren Eigenschaften von den übrigen Ammoniumbasen abweichen soll. Vielmehr ist es gewiss, dass wenn es einmal gelingen sollte, diese Base wirklich zu isoliren, diese eine Substanz von ausgeprägt alkalischen Eigenschaften vorstellen wird. Was man jetzt als Diazobenzolhydroxyd bezeichnet, ist gar nicht die den Diazosalzen zu Grunde liegende Base, sondern ein Umwandlungsproduct derselben. Eine derartige Umwandlung bietet aber gar nichts Ausnahmeweises, sie ist vielmehr gerade in den letzten Jahren in zahlreichen Fällen bei Ammoniumhydroxyden beobachtet worden. Ich weise nur auf die Arbeiten

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 51, 585.

von Roser (Ann. 227, 221) über Cotarnin und auf Decker's Untersuchungen der Ammoniumbasen der Chinolinreihe hin. Roser hat z. B. gezeigt, dass das salzsaure Cotarnin und das freie Cotarnin ganz verschiedene Constitution besitzen. Cotarninchlorhydrat ist das Chlorid einer quaternären Base; Cotarnin selbst leitet sich aber vom dreiwertigen Stickstoff ab.



Die dem salzsauren Salz zu Grunde liegende Ammoniumbase



Analog ist die Annahme gerechtfertigt, dass  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{Cl} \end{array} \right.$  durch Alkalien in  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$  übergeht. Das Zwischenproduct  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{OH} \end{array} \right.$  scheint sich nicht fassen zu lassen. Wie das tertiäre Cotarnin durch Salzsäure wieder in das quaternäre Ammoniumchlorid übergeht, so lässt sich aus  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{NOH}$  durch Salzsäure wieder das quaternäre Chlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{Cl} \end{array} \right.$  zurückgewinnen. Durch die Umwandlung des Ammoniumhydroxydes in  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{NOH}$  erklärt sich auch die für quaternäre Ammoniumsalze befremdende Zerlegbarkeit durch Alkalien.

Die Frage nach der Kupplungsfähigkeit der verschiedenen Classen von Diazoverbindungen, die im Anfang der Discussion über die Diazokörper im Vordergrund stand, dürfte wohl die folgende Lösung finden.

Die gewöhnlichen Diazo(säure)salze (Phenylazonium- oder Diazoniumverbindungen) in gelöstem Zustande scheinen unter Umständen kupplungsfähig zu sein. Es ist ja eine altbekannte Thatsache, dass z. B.  $\alpha$ -Naphtol mit Diazobenzolchlorid bei Abwesenheit von Alkali einen Farbstoff bildet<sup>1)</sup>. Dass das Diazobenzolchlorid hierbei eine Umwandlung in das gewöhnliche (Syn-)Diazobenzolhydroxyd erleidet, kann man annehmen; es dürfte aber schwer zu beweisen sein. In hohem Grade kommt das Kupplungsvermögen den freien Diazohydroxyden zu. Sie treten überall da auf, wo Phenylazoniumsalze mit

<sup>1)</sup> Liebermann, diese Berichte 16, 2858.

Alkalien zusammen in Reaction treten, also bei der Darstellung der meisten Oxyazokörper. Aus dem Diazobenzolchlorid und der Natronlauge entsteht Diazobenzolnatrium, das partiell hydrolytisch gespalten ist, und das freie Diazobenzolhydroxyd reagirt mit dem Phenolsalz. In jenen Fällen, in denen man mit essigsurem Natron statt mit Natronlauge arbeitet, wird gleichfalls durch Hydrolyse freies Diazohydroxyd erzeugt werden, das die Farbstoffbildung bewirkt. Die Fähigkeit der freien Diazohydroxyde, zu kuppeln, ist experimentell erwiesen. Dass das sogenannte *p*-Nitrosodiazobenzolhydroxyd sich direct mit Naphtolen vereinigt, ist von Hrn. Jorissen lange vor Veröffentlichung der diesbezüglichen Versuche von Bamberger festgestellt worden.

Das negative Ion  $C_6H_5N_2O$  in den Isodiazosalzen besitzt die Fähigkeit, sich mit Phenolen oder Aminen zu Farbstoffen zu vereinigen nicht, wie von verschiedenen Beobachtern gefunden wurde. Ob das isomere Ion in den gewöhnlichen Diazosalzen (Syndiazosalzen nach Hantzsch) gleichfalls nicht kuppelt, steht noch nicht fest. Die Beobachtung Bamberger's (Ber. 82, 833), dass die Kupplungsfähigkeit alkalischer Diazolösungen durch einen grossen Ueberschuss von Alkali vermindert wird, scheint dafür zu sprechen, denn der Alkaliüberschuss drängt die Hydrolyse zurück. Eine derartige Lösung wird wenig oder gar kein freies Diazobenzolhydroxyd enthalten. Es wäre übrigens schwierig zu erklären, in welcher Weise ein Ion  $C_6H_5.N:N.O.$ , wie immer seine Configuration wäre, sich mit einem Phenol oder Amin zu einem Azokörper vereinigen könnte.

Das verschiedenartige Verhalten der beiden Reihen von Diazometallsalzen gegenüber Phenolen und aromatischen Aminen käme demnach darauf heraus, dass die Isodiazosalze als Abkömmlinge einer starken Säure nicht oder nur sehr wenig hydrolytisch gespalten sind, während die sogen. Syndiazosalze eine stärkere Hydrolyse erleiden und vermöge des in der Lösung enthaltenen freien Diazohydroxyds Farbstoffe bilden.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt übrigens das *p*-Nitrosodiazobenzolnatrium. Wie Schraube und Schmidt und später auch Bamberger gezeigt haben, vermag die wässrige Lösung, wenn auch nur sehr langsam, mit Phenolen Farbstoffe zu bilden. Eine Lösung von Isodiazobenzolkalium hingegen kuppelt, wenn die Luftkohlensäure ausgeschlossen ist, auch bei längerer Einwirkung nicht. Dies würde so zu deuten sein, dass das Nitrosalz eine, wenn auch nur schwache Hydrolyse erleidet, das nicht nitrirte Salz hingegen nicht. Also müsste das *p*-Nitrodiazobenzolhydroxyd eine schwächere Säure sein, als das dem Isodiazobenzolkalium zu Grunde liegende Isodiazo-

benzolhydroxyd<sup>1)</sup>. Dies widerspricht aber der alten Erfahrung, dass die Einführung der Nitrogruppe den saueren Charakter verstärkt. Sollte man nicht annehmen, dass das *p*-Nitrodiazobenzolhydroxyd kein Iso(Anti)diazokörper ist, sondern in die Reihe der gewöhnlichen (Syn)diazokörper gehört? Dass es sich in mancher Hinsicht den Isodiazokörpern ähnlich verhält, dürfte auf Rechnung der Nitrogruppe kommen. Wie in der Arbeit von mir und Röder über Aldoxime gezeigt ist, verhält sich ja auch das *m*-Nitrobenzsynaldoxim gegen Natronlauge den Antialdoximen ähnlich.

Auf meine Veranlassung hat Hr. Jorissen es unternommen, die Leitfähigkeit von *p*-Nitrodiazobenzolnatrium und Isodiazobenzolkalium zu messen. Bei ersterem Salze konnte in der That eine, wenn auch nicht bedeutende, hydrolytische Spaltung bei starken Verdünnungen wahrgenommen werden. Beim Isodiazobenzolkalium hingegen liessen sich, obgleich bei 0° gearbeitet wurde, keine sicheren Werthe gewinnen, da sich die verdünnten Lösungen rasch veränderten. Ich glaube aber, dass man die Bestimmung doch ausführen könnte, wenn man für jede Concentration eine frische Lösung bereitete. So liesse sich feststellen, ob das Salz geringere Hydrolyse als das Nitrosalz zeigt und ob meine Vermuthung über die Zugehörigkeit des Nitrodiazobenzolhydroxyds zur Syn-Reihe richtig ist oder nicht.

Ich hatte diese Abhandlung fast vollendet, als ich aus dem letzten Heft dieser Berichte zu meiner Freude ersah, dass Hr. Prof. Hantzsch auf Grund seiner Versuche zu denselben Ansichten über die Diazokörper gekommen ist, wie ich sie hier dargelegt habe. Wie Hr. Prof. Hantzsch in seiner Arbeit bemerkt, habe ich ihm dieselben schon im verflossenen Winter u. z. ehe Bamberger's Abhandlung, in der er sich für Blomstrand's Formel ausspricht, erschienen war, brieflich mitgetheilt.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen der Diazoniumsalze, die Hantzsch ausführen liess, sind eine höchst erwünschte Bestätigung dieser Formel. Sie zeigen erstens, dass diese Salze in wässriger Lösung stark elektrolitisch dissociirt sind, was mit meinen vor 5 Jahren veröffentlichten

<sup>1)</sup> Das Verhalten von *p*-Nitrodiazobenzolnatrium und Isodiazobenzolkalium gegen Kohlensäure scheint dem entgegengustehen, denn letzteres Salz wird durch Kohlensäure leichter zersetzt. Man bedenke aber, dass man es bei der Nitroverbindung mit einem reversiblen Process zu thun hat

$$2 \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{ONa} + \text{CO}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{NOH} + \text{CO}_2\text{Na}_2$$

während die Kohlensäure aus Isodiazobenzolkalium nicht das jedenfalls stark saure Isodiazobenzolhydroxyd, sondern Syndiazobenzolhydroxyd, eine viel schwächere Säure, ausscheidet (vergl. Schraube u. Schmidt, Ber. 27, 517).

kryoskopischen Versuchen übereinstimmt, und zweitens, dass in den wässrigen Lösungen keine merkliche Hydrolyse erfolgt, was wieder mit Bamberger's Beobachtung über die neutrale Reaction der reinen Diazoniumsalze im besten Einklange steht.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.

416. P. Jannasch und J. H. Wigner: Ueber das Monoäthyltrimethylbenzol.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 14. August.)

Der hohe wissenschaftliche Werth der Fittig'schen Kohlenwasserstoffsynthese im Vergleich zu der Aluminiumchloridreaction, die gleichzeitig alle möglichen Isomeren liefern kann <sup>1)</sup>, hat den Einen von uns bewogen, seine früheren Darstellungen reiner Kohlenwasserstoffe der aromatischen Gruppe <sup>2)</sup> neuerdings wieder anzunehmen. In der folgenden vorläufigen Mittheilung wird die Gewinnung eines Aethyltrimethylbenzols, vom Monobrommesitylen aus erhalten, näher beschrieben.

Das hierzu erforderliche Mesitylen stellten wir uns selbst dar durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf gewöhnliches Aceton <sup>3)</sup>. Wir erzielten sehr reichliche Ausbeuten, was wahrscheinlich dem Umstande zu danken ist, dass wir das nach Vorschrift genügend lange stehen gelassene Rohgemisch von Aceton und Schwefelsäure direkt im Dampfstrom abdestillirten. Das Monobrommesitylen wurde wie früher angegeben gewonnen <sup>4)</sup>. Da vorläufige Versuche zeigten dass ein Gemisch von Brommesitylen und Acetylbromid in Aether

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3441 und 28, 531.

<sup>2)</sup> Lehrb. d. org. Chem. v. V. Meyer u. P. Jacobson, II. Bd., 96, 104 und 123; ferner Erlenmeyer's org. Chem., II. Theil, 259, 265, 275, 287 und 292 und »Gesammelte chem. Forschungen« von P. Jannasch, I. Bd., Göttingen 1888 bei Ruprecht.

<sup>3)</sup> Fittig u. Brückner, Ann. d. Chem. 147, 42; Küster u. Stallberg, Ann. d. Chem. 278, 210; Meyer-Jacobson, a. a. O., I. Bd., 411 und Erlenmeyer, II. Theil, 293 bei Triäthylbenzol.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 3442.

auf Natrium freiwillig reagirte, nahmen wir die Synthese zunächst unter diesen Verhältnissen vor und zersetzten in sechs Kolben je 50 g Brommesitylen, 40 Bromäthyl, 20 Natrium auf 50 ccm Aetherlösung. Nach Verlauf von 18–24 Stunden ist stets die Reaktion beendet und die fein zerschnittenen Natriumscheiben erscheinen in normaler Weise verbraucht. Leider war die erzielte Ausbeute nur eine höchst geringe, denn die verarbeiteten 300 g Brommesitylen ergaben nur 12 g reinen, constant bei 212–214° siedenden Kohlenwasserstoff. Unsere Ausbeute blieb also weit hinter derjenigen zurück, welche man bei der Darstellung des Isodurols in Benzollösung bei hoher Temperatur beobachtet. Da das Aethyltrimethylbenzol einen über 210° liegenden Siedepunkt besitzt, glaubten wir hier mit besonderem Nutzen reines Metaxylol als Verdünnungsmittel bei der Synthese anwenden zu können. Daraufhin erhitzen wir in zwei Kolben je 25 g Brommesitylen, 32 Jodäthyl (nicht Bromäthyl), 14 Natrium und 25 ccm Xylol am aufrechten Kühler im Paraffinbade ziemlich rasch bis 180°<sup>1)</sup>. Bereits nach 2–3 Stunden war die Umsetzung vollständig beendet und fast alles in Drahtform vorhandene Natrium zerfressen, aber nicht unter Bildung des bekannten dunkelblaufarbigem Halogengemisches, sondern das Product sah ganz weiss aus. Die angewandten 50 g Monobrommesitylen lieferten uns bei diesem Versuch 8 g constant siedenden Kohlenwasserstoff, so dass wir jetzt in der Lage sind, uns leicht grössere Mengen von Aethyltrimethylbenzol darzustellen.

Das Monoäethyltrimethylbenzol ist ein bei 212–214° siedender, auf Wasser schwimmender und schwach aromatisch riechender, flüssiger, in Kältemischung nicht erstarrender Kohlenwasserstoff. Bei der Verbrennung desselben erhielten wir 88.95 pCt. C und 10.85 pCt. H, während der Theorie für  $C_{11}H_{16}$  89.19 und 10.81 pCt. entsprechen. Der neue Kohlenwasserstoff liefert sehr schön krystallisirende Brom-Nitro- und Sulfoderivate, über die wir demnächst berichten werden

Heidelberg, Univ.-Laborat., August 1895.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3442.

416. Ludwig Ilosvay von Nagy Ilosva: Neue Reagentien des Wasserstoffsuperoxydes.

[Auszug aus dem am 27. März 1895 in der chem.-mineralog. Fachconferenz der kgl. ung. naturwissenschaftl. Gesellschaft in Budapest gehaltenen Vortrage.]

(Eingegangen am 12. August.)

A. Bach beschreibt in der 26. Nummer der Compt. rend. von 1894 ein neues, zur Nachweisung des Wasserstoffsuperoxydes in Pflanzen geeignetes Reagens. Das von Bach empfohlene Reagens ist tatsächlich sehr empfindlich; es lässt uns, wenn wir die Sache ein wenig forciren, selbst bei Lösungen von  $\frac{1}{2000000}$  Verdünnung nicht im Stiche.

Bei dem Ausprobiren des Bach'schen Reagens habe ich versucht, ob nicht andere aromatische Amine als Reagentien des Wasserstoffsuperoxydes geeignet wären, und gefunden, dass das Diphenylamin und Methyl-diphenylamin unbrauchbar sind, hingegen können dem Anilin ähnlich verwendet werden: Dimethylanilin, Sulfanilsäure, Ortho- und Paratoluidin, Toluylendiamin, Xylidin und Naphtylamin.

Von dem Dimethylanilin, Orthotoluidin, Xylidin waren in einem Liter je fünf Tropfen, von Kaliumbichromat 0.03 g gelöst. Von der Sulfanilsäure löste ich in einem Liter Wasser 0.3 g, von Toluylendiamin 0.05 g und setzte im ersten Falle 0.045 g, im zweiten 0.015 g Kaliumbichromat zur Lösung. Zu dem Reagens mit Naphtylamin verwendete ich zwei Lösungen, wovon die erste im Liter 0.1 g Naphtylamin enthielt, welches ich in 20 ccm 5fach normaler Essigsäure gelöst und dann zum Liter aufgefüllt habe, während die zweite 0.045 g Kaliumbichromat im Liter Wasser enthielt. Von diesen beiden Lösungen mischte ich bei jedem Versuche gleiche Volumina.

Alle diese Reagentien sind schwach gelblich gefärbt und höchstens 1—2 Wochen haltbar. Zu den Reagentien verwendete ich, wie Bach, je 5 ccm von dem Reagens und der zu untersuchenden Flüssigkeit, die Mischung jedesmal mit einem Tropfen fünfprocentiger Oxalsäurelösung ansäuern.

Die Control-Lösung enthielt auf 5 ccm Wasser 5 ccm von dem Reagens und einen Tropfen fünfprocentiger Oxalsäure. Die Control-Lösungen bei Anilin verändern sich längere Zeit nicht, wohingegen die Färbung einiger der übrigen Amidoderivate nicht einmal 20 Minuten constant bleibt, darum aber die Empfindlichkeit der Reaction sich um nichts verringert.

Auch ich habe zum Ansäuern der Mischung Salz-, Salpeter-, Schwefel- und Phosphorsäure, ferner Essig- und Weinsäure anzuwenden versucht, doch ist mit diesen Säuren jedes der Reagentien bedeutend weniger empfindlich als mit Oxalsäure.

Die Farbenveränderungen mit Lösungen von ein Milliontel oder noch grösserer Verdünnung sind folgende:

Name des Reagens	Grad der Verdünnung	Die durch die Reaction verursachte Veränderung:
Anilin	1:1000000	nach 3' blassviolet
Dimethylanilin	»	» 1' gelb
»	1:5000000	» 5' »
Sulfanilsäure	1:1000000	» 1' violetteroth
Orthotoluidin	»	» 6' geht es in gelblich grün über; in solcher Verdünnung wenig charakteristisch
Paratoluidin	»	» 5' geht es ins Kupferrothe über
Toluyldiamin	»	» 2' blass rosenroth
Xylidin	»	» 3—4' gelblich rosenroth; nach 5' röthlich violet
Naphtylamin	»	» 3' verblasst die Farbe des Reagens; nach 10—12' wird es bläulich violet

Aus allen meinen Versuchen folgt:

1) dass Sulfanilsäure und Naphtylamin auch ohne Oxalsäure durch Wasserstoffsperoxyd oxydirt werden, jedoch nur dann, wenn dessen Verdünnung viel kleiner ist, als  $\frac{1}{10000}$ ;

2) dass das Wasserstoffsperoxyd in Tausendstel-Verdünnung das Dimethylanilin zu Methylviolet, das Naphtylamin wahrscheinlich zu Naphtochinon, bei grösserer Verdünnung das erste zu einem gelben Farbstoffe, das zweite zu Oxynaphtamin oxydirt;

3) dass bei Abwesenheit von salpetriger Säure zur Nachweisung von Wasserstoffsperoxyd in 1—2 Milliontel-Verdünnung, parallel mit Control-Lösungen alle acht Amidoderivate zuversichtlich anwendbar sind, jedoch das empfindlichste das Dimethylanilin ist, welches noch in einer  $\frac{1}{5000000}$ -Wasserstoffsperoxyd-Lösung schon nach fünf Minuten eine annehmbare Reaction giebt;

4) dass, wenn neben Wasserstoffsperoxyd in 1—2 Milliontel-Verdünnung auch nicht viel mehr salpetrige Säure vorhanden ist, als das Wasserstoffsperoxyd laut Gleichung  $H_2O_2 + HNO_2 = H_2O + HNO_3$  zu Salpetersäure oxydiren könnte, sich Dimethylanilin, Toluyldiamin, Naphtylamin wegen der Wirkung der salpetrigen Säure nicht verwenden lassen;

5) dass schliesslich diese Reagentien das Wasserstoffsperoxyd nicht unbedingt charakterisiren, denn eben in grosser Verdünnung verändern sich ihre Farben auf Einwirkung von Ozon derart, dass wenn wir mit Ozon und Wasserstoffsperoxyd nicht gleichzeitig Control-Versuche anstellen, wir nicht mit Bestimmtheit entscheiden

können, ob die Färbung von Ozon oder von Wasserstoffsuperoxyd her stammt.

Ich bemerke noch, dass das Wasserstoffsuperoxyd in Lösungen von stärkerer Verdünnung als ein Fünfhunderttausendstel schon nach 3--4 Tagen fast gänzlich verschwindet, ja dass man selbst mit der Fünfzigtausendstel-Lösung nach 8--10 Tagen eine überaus schwache Reaction erhält.

**417. Ludwig Ilosvay von Nagy Ilosva: Ueber das gegenseitige Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes und der salpetrigen Säure in sehr verdünnten Lösungen.**

[Auszug aus dem am 30. April 1895 in der chem. mineralog. Fachconferenz der Kgl. Ung. Naturwissenschaftl. Gesellschaft in Budapest gehaltenen Vortrage.]

(Eingegangen am 12. August).

Diese Untersuchungen führte ich in zwei Serien aus. In der einen suchte ich festzustellen, wie lange sich Wasserstoffsuperoxyd in einer Milliontel-Verdünnung mit jener Gewichtsmenge<sup>1)</sup> salpetriger Säure oder deren Vielfachen, welche es zu oxydiren im Stande ist, in saurer oder neutraler Lösung so erhält, dass wir dessen Anwesenheit noch nachweisen können, ferner wie viel salpetrige Säure das Wasserstoffsuperoxyd während des Durchschüttelns der Lösungen vollkommen reducirt.

In der zweiten suchte ich die Zeit zu bestimmen, in der sich salpetrige Säure in  $\frac{1}{1000000}$ tel Verdünnung, ebenfalls in saurer oder neutraler Lösung, auf Einwirkung einer nach der Berechnung genügenden Menge Wasserstoffsuperoxydes oder deren Vielfachen oxydirt und wie viel Wasserstoffsuperoxyd die salpetrige Säure schon beim Durchschütteln der Lösungen oxydirt.

Die Agentien waren in 50 cem Lösung enthalten, und wenn ich die Einwirkung in saurer Lösung untersuchen wollte, säuerte ich sie mit einem Tropfen 5procentiger Oxalsäure an. Zum Ansäuern verwendete ich deshalb Oxalsäure, weil Mineralsäuren, ferner Essig- oder Weinsäure die Einwirkung des zu untersuchenden Wasserstoffsuperoxydes auf seine in diesen speciellen Fällen sehr geeignet gefundenen Reagentien: auf das Anilin und Paratoluidin, ungemein verlangsamen, ja sogar zweifelhaft machen. Auf salpetrige Säure reagirte ich mit Sulfanilsäure und Naphtylamin, welche in verdünnter Essigsäure aufgelöst waren.

<sup>1)</sup> Die Berechnung erfolgte nach der Gleichung:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ .

Die Resultate sind folgende:

1. Wasserstoffsperoxyd in  $\frac{1}{1000000}$ tel Verdünnung wird durch die von demselben oxydirbare salpetrige Säure selbst in 45—50 Stunden weder in saurer, noch in neutraler Lösung gänzlich aufgebraucht. Je mehr salpetrige Säure vorhanden, desto schneller wird das Wasserstoffsperoxyd reducirt. Wenn in saurer Lösung das 15fache, in neutraler das 20fache der oxydirbaren salpetrigen Säure vorhanden war, gab das Wasserstoffsperoxyd nach Durchschütteln keine verlässliche Reaction mehr.

2. Wenn auf salpetrige Säure von  $\frac{1}{1000000}$ tel Verdünnung in saurer Lösung die nach der Berechnung zur Oxydation nothwendige Menge Wasserstoffsperoxydes einwirkt, so ist die Reaction der salpetrigen Säure nach 50—60 Stunden sehr schwach, wohingegen diese in neutraler Lösung sehr stark ist; ja die Vermehrung des Wasserstoffsperoxydes befördert die Oxydation der salpetrigen Säure sehr wenig. Wenn in saurer Lösung die Menge des Wasserstoffsperoxydes vermehrt wird, so wird die salpetrige Säure rascher oxydirt, doch steht die Geschwindigkeit der Reaction nicht in gerader Proportion mit der Menge des Wasserstoffsperoxydes.

Zur Oxydation der salpetrigen Säure in saurer Lösung von  $\frac{1}{1000000}$ tel Verdünnung bedarf es während der Zeit des tüchtigen Durchschüttelns beiläufig des 800fachen, in neutraler aber des 1200fachen jener Menge Wasserstoffsperoxydes, welche nach der Berechnung zur Oxydation derselben nothwendig wäre.

3. Das directe Sonnenlicht beschleunigt die gegenseitige Einwirkung des Wasserstoffsperoxydes und der salpetrigen Säure.

Auf Grund dieser Untersuchungen kann ich weiter aussprechen, dass in der Luft Wasserstoffsperoxyd und salpetrige Säure nebeneinander vorkommen können, doch ist es zweifellos, dass die salpetrige Säure die Beständigkeit des Wasserstoffsperoxydes unsicher macht, und wenn entweder beim Durchsaugen der Luft durch eine Lösung, oder aber in den atmosphärischen Niederschlägen das Gewicht der salpetrigen Säure 15—20mal mehr ausmacht, als das Wasserstoffsperoxyd oxydiren könnte, dann ist es weder durch das von Bach empfohlene Anilin-, noch durch das Paratoluidineagens nachweisbar.

Möglich, dass in den atmosphärischen Niederschlägen das Gewicht der salpetrigen Säure nicht einmal das 15fache der auf Kosten des Wasserstoffsperoxydes oxydirbaren salpetrigen Säure erreicht, wo dann, wie aus meinen Versuchen hervorgeht, das Wasserstoffsperoxyd auch neben salpetriger Säure einige Stunden bestehen kann, und wir auch an dessen Nachweisbarkeit nicht zu zweifeln haben. Dessen ungeachtet muss ich erklären, dass es mir bei den heurigen Niederschlägen nicht gelingen wollte, weder mit Anilin noch mit Paratoluidin Wasserstoffsperoxyd nachzuweisen.

## 418. Th. Salzer: Ueber das Krystallwasser.

(Eingegangen am 12. August.)

In Bd. 27, S. 1911 dieser Berichte sagte Hr. B. Kosmann, »dass er der erste gewesen, welcher dem sogen. Krystallwasser als einem *asylum ignorantiae* seine richtige Stellung angewiesen, d. h. es einfach aus der Wissenschaft hinausgewiesen hat«.

Demgegenüber glaube ich zeigen zu können, dass es an der Zeit ist, das Krystallwasser erst recht in die Wissenschaft einzuführen, weil es im höchsten Grade wahrscheinlich ist, dass die früher von mir zusammengestellten Regeln <sup>1)</sup> und Regelmässigkeiten auf die gleiche innere Ursache zurückgeführt werden können.

Wenn eine zweibasische Säure durch ein zweiwerthiges Metallatom gesättigt wird, so wird die dabei nothwendige Ringschliessung je nach Lage der beiden elektronegativen Hydroxylgruppen nur eine geringe oder eine stärkere Spannung bedingen. Ist die Spannung so gross, dass sie mit der Krystallbildung unvereinbar ist, so scheint es mir wohl möglich, dass diese Spannung durch Aufnahme von Krystallwassermolekülen beseitigt werden kann und dass die Wassermoleküle als Träger der chemischen »fliessenden« Affinität in der Verbindung festgehalten werden, ähnlich wie der Strom eines Hufeisenmagneten durch eine grössere Zahl kleiner Eisentheile geschlossen werden kann und diese schwebend erhält. Ist die Spannung so gross, dass die Salzbildung überhaupt unmöglich wäre, so treten die Wassermoleküle als sogen. Halhydratwasser ein.

Diese Annahme verlangt, dass die Zahl der aufnehmbaren Wassermoleküle wächst mit der Zahl der in dem Salze anzunehmenden Beziehungen zwischen elektronegativen und positiven Gruppen; letztere Zahl ist aber in den meisten Fällen für das neutrale Salz am grössten; hierdurch werden meine Regeln I, II, III und IV genügend begründet; sie sind auch für die als einwerthig betrachteten Alkalimetalle gültig, weil sich mehrere Metallatome meistens nicht unmittelbar an das Säuremolekül werden anlagern können; z. B. haben wir deshalb einerseits die Salzformeln:  $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_6 + 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$ , und andererseits  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Als weitere Folgerung meiner Annahme ergibt sich dann ein Theil der Regel V (die krystallinischen Salze der Benzolderivate, in welchen zwei negative Gruppen wie Hydroxyl, Carboxyl, Sulfoxyl oder Nitroyl in der Orthobeziehung zu einander stehen, binden nicht so viel Krystallwasser als die isomeren Salze der betr. Parasäuren); sie erklärt leicht, weshalb z. B. orthophtalsaures Calcium weniger

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 233, 1.

Wasser bindet als das Parasalz; sie würde das Gleiche für die betr. Alkalisalze nur dann verlangen, wenn die Alkalimetalle bei der Salz- bildung mehrwerthig auftreten. Es muss noch dahingestellt bleiben, ob die Annahme auch zur Erklärung der Thatsache genügt, dass die paranitrobenzoesäuren Salze mehr Wasser binden als die Orthosalze; diese Erscheinung könnte nämlich auch durch die später zu erwähnen- den Einflüsse bedingt sein.

Als Verallgemeinerung jenes Theils der Regel V ist Regel VI aufzustellen: Die Zahl der Wassermoleküle in neutralen zweiwerthigen Metallsalzen von zweibasischen organischen Säuren wächst mit der räumlichen Entfernung der beiden Carboxyle von einander. Ihre Gültigkeit wird bewiesen durch die phtalsäuren Salze, durch die Salze der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$  und durch die isomeren Salze der in maleinöider und fumaröider Form auftretenden Säuren; sie kann wahrscheinlich auch auf die Alkalisalze ausgedehnt werden, aber die Beweisführung muss sich mehrfach auf die Kalksalze beschränken. (Man vergleiche z. B. die Oxalate und Succinate.)

Früher hatte ich bereits darauf hingewiesen, dass Calciumoxalat gewöhnlich 1 Mol., das Malonat 2 Mol., das Succinat 3 Mol. und das Glutarat 4 Mol. Wasser binden; wenn nun das Adipinat nicht 5 Mol. sondern 1 Mol. Wasser bindet, so hat doch Wislicenus<sup>1)</sup> unter- dessen gezeigt, dass in der Adipinsäure die Carboxyle nahe bei einander liegen müssen, weil die Säure zur Anhydridbildung sehr ge- neigt ist; für die Pimelinsäure, deren Calciumsalz gleichfalls nur 1 Mol. Wasser enthält, hat Willstätter<sup>2)</sup> die ähnliche Lagerung durch die leichte Ueberführung der Säure in Cyclopentendicarbonsäure nachgewiesen.

V. Meyer und Auwers haben aus der erleichterten Anhydrid- bildung geschlossen, dass die Carboxyle der Malonsäure näher zu- sammengedrängt werden, wenn Alkyl an die Stelle des (Kern-) Wasserstoffs tritt; thatsächlich enthält malonsaures Calcium 2 Mol., methyl- wie äthyl- und butylmalonsaures Calcium nur 1 Mol. Wasser, während diäthylmalonsaures Calcium wasserfrei krystallisirt.

Bei jenen Säuren dieser Reihe, bei welchen freie Rotation der Kern-Kohlenstoffatome angenommen wird, würde die Lage der Carb- oxyle eine wechselnde sein, muss aber bei der Salzbildung in der maleinöiden oder fumaröiden Form festgelegt werden; die erstere Form scheint wenigstens für die Calciumsalze durchaus nicht immer die begünstigte zu sein.

Vergleicht man die maleinsäuren Salze mit den fumarsäuren, so ergibt sich, dass erstere vielfach nur schwierig krystallisiren und

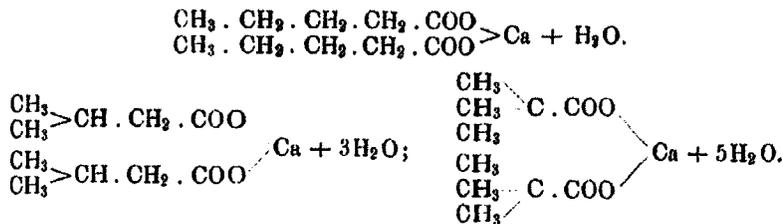
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 309.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 655.

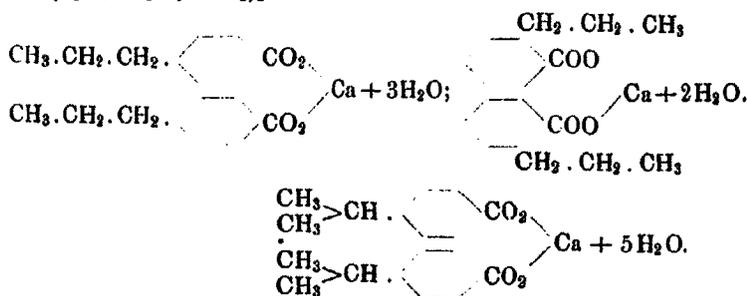
kein oder wenig Wasser binden, während letztere durchgängig 3 Mol. Wasser enthalten (maleinsaures Calcium ist wasserfrei). In Uebereinstimmung mit dem Verhalten der Säuren in der Wärme giebt die Itaconsäure wasserarme, die Citraconsäure wasserreichere und die Mesaconsäure die wasserreichsten Baryum- und Calcium-Salze.

Das Calciumsalz der maleinoiden Trimethylen-dicarbonensäure krystallisiert wasserfrei, jenes der fumaroiden Säure bindet  $4\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. Das maleinoides symm. diphenylbernsteinsäure Baryum bindet 2 oder 4, das fumaroides Salz 7 Mol. Wasser.

Die früher von mir erwähnten Regelmässigkeiten im Wassergehalt der fettsauren Salze lassen sich leicht auf Regel VI zurückführen, wenn man annimmt, dass hier die beiden einbasischen Säuremoleküle auf einer Seite des Metallatoms liegen; die Salze binden dann um so mehr Wassermoleküle, je mehr die Carboxyle in Folge der Atomgruppierung auseinander gedrängt werden, z. B. die Salze  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2$ :



Bei den einbasischen aromatischen Säuren wird in scharfem Gegensatz zu den aliphatischen Säuren durch Eintritt von einem Alkyl in der Nähe des Carboxyls der Wassergehalt des Calciumsalzes herabgedrückt; es ist dies leicht erklärlich, wenn man die doch sehr wahrscheinliche Annahme macht, dass sich die Alkyle nach aussen legen und dann ähnlich wie in der Malonsäure wirken. Dafür, dass die Isoalkyle in der Parastellung ähnlich wie bei den normalen Fettsäuren wirken, kann nur ein Beispiel angeführt werden: wir hätten für  $(\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2)_2\text{Ca}$ :



Aehnlich den Alkylen wirkt ausser Hydroxyl u. a. auch die Nitrogruppe, es könnte also der betr. Theil der Regel V auch auf die

Verschiedenartigkeit der Raumerfüllung zurückgeführt werden; man hat  $o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{.NO}_2)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$  und  $p\text{-(C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{.NO}_2)_2\text{Ca} + 8\text{H}_2\text{O}$ .

Ueber den Einfluss der Hydroxylgruppe, wie über den Wassergehalt der Calciumsalze ungesättigter aliphatischer Säuren werde ich an anderem Orte etwas ausführlicher berichten, denn das Gesagte wird hier genügend gezeigt haben, dass die Wasser bindende Kraft der Salze abhängig ist von Zahl und Lagerung der elektropositiven und negativen Atome oder Atomgruppen innerhalb des Salzmoleküls und von der Art der Raumerfüllung des Säuremoleküls; dass also auch die Menge des Krystallwassers Einblicke in die Constition der Salze ermöglichen muss.

Worms, im August 1895.

#### 419. H. Künne: Zur Kenntniss der Amidoketone der Fettreihe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 30. Juli.)

Vor Kurzem haben Gabriel und Pinkus<sup>1)</sup> gezeigt, dass man aus Isonitrosoaceton  $\text{CH}_3\text{.CO.CH:NOH}$ , das Amidoaceton,  $\text{CH}_3\text{.CO.CH}_2\text{.NH}_2$ , durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten kann.

Von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, habe ich das Isonitrosoäthylmethylketon,  $\text{CH}_3\text{.CO.C(:NOH).CH}_3$ , und das Isonitrosobutylmethylketon,  $\text{CH}_3\text{.CO.C(:NOH).C}_3\text{H}_7$  einer ähnlichen Behandlung unterzogen und theile die erhaltenen Resultate im Folgenden mit.

##### I.

#### Amidoäthylmethylketonchlorhydrat, $\text{CH}_3\text{.CO.CH.(CH}_3\text{)NH}_2\text{, HCl.}$

In eine Lösung von 50 g Zinnchlorür in 70 ccm rauchender Salzsäure ( $d = 1.19$ ) wurden allmählich unter Umschütteln 9 g Isonitrosoäthylmethylketon,  $\text{CH}_3\text{.CO.C(CH}_3\text{):NOH}$ , welches man nach der Vorschrift von V. Meyer und J. Züblin<sup>2)</sup> bereitet hat, eingetragen und die dabei eintretende Erwärmung durch Kühlung gemässigt. Vor dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff erwärmte man die klare Lösung zur Ueberführung des Zinntetrachlorids in Zinndichlorid mit etwa 25 g Zinn 15 Minuten lang auf dem Wasserbade und verdünnte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2200.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 11, 323.

sie dann mit 1 L heissen Wassers. Die entzinnte Flüssigkeit wurde in einem Rundkolben bis auf etwa 200 ccm eingekocht und alsdann im Vacuum bei 40—45° C. und 20 mm Druck vollständig eingedampft. Es hinterblieb ein brauner, dicker Syrup (4.2 g), welcher auch nach längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure nicht erstarrte.

Zur Isolirung des festen Salzes wird der Syrup in etwa 2 1/2 Th. absoluten Alkohols gelöst, auf ungefähr 30° C. erwärmt und die Lösung vom hinterbliebenen Salmiak schnell abgesogen. Zu dem abgekühlten Filtrat fügt man so lange wasserfreien Aether in kleinen Mengen hinzu, als die jedesmal eintretende milchige Trübung beim Schütteln noch verschwindet. Die Krystallisation wird durch Reiben mit dem Glasstabe angeregt, dann das Gefäss verschlossen und zweckmässig in den Eisschrank gestellt. Nach 24 Stunden hat sich das Salz in feinen weissen Nadeln abgeschieden, welche mittels Saugpumpe schnell abfiltrirt und mit einer kalten Mischung von wasserfreiem Aether und absolutem Alkohol ausgewaschen werden. Die Krystalle werden im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet, schmelzen bei 111° C., färben sich aber schon bei 80° gelb und gegen 90° bräunlich. Das Salz ist sehr zerflüsslich, in absolutem Alkohol leicht löslich und in Aether unlöslich. Die neue Verbindung besitzt gleich den bekannten Amidoketonen stark reducirende Eigenschaften. Sie scheidet schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, Kupferoxydul aus Fehling'scher Lösung ab.

Dass in dem Salze das erwartete Amidoäthylmethylketonchlorhydrat,  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  vorliegt, zeigen folgende

Analysen: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NOCl}$ .

Procente: C 38.86, H 8.09, N 11.33, Cl 28.75.

Gef. » » 38.67, » 8.39, » 11.47, » 29.01.

Chloroplatinat:  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2 \text{H}_2 \text{Pt Cl}_6$ . In 5 mm absolutem Alkohol werden 0.7 g krystallisirtes Chlorhydrat gelöst, mit 10 ccm einer 10procentigen alkoholischen Platinchloridlösung versetzt, die Flüssigkeit gut durchgeschüttelt und von der etwaigen ausgeschiedenen kleinen Menge Platinsalmiak abfiltrirt. Es schießen rothbraune, rhombische Tafeln an, die sich aus siedendem 96procentigem Alkohol umkrystallisiren lassen. Das Platinsalz ist wasserfrei und schmilzt unter Aufblähen bei 191—192° C.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{PtCl}_6$ .

Procente: Pt 33.34.

Gef. » » 33.20.

#### *Amidoäthylmethylketon und Phenylhydrazin.*

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die wässrige Lösung des salzsauren Amidoacetons entstand das Methylphenylglyoxalosazon,

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot (\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ . Ich prüfte daher, ob das Amidoäthylmethylketon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2(\text{NH}_2)$  unter den gleichen Bedingungen Dimethylphenylglyoxalosazon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2$ , liefern würde, das mit dem von v. Pechmann<sup>1)</sup> dargestellten Diacetylosazon identisch sein musste.

Für diesen Versuch wurde eine Mischung von 2 g Amidoäthylmethylketonchlorhydrat, 40 ccm Wasser, 2 g Natriumacetat, 8 g Phenylhydrazin und 8 ccm Eisessig 8 Stunden im Wasserbade auf 50° erwärmt. Im Verlauf dieser Zeit schied sich ein dunkelgelber, pulvrig-kristallinischer Niederschlag aus, der aus Eisessig umkristallisiert wurde. Das Product schmolz bei 240° C. und erwies sich mit dem von v. Pechmann dargestellten Diacetylosazon, das bei 242° C. schmilzt, identisch, wie die Analysen zeigen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4$ .

Procente: C 72.18, H 6.76, N 21.05.

Gef. » » 72.00, » 6.86, » 21.18.

*Amidoäthylmethylketon und Rhodanwasserstoff.*

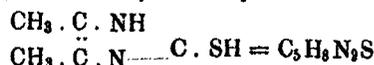
3 g salzsaures Amidoäthylmethylketon und 3 g Rhodankalium werden in 25 ccm Wasser gelöst. Wird die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, so färbt sie sich röthlich, dann gelblich und erfüllt sich mit schwach gelben Nadeln, die in kaltem Wasser vollständig unlöslich sind. Der neue Körper löst sich leicht in Alkohol und heissem Wasser, sowie in Natronlauge und Sodalösung; in Aether und Ammoniak ist er unlöslich. Die Verbindung wurde durch Umkristallisiren aus siedendem Wasser, in schwach gelb gefärbten Nadeln erhalten, welche sich gegen 270° schwärzten. Eine wässrige salzsaure Lösung des Körpers giebt: 1. mit Platinchloridlösung eine tief dunkelrothe Färbung; 2. mit Goldchloridlösung eine tief blutrothe Färbung. Sehr charakteristisch ist der bittere Geschmack des Körpers. Die Analysen stimmten auf die Formel  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ .

Procente: C 46.87, H 6.25, N 21.87, S 25.00.

Gef. » » 46.73, » 6.39, » 22.12, » 24.93.

Im Hinblick auf die von Gabriel und Pinkus<sup>2)</sup> beim Amidoaceton gemachten Beobachtungen dürfte man den erhaltenen Körper als ein Dimethylimidazolylmercaptan



betrachten.

Diese Auffassung wird durch das Verhalten der Verbindung bei der Oxydation bestätigt. Denn wie nach Wohl und Marckwald<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 3162.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2203.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 568.

Phenylimidazolylmercaptan durch Oxydation in Phenylimidazol, und nach Gabriel und Pinkus die entsprechende Methylverbindung in Methylimidazol übergeht, liess sich die von mir bereitete Schwefelverbindung,  $C_5H_8N_2S$ , zu einer schwefelfreien Base,  $C_5H_8N_2$ , offenbar Dimethylimidazol oxydiren. Die Oxydation führte ich in folgender Weise aus.

2 g Substanz wurden mit 50 ccm Aethylnitritlösung übergossen. Der Körper ballte sich zusammen unter lebhafter Entwicklung von braunen Gasen. Alsdann wurde im Wasserbade am Rückflusskühler auf  $50-60^\circ$  erwärmt. Im Verlaufe von einer Stunde war der Körper gelöst; die Lösung wurde nun eingedampft und ein gelber Syrup erhalten, der zunächst in Wasser gelöst und dann mit Bariumcarbonat gekocht wurde, um die Schwefelsäure zu entfernen und die Salpetersäure zu binden.

Das Filtrat hinterliess, auf dem Wasserbade eingedampft, einen braunen Syrup, welchen ich mit absolutem Alkohol auskochte. Das nach dem Verjagen des alkoholischen Filtrats verbliebene, schwach bräunliche Oel wurde in wenig Wasser gelöst und mit festem Kaliumcarbonat versetzt. Es schied sich ein dunkelbraunes Oel von lauchartigem Geruch ab; man schüttelte es mit Benzol aus. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb eine schwach bräunliche, beim Erkalten krystallisierende Masse. Die Base ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln und verwandelt sich durch Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether in schwach gelbliche, quadratische Tafeln, welche bei  $117^\circ$  schmelzen.

Die Analysen stimmten auf Dimethylimidazol, 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{N} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \text{---} \text{CH} \end{array}$$

Analyse: Ber. für  $C_5H_8N_2$ .

Procente: C 62.50, H 8.33, N 29.16.

Gef. » » 62.38, » 8.43, » 29.07.

Das Golddoppelsalz,  $C_5H_8N_2 \cdot HAuCl_4$ , ist schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser löslich, woraus es in gelben Prismen vom Schmelzpunkt  $174^\circ$  anschiebst.

Analyse: Ber. für  $C_5H_8N_2AuCl_4$ .

Procente: Au 45.20.

Gef. » » 45.05.

Das Nitrat,  $C_5H_8N_2 \cdot HNO_3$ , ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus absolutem Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln, die bei  $164^\circ$  unter Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_5H_8N_2O_3$ .

Procente: C 37.73, H 5.66, N 26.41.

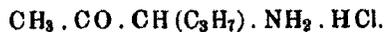
Gef. » » 37.61, » 5.79, » 26.28.



Durch Destillation mit Kalilauge wird aus dem Quecksilbersalz das Tetramethylpyrazin abgeschieden.

## II.

## Amidobutylmethylketonchlorhydrat,



Die Darstellung dieses Salzes aus dem nach Treadwell<sup>1)</sup> bereiteten Isonitrosobutylmethylketon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_3\text{H}_7) : \text{NOH}$ , gestaltet sich genau so, wie es weiter oben für das niedere Homologe angegeben worden ist. Man wendet auf 40 g Zinnchlorür und 50 ccm rauchende Salzsäure ( $d = 1.19$ ) 10 g Isonitrosobutylmethylketon an. Beim Verdunsten der entzinneten Lösung im Vacuum erhält man zunächst einen gelben Syrup, der schliesslich im Kolben zu einer festen Krystallmasse (4.5 g) erstarrt.

Die weitere Reinigung wird ebenso wie bei der Propylverbindung vorgenommen und ergibt das Salz in feinen, weissen Nadeln, die nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure den Schmelzpunkt  $169-170^\circ$  zeigen; sie sind etwas zerfliesslich, in absolutem Alkohol löslich und in Aether unlöslich.

Der neue Körper hat schwächer reducirende Eigenschaften, als die bisher bekannten Amidoketone. Er scheidet im Gegensatz zu ihnen nur beim Erwärmen Kupferoxydul aus Fehling'scher Lösung ab.

Die Analyse ergab die folgenden, auf Amidobutylmethylketonchlorhydrat stimmenden Zahlen:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NOCl}$ .

Procente: C 47.52, H 9.24, N 9.24, Cl 23.43.

Gef. » » 47.48, » 9.45, » 9.54, » 23.73.

Zur Darstellung des Chloroplatinats,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}[\text{C}_3\text{H}_7] \text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , löst man 1 g Chlorhydrat in etwa 5 ccm absolutem Alkohol und setzt 10 ccm einer 10 procentigen, alkoholischen Platinchloridlösung hinzu. Es scheiden sich orangegelbe quadratische Tafeln ab. Das Salz ist wasserfrei und schmilzt unter Aufblähen bei  $163^\circ \text{C}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{PtCl}_6$ .

Procente: Pt 30.42.

Gef. » » 30.46.

Amidobutylmethylketon - Natriumpikrat,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7 + \text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich allmählich in gelben Nadeln aus, wenn man 1.5 g salzsaures Salz in wenig Wasser löst und die berechnete Menge  $\frac{1}{10}$  Normal-Natriumpikratlösung hinzufügt. Das Doppelsalz lässt sich aus einer geringen Menge warmen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2159.



*Salzsaures Amidobutylmethylketon und Benzolsulfochlorid*

geben, wenn man sie unter Umschütteln und Kühlung mit 16 procentiger Kalilauge versetzt, eine klare Lösung, aus welcher Salzsäure ein weisses Krystallpulver ausscheidet, das bei 97.8° schmilzt. Die Analysen stimmten auf das erwartete Benzolsulfamidobutylmethylketon,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH \cdot (C_3H_7) \cdot CO \cdot CH_3$ .

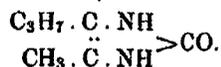
Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{17}O_3NS$ .

Procente: S 12.59, N 5.49.

Gef. \* \* 12.34, \* 5.60.

*Salzsaures Amidobutylmethylketon und Kaliumcyanat*

setzen sich, in wässriger Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, um zu Propylmethylimidazon,



Der neue Körper scheidet sich unter Aufschäumen in weissen Krystallblättchen aus, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich sind und aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden können. Beim Erhitzen färben sie sich bei 235° braun und schmelzen bei 263° C. unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{12}N_2O$ .

Procente: C 60.00, H 8.57, N 20.00.

Gef. \* \* 59.85, \* 8.80, \* 18.77.

*Zur Ueberführung des Amidobutylmethylketons in Dimethyldipropylpyrazin*

wurden 8 g des Chlorhydrates in 100 ccm Wasser mit Kalilauge unter Kühlung stark übersättigt, dann einer Lösung mit 15 g Sublimat versetzt und schliesslich etwa 120 ccm abdestillirt. Auf dem Destillat schwamm das genannte Pyrazin als Oel; es wurde mit Kali völlig abgeschieden und ausgeäthert. Nach Verjagen des Aethers hinterblieb die Base als hellgelbes Oel (1.4 g = ca. 30 pCt. der Theorie) und destillirte zwischen 220—230°. [Treadwell<sup>1)</sup> giebt 235—240° an.] Da eine weitere Reinigung der Base, welche bei der Analyse C 74.2, H 10.9, N 14.9 (berechnet für  $C_{12}H_{20}N_2$ : C 75.0, H 10.4, N 14.6) ergab, wegen der geringen Meuge nicht thunlich erschien, wurden zwei Salze derselben analysirt und zwar das Chloraurat und das Pikrat.

Das Goldsalz,  $C_{12}H_{20}N_2 \cdot HAuCl_4$ , fällt beim Mischen des mit Salzsäure angesäuerten Dimethyldipropylpyrazins mit 10 procentiger Goldchloridlösung in viereckigen Säulen aus, welche bei 110° C. zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Das Salz lässt sich aus warmem Wasser umkrystallisiren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2160.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{21}N_9AuCl_4$ .

Procente: Au 37.03, C 27.06, H 3.94.

Gef. » » 36.73, » 27.05, » 4.09.

Das Pikrat,  $C_{12}H_{20}N_2 \cdot C_6H_7(NO_2)_3OH$ , schied sich beim Versetzen des Dimethyldipropylpyrazins mit wässriger Pikrinsäurelösung in feinen, gelben Nadeln ab, die aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Das Salz sintert bei 92—93° und ist bei 95° völlig geschmolzen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{23}O_7N_5$ .

Procente: N 16.62.

Gef. » » 16.48.

Mit Sublimat bildet das Dimethyldipropylpyrazin kein Doppelsalz.

Nach den beim Amidoethylmethylketonchlorhydrat angegebenen Vorschriften wurde versucht, aus Amidobutylmethylketonchlorhydrat und Phenylhydrazin ein Osazon darzustellen. Es schied sich dabei eine braune, harzige Masse ab, die jedoch kein zur Charakterisirung geeignetes Product lieferte.

Ein Versuch, das Amidobutylmethylketonchlorhydrat mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung zu condensiren, blieb gleichfalls erfolglos.

#### 420. A. Klages und E. Knoevenagel: Ueber Dihydro-*s*-Chlorxylo.

(Eingegangen am 14. August.)

Wie wir gezeigt haben<sup>1)</sup>, gelang es uns durch Anlagerung von Brom an das Dihydro-*s*-Chlorxylo und Abspaltung des additionellen Broms in Gestalt von Bromwasserstoff zum *s*-Chlorxylo zu gelangen. Da der Weg der Dehydrirung über das Bromadditionsproduct ein ziemlich langwieriger ist, so haben wir versucht die Ueberführung der Dihydroverbindung in *s*-Chlorxylo durch directe Oxydation zu erreichen.

Wir haben zunächst die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das Dihydro-*s*-Chlorxylo studirt. In der Kälte wirkt mässig verdünnte Salpetersäure kaum oxydirend, es bildet sich unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Salzsäure theils das Dimethyl- $\Delta_2$ -Keto-*R*-hexen, theils wird das Dihydrochlorid unverändert zurückgewonnen. Anders verläuft die Reaction bei Anwendung von 30 pCt. Salpetersäure und Kochen unter Rückfluss. Es erfolgt sehr bald eine stürmische Reaction. Kocht man das Reaction-

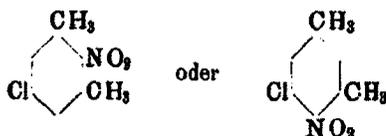
<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3019.

gemisch noch 24 Stunden bis fast alles Oel verschwunden ist, so scheiden sich beim Erkalten der salpetersauren Lösung glänzend weisse Nadeln einer Säure ab. Beim Destilliren mit Wasserdampf geht ein flüchtiges Oel über, und es macht sich zugleich ein starker Geruch nach Chlorpikrin bemerkbar. Das übergegangene Oel erstarrt nach einiger Zeit und liefert auf Thon abgepresst, farblose Krystalle, die chlorhaltig sind und bei 48–49° schmelzen. Sie sind in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Wasserdampf leicht flüchtig und unzersetzt destillirbar. Der Analyse nach liegt ein Nitrochlor-*m*-xylol vor:

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.13.

Gef. „ „ 19.13,

für welches die beiden Formeln



in Betracht kommen. Der mit Wasserdampf behandelten salpetersauren Lösung lassen sich mit Aether zwei Verbindungen entziehen, die durch ihr Verhalten gegen heisses Wasser bzw. gegen kohlensaures Natron getrennt werden können. Die eine der beiden Verbindungen ist in Kalilauge mit gelber Färbung löslich, dagegen in kohlensaurem Natron unlöslich und wahrscheinlich ein Polynitro-körper, die andere Verbindung, eine Säure, löst sich leicht in kohlensaurem Natron auf und wird daraus durch verdünnte Säure in verfilzten Nadeln gefällt. Durch Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird sie leicht rein erhalten und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 178°. Die Säure erweist sich der Analyse nach als *s*-Chlor-tolaylsäure:

Analyse: Ber. Procente: Cl 20.82.

Gef. „ „ 20.84.

Sie besitzt die Formel:  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$  und geht bei der Oxy-

dation ihrer schwach alkalischen Lösung mit Permanganat leicht in die

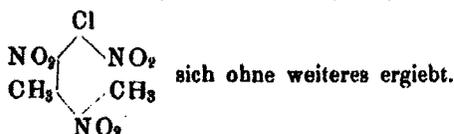
bereits von B. Beyer<sup>1)</sup> beschriebene *s*-Chlorisophtalsäure  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$  vom Schmelzpunkt 278° über. Gleichzeitig entsteht etwas *s*-Oxyisophtalsäure, welche den Schmelzpunkt der rohen Säure beträchtlich

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 25, 506.

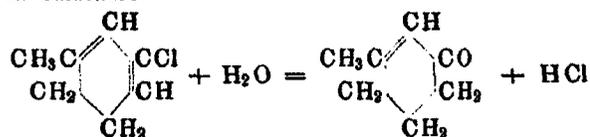
herunterdrückt und durch ihr leicht lösliches Kalksalz entfernt werden kann. Sie ist ebenfalls von Beyer beschrieben worden.

Wie aus Obigem ersichtlich ist der Oxydationsvorgang kein glatter. Schon die Bildung von Chlorpikrin weist auf tiefgehende Zersetzungen hin. Die Ausbeute an reiner *s*-Chlortoluylsäure beträgt aus 5 g Dihydrochlorxyloil kaum 0.2 g. Auch der Chlornitrokörper entsteht nur in geringer und sehr variabler Menge. Es werden also unter den obigen Bedingungen nur wenige Procent des Dihydrochlorxyloils in Derivate der aromatischen Reihe übergeführt.

Etwas glatter verläuft die Oxydation des Dihydro-*s*-chlorxyloils zu aromatischen Verbindungen durch Einwirkung eines Gemenges rauchender Salpetersäure mit Schwefelsäure auf das Dihydrochlorxyloil. Es lassen sich unter Einhaltung bestimmter Bedingungen ungefähr 20 pCt. der angewandten Dihydroverbindung zu einer aromatischen Verbindung oxydiren. Gleichzeitig wirkt die Salpetersäure nitrirend und es resultirt ein *s*-Trinitrochlorxyloil, dessen Formel



Wie wir bereits an citirter Stelle gezeigt haben, gehen die von uns erhaltenen Dihydrochlorbenzolderivate durch Einwirkung von nahezu concentrirter Schwefelsäure wieder in die entsprechenden  $\Delta_2$ -Keto-*R*-hexene über unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Salzsäure:



Es entstehen also chlorfreie sauerstoffhaltige Verbindungen, die leicht unter Sprengung des Ringes tiefgreifend oxydirt werden.

Um eine derartige Reaction bei der Dehydrirung und Nitrirung zu vermeiden, trägt man zunächst das Dihydrochlorxyloil tropfenweise in gut abgekühlte rauchende Salpetersäure ein und lässt das Gemisch kurze Zeit in Eis stehen. Die weitere Einwirkung erfolgt bei Zimmertemperatur unter starker Selbsterwärmung.

Ist diese beendet, so fügt man ein Gemisch gleicher Theile rauchender Salpetersäure und 15 pCt. rauchender Schwefelsäure hinzu und kocht über freier Flamme mit aufsteigendem Glasrohr. Nach ca.  $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen scheidet sich der Nitrokörper beim Erkalten in glänzend weissen Blättchen aus. Durch Eingiessen der Säure in Eiswasser erhält man weitere Mengen des Nitrokörpers.

Das *s*-Trinitrochlorxylo

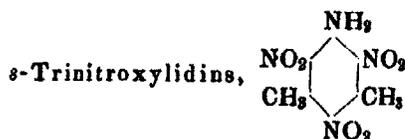
krystallisirt aus Alkohol in glänzenden weissen geruchlosen Nadeln vom Schmelzpunkt 218°. Die Verbindung zeichnet sich durch ihre Schwerlöslichkeit aus.

Analyse: Ber. Procente: Cl 12.88.  
Gef. » » 12.80.

Ihrer Formel nach ist sie, als Chlorid des Trinitro-*s*-xylenols, ein Analoges des Pikrylchlorids. Ihr Schmelzpunkt (218°) ist aber auffallend verschieden von dem des Pikrylchlorids (83°). Wir haben versucht, durch Einwirkung von Kalilauge das Trinitro-*s*-xylenol daraus zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, dass das Trinitrochlorxylo von wässriger Kalilauge nur schwer angegriffen wird, mit alkoholischer Kalilauge oder Alkoholaten dagegen unter Abspaltung von salpetriger Säure unerfreuliche Harze liefert, so dass wir von der weiteren Untersuchung dieser Producte Abstand nahmen.

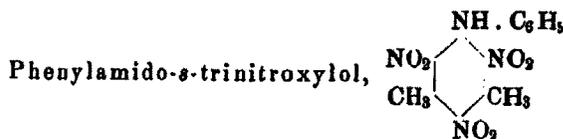
Normal reagirt das Trinitrochlorxylo dagegen mit Ammoniak und Anilin:

Mit alkoholischem Ammoniak bei 130° im Rohre liefert es chlorfreie Nadeln des



vom Schmelzpunkt 206°. Die Verbindung sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelbbraunen Nadeln.

Mit Anilin unter Rückfluss oder besser im Rohr bei 150° entsteht das



vom Schmelzpunkt 175°.

Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen glänzenden gelben Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: N 18.06.  
Gef. » » 18.21.

Permanganatlösung wirkt schon in der Kälte äusserst leicht oxydirend auf das Dihydro-*o*-chlorxylo ein. Als Reactionsproduct konnte nur in ganz geringer Menge *s*-Chlorxylo nachgewiesen werden, welches durch seine Indifferenz gegen kalte concentrirte

Schwefelsäure und seinen Siedepunkt erkannt wurde. — Weit aus der grösste Theil des Dihydrokörpers wird schon in der Kälte in nicht näher untersuchter Weise völlig gespalten.

In ganz ähnlicher Weise wirkt Bichromat oder Chromsäure in Eisessiglösung ein. Auch hier konnte zwar eine Oxydation des Dihydrokörpers zum *s*-Chlorxylol beobachtet werden, doch blieben die Mengen desselben stets nur verschwindend klein, auch nachdem die Versuchsbedingungen verschiedentlich abgeändert wurden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

**421. E. Knoevenagel: Zur Darstellung trockner Diazosalze.**

(Eingegangen am 14. August.)

Vor längerer Zeit theilte ich an diesem Orte<sup>1)</sup> eine Methode zur Darstellung trockner Diazosalze mit, bei der die Diazotirung aromatischer Amine mit Hilfe von käuflichem Amylnitrit in alkoholischer Lösung vorgenommen wurde. Schon früher dehnte ich das Verfahren gemeinschaftlich mit E. Schade auf die verschiedensten Salze aromatischer Amine aus. Hr. Schade wurde indessen damals verhindert, die Versuche zum gewünschten Abschluss zu bringen. Kurz darauf, als ich eben begonnen hatte, die Arbeit mit einem anderen Herrn fortzusetzen, ereignete sich eine unfreiwillige, äusserst heftige Explosion von etwa 30 g frisch dargestelltem Diazobenzolchlorid, welche glücklicherweise zwar keinen Unfall zur Folge hatte, die mich aber bestimmte, von der Fortsetzung der Versuche gemeinschaftlich mit anderen ganz Abstand zu nehmen<sup>2)</sup>. Da ich selbst in Folge anderer Arbeiten bisher nicht dazu gekommen bin, die Versuche zu vervollständigen, so will ich nicht länger zögern, die damals gewonnenen, zum Theil freilich lückenhaften und noch unsicheren Resultate zu veröffentlichen, um so mehr nicht, als inzwischen von verschiedenen Seiten Anfragen nach der Darstellung einiger früher nicht beschriebener fester Diazosalze an mich ergingen.

Vielleicht ist die Methode auch für die Fragen nach der Stereoisomerie der Diazoverbindungen von Bedeutung, über die neuerdings insbesondere von Bamberger und von Hantzsch Arbeiten in Angriff genommen sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2994.

<sup>2)</sup> Die Warnung, welche E. Bamberger (diese Berichte 28, 538) bezüglich des Arbeitens mit *p*-Nitrodiazobenzolnitrat ausspricht, thut man gut beim Arbeiten mit festen Diazosalzen stets zu beachten. Auch ich habe verschiedentlich Gelegenheit gehabt, die Unberechenbarkeit der Explosivität vieler Diazosalze kennen zu lernen.

Auch ich richtete damals schon bei der Gewinnung der festen Diazosalze mein Augenmerk auf Stereoisomerien, deren Bestehen eine bedeutsame Stütze für die Hantzsch-Werner'sche Theorie der Stereochemie bei Stickstoffverbindungen abgeben musste.

Vereinzelte Beobachtungen, die ich gelegentlich der Darstellung gewisser Diazosalze machte: wie weiter unten angegebene Differenzen beim Schmelzpunkt des *p*-Diazophenetolchlorides, auch des *p*-Diazobenzolsulfats, und vor allen Dingen auffällige Abweichungen in der Löslichkeit verschiedener Präparate des *p*-Diazotoluolchlorides und anderer Diazochloride in Chloroform lassen die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheinen, dass man beim näheren Studium der Eigenschaften fester Diazosalze auf Isomerieerscheinungen stossen wird.

Auf diese flüchtigen Beobachtungen wollte ich bei dieser Gelegenheit kurz hinweisen, kann das bei ihrer Unvollständigkeit selbstredend aber nur unter allem Vorbehalt. Diesen Hinweis ganz zu unterlassen, schien mir bei der so vielfach ventilirten Frage nach der Stereoisomerie der Diazoverbindungen nicht gerathen.

#### *Diazosulfate.*

##### Diazobenzolsulfat.

Den früheren Angaben zur Darstellung des Diazobenzolsulfats ist hinzuzufügen, dass man auf 15 g Anilin und 140 g Alkohol anstatt 20 g zweckmässig 30 g concentrirte Schwefelsäure anwendet. Die Lösung scheidet alsdann beim Erkalten kein schwefelsaures Anilin ab, wie das unter den früheren Bedingungen doch manchmal der Fall war. Ganz sicher vermeidet man die lästige Abscheidung von Anilinsalz aber, wenn man überdies nicht auf Zimmertemperatur erkalten lässt, sondern das Amylnitrit (20 g) hinzufügt, sobald die Flüssigkeit auf ca. 30° abgekühlt ist. Man muss dann nur dafür sorgen, dass die Temperatur während der Diazotirung nicht über 35° steigt, da sonst theilweise Zersetzung unter Stickstoffentwicklung stattfindet. Nach dem Zusatz des Amylnitrits thut man daher gut, unter zeitweisem Umrühren die Temperatur — je nach Bedarf durch Kühlen mit Brunnen- oder Eiswasser — zu reguliren. Im übrigen verfährt man wie früher angegeben wurde.

Auch eines Versuches zur Darstellung von Diphenyl aus Diazobenzolsulfat, der noch nach verschiedenen Richtungen verbesserungsfähig zu sein scheint, möchte ich hier kurz Erwähnung thun:

Löst man Diazobenzolsulfat in möglichst wenig Essigsäureanhydrid und versetzt in der Kälte mit Kupferpulver, so tritt Stickstoffentwicklung ein und nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei von Diphenyl. In einem vorläufigen Versuche wurden ca. 50 pCt. der theoretischen Ausbeute an Diphenyl er-

halten, welches sich bekanntlich oft bei der Zersetzung des Diazobenzolsulfates — wenn auch stets in kleinerer Menge (4–22 pCt.)<sup>1)</sup> — bildet.

*p*-Diazotoluolsulfat.

15 g *p*-Toluidin löst man in 180 g Alkohol (95 pCt.), fügt 30 g concentrirte Schwefelsäure vorsichtig hinzu, lässt auf ca. 30° erkalten und versetzt auf einmal mit 20 g Amylnitrit, Die Temperatur steigt nur sehr langsam, so dass Kühlen des Gefässes mit Brunnenwasser genügt; und selbst dieses kann unterbleiben, da die entstehende Diazoverbindung auch bei höherer Temperatur noch verhältnissmässig beständig ist. Nach einiger Zeit krystallisirt das Diazosalz in seidenglänzenden, weissen Blättchen. Aus der Mutterlauge scheidet sich nach längerem Stehenlassen manchmal noch ein Theil des Salzes in Nadeln ab. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol, Nitrobenzol ist das *p*-Diazotoluolsulfat unlöslich. In absolutem Alkohol ist es fast unlöslich; in gewöhnlichem Alkohol löst es sich in der Wärme gut und krystallisirt beim Erkalten wieder heraus. Besonders gut — oft in centimeterlangen Nadeln — krystallisirt es aus warmem, mässig verdünnten Alkohol. In Eisessig löst es sich in der Kälte wenig, besser in der Wärme. In Wasser ist es sehr leicht löslich; es zerfliesst aber nicht an der Luft, hält sich vielmehr längere Zeit ausgezeichnet und bleibt, wenn es rein ist, fast ganz weiss.

Beim Erhitzen verpufft es schwach unter Hinterlassung eines öligen Rückstandes. Durch Schlag wird es nur sehr schwer zur Explosion gebracht; zuweilen wurde durch sehr heftigen Schlag die Verpuffung an einer Stelle herbeigeführt, ohne dass sie sich durch die ganze Masse fortgepflanzt hätte.

Die Stickstoffbestimmung des Diazosalzes wurde durch Kochen in stark saurer wässriger Lösung im Kohlensäurestrom und Auffangen des dabei frei werdenden Stickstoffs über Kalilauge ausgeführt.

Analyse: Ber. Procente: N 12.96.

Gef. » » 13.07.

Löst man das *p*-Diazotoluolsulfat in Eisessig und trägt unter guter Kühlung Kupferpulver oder Kupferchlorür ein, so scheidet sich — nur von geringer Stickstoffentwicklung begleitet — ein schön goldgelbes Kupferdoppelsalz der Diazoverbindung ab.

*o*-Diazotoluolsulfat.

15 g *o*-Toluidin werden in 150 g absolutem Alkohol gelöst und vorsichtig 30 g concentrirter Schwefelsäure hinzugegeben. Man lässt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1226.

auf Zimmertemperatur erkalten und giebt unter Kühlung 20 g Amylnitrit hinzu.

Auf Zusatz von Aether krystallisirt das Diazosalz in guter Ausbeute in sehr feinen weissen, seidenglänzende Nadeln. Es zerfliesst im Gegensatz zum *p*-Diazotoluolsulfat sehr schnell an der Luft, färbt sich sehr bald dunkel und zersetzt sich schnell unter Stickstoffabgabe, selbst wenn man es in trockner Luft aufbewahrt.

Es ist unlöslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Aceton, Benzol, Nitrobenzol. Es löst sich in Methylalkohol und etwas schwerer auch in Aethylalkohol; in Eisessig ist es leicht löslich. Aus Methylalkohol krystallisirt es bei vorsichtigem Abdunsten unter gelindem Erwärmen; ebenso kann man es aus Eisessig krystallisirt erhalten. Das aus Eisessig umkrystallisirte Salz wurde analysirt.

Analyse: Ber. Procente: N 12.96.  
Gef. » » 12.79.

Wenn das Salz erhitzt wird, verpufft es, ohne vorher zu schmelzen, viel heftiger als das *p*-Sulfat; durch Schlag kann es zur Explosion gebracht werden.

#### *p*-Diazoanisolsulfat.

2 g *p*-Anisidin werden in 50 g absolutem Alkohol gelöst, mit 5 g concentrirter Schwefelsäure vorsichtig versetzt und 3 g Amylnitrit bei ca. 30° hinzugegeben. Die Ausbeute an *p*-Diazoanisolsulfat ist fast quantitativ.

Das Salz bildet kleine seidenglänzende weisse Blättchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. In Alkohol, besonders in Methylalkohol, ist es in gelinder Wärme löslich und krystallisirt aus diesen Lösungen beim Erkalten. Es ist leicht löslich in Eisessig, dagegen unlöslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Aceton, Benzol und Nitrobenzol.

Beim Aufbewahren an Luft und Licht färbt es sich allmählich dunkel. In wässriger Lösung ist es ziemlich beständig. Es entwickelt beim Kochen der Lösung kaum  $\frac{1}{3}$  seines Stickstoffs. Die Stickstoffbestimmung wurde daher nach der Dumas'schen Methode ausgeführt:

Analyse: Ber. Procente: N 12.07.  
Gef. » » 11.52.

Beim Erhitzen färbt es sich gegen 100° roth und zeigt in verschiedenen Proben einen zwischen 115° und 126° schwankenden Schmelzpunkt; wenig oberhalb des Schmelzpunktes tritt Verpuffung ein.

#### *p*-Diazophenetolsulfat.

5 g *p*-Phenetidin werden in 35 g absolutem Alkohol gelöst, 5 g concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt und mit 4 g Amylnitrit bei ca. 20° diazotirt. Das *p*-Diazophenetolsulfat krystallisirt in fast

quantitativer Ausbeute in feinen kleinen Nadeln heraus, die aus mässig warmem Methylalkohol umkrystallisirt werden können.

Sie sind unlöslich in den gleichen Flüssigkeiten wie die oben beschriebenen Diazokörper; nur wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in Eisessig und leicht löslich in Wasser.

In wässriger Lösung zersetzen sie sich zum Unterschiede von dem entsprechenden Körper der Anisolreihe leicht unter Stickstoffentwicklung, besonders beim Erwärmen, so dass eine Stickstoffbestimmung durch Kochen in wässriger Lösung im Kohlensäurestrom ausgeführt werden konnte. Das zur Analyse verwandte Salz war aus warmem Methylalkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: N 11.38.

Gef. » » 11.39.

Das trockne Salz hält sich an der Luft gut, ohne zu zerfliessen, und ist im Gegensatz zu seiner wässrigen Lösung auch gegen Temperaturerhöhung sehr beständig. Erst bei 120° färbt es sich roth und bei ca. 140° tritt Schmelzen und zugleich Zersetzung ein.

#### $\beta$ -Diazonaphthalinsulfat.

2 g  $\beta$ -Naphthylamin werden in 60 g absolutem Alkohol gelöst und 35 g concentrirter Schwefelsäure hinzugegeben. In das Gemisch trägt man bei 30° allmählich 2.5 g Amylnitrit, wobei die Temperatur bis 35° steigt, ohne dass Zersetzung eintritt. Auf Zusatz von Aether fällt das Salz in kleinen weissen Blättchen. Durch nochmaliges Lösen in Methylalkohol und Ausfällen mit Aether erhält man es in völlig weissen Krystallen, die beim Erhitzen verpuffen, durch Schlag aber nur schwer zur Explosion gebracht werden können.

Beim Kochen in angesäuertes wässriger Lösung wird das Salz leicht zersetzt unter Stickstoffentwicklung.

Analyse: Ber. Procente: N 11.11.

Gef. » » 11.27.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig dagegen unlöslich wie die früher beschriebenen Salze.

#### $\alpha$ -Diazonaphthalinsulfat.

2 g  $\alpha$ -Naphthylamin werden in 16 g absolutem Alkohol gelöst, mit 3 g concentrirter Schwefelsäure versetzt und unter Eiskühlung 3 g Amylnitrit hinzugegeben. Man lässt ca. 20 Minuten stehen, erwärmt dann auf 25°, filtrirt, kühlt das Filtrat und versetzt mit dem 3—4fachen Volumen Aether.

Es krystallisiren kleine, wenig braun gefärbte Nadeln des Diazosalzes, das durch Schlag nur schwer explodirt und beim Erhitzen verpufft, ohne vorher zu schmelzen. Es ist in absolutem Alkohol und in Aceton löslich und wird aus seinen Lösungen durch Aether in

kleinen weissen Krystallen gefällt; leichter löslich ist es in Methylalkohol und sehr leicht löslich in Wasser und Eisessig. Unlöslichkeit wie bei den anderen Salzen.

*Diazochloride.*

**Diazobenzolchlorid.**

Dieses schon früher <sup>1)</sup> beschriebene Salz erhält man am besten auf folgende Weise: 5 g Anilin löst man in 40 g absolutem Alkohol, leitet in das Gemenge trocknes Salzsäuregas bis zur deutlich sauren Reaction und fügt nach dem Abkühlen auf  $+5^{\circ}$  8 g Amylnitrit hinzu. Die sonstige Verarbeitung ist genau so, wie früher angegeben wurde.

Das früher dargestellte Salz zeigte beim Erhitzen schwache Verpuffung und konnte durch Schlag nur schwer zur Explosion gebracht werden. Später erhielt ich zum Unterschiede hiervon mehrfach Producte, welche beim Erhitzen unter starker Detonation und besonders heftig durch Schlag explodirten. Das seiner Zeit erhaltene, weniger explosive Salz wurde von mir analysirt und kann der Analyse nach nur geringe Mengen von Verunreinigungen enthalten haben.

Das Diazobenzolchlorid ist in absolutem Alkohol und in Aceton löslich; aus den Lösungen wird es durch Aether in krystallinischer Form gefällt. In Eisessig löst es sich schon in der Kälte leicht. In Aether, Chloroform, Ligroin und Benzol ist es unlöslich.

*p*-Diazotoluolchlorid.

Das *p*-Diazotoluolchlorid ist zum Unterschiede vom Diazobenzolchlorid sehr leicht löslich in Alkohol, sogar viel leichter löslich als das zugehörige *p*-Toluidinchlorhydrat. Zu seiner Darstellung — und analog bei vielen anderen Chloriden — muss man daher anders verfahren:

Man löst 10 g *p*-Toluidin in 15 g absolutem Alkohol und leitet unter Kühlung trocknes Salzsäuregas ein. Es entsteht ein dicker Krystallbrei von salzsaurem *p*-Toluidin, den man im Alkohol-durchtränkten Zustande direct in ein mit Eis und Kochsalz gekühltes Gemenge von 12 g Amylnitrit und 10 g absolutem Alkohol allmählich einträgt. Dabei löst sich das Chlorhydrat des Amins in dem Maasse, in welchem es in das in Alkohol äusserst leicht lösliche Diazochlorid übergeht.

Wenn Alles in Lösung gegangen ist, lässt man noch wenige Minuten stehen und fällt das Diazosalz alsdann durch Zusatz von circa 30 ccm (am besten wasserfreiem) Aether. Man erhält es meist als Oel, welches bald in schönen, beinahe farblosen Nadeln krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden rasch abgesaugt, mit Aether gewaschen und — da das Salz äusserst hygroskopisch ist — am besten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2994.

sofort weiter verarbeitet, oder aber in kleinen Mengen im Vacuum-exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt.

Bei der oft wiederholten Darstellung dieses Diazosalzes beobachtete ich, dass es manchmal nicht gelingen wollte, das Oel fest zu erhalten. Die Ursache dieser Erscheinung glaubte ich anfangs auf geringe Mengen Wasser zurückführen zu müssen, welche das Oel am Erstarren verhindert. Mit dieser Annahme sind aber die Löslichkeitserscheinungen des *p*-Diazotoluolchlorides schlecht in Einklang zu bringen: Die ölige Form des Diazochlorides ist in Chloroform äusserst leicht löslich (in der Kälte mehr als in der Wärme), während das feste Salz sich viel weniger reichlich (und in der Wärme mehr als in der Kälte) in Chloroform löst.

Das krystallinische *p*-Diazotoluolchlorid ist in Aether, Ligroin, Benzol und Nitrobenzol unlöslich, in Eisessig löslich; in Methylalkohol ist es leicht löslich und kann daraus durch vorsichtiges Abdampfen in flachen Schalen wiedergewonnen werden.

Das trockne Salz verpufft beim Erhitzen weniger heftig und ist in Lösung gegen Temperaturerhöhung viel beständiger als das Diazobenzolchlorid.

Die Analyse wurde durch Kochen der Substanz in saurer wässriger Lösung im Kohlensäurestrom ausgeführt.

Analyse: Ber. Procente: N 18.05.  
Gef. » » 17.45.

Löst man das ölförmige *p*-Diazotoluolchlorid in Chloroform und trägt in die eiskalte Lösung Kupferpulver in ganz kleinen Portionen ein, so erhält man verschiedene Kupferdoppelverbindungen der Diazosalze<sup>1)</sup>. Zunächst scheidet sich ein Salz ab, das in Chloroform unlöslich ist und sich in Alkohol unter Stickstoffentwicklung und Bildung eines zweiten Kupfersalzes auflöst; aus der alkoholischen Lösung des ersten Salzes fällt dieses zweite Salz auf Zusatz von Aether in prachvollen goldglänzenden Blättchen aus. Dasselbe Salz scheint sich auch zu bilden, wenn man mehr Kupferpulver in die Diazolösung einträgt und längere Zeit damit in Berührung lässt. In den Mutterlaugen wurde schliesslich noch ein drittes Kupferdoppelsalz beobachtet, welches erst auf Zusatz von viel Aether ausfiel. Eine dem Aussehen nach ähnliche Reihe von Salzen bildet sich, wenn man anstatt Kupferpulver Kupferchlorür in die Chloroformlösung unter denselben Bedingungen einträgt.

Solche Salze spielen wahrscheinlich bei der Sandmeyer'schen Reaction eine Rolle und beanspruchen daher unser Interesse. Ihrer genaueren Untersuchung stellen sich freilich manche Schwierigkeiten entgegen: Sie sind schwer rein zu gewinnen und können nicht direct

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2998.

durch Glühen der Substanz im Porzellantiigel analysirt werden, da sie, selbst bei ganz vorsichtigen Versuchen, zum Schluss doch noch verpuffen, wobei stets ein Theil der Substanz zum Tiegel herausgeschleudert wird. Man wird sich daher entschliessen müssen, sie auf nassem Wege zu analysiren <sup>1)</sup>).

#### *o*-Diazotoluolchlorid.

Dieses Salz ist äusserst zersetzlich und noch viel hygroskopischer als das *p*-Chlorid. Man erhält es nur, wenn man mit ganz trockenem Alkohol und Aether arbeitet, und wenn man mit einer guten Kältemischung dauernd kühlt. Seinen explosiven Eigenschaften nach ist es nicht rathsam, grössere Mengen desselben auf einmal darzustellen.

Zur Darstellung wurde 1 g *o*-Toluidin mit 2 g absolutem Alkohol gemischt und unter Kühlung Salzsäuregas bis zur sauren Reaction eingeleitet. Der entstehende Krystallbrei von salzsaurem *o*-Toluidin wird mit Eis und Kochsalz gut gekühlt und allmählich in ein ebenso gekühltes Gemisch von 1½ g Amylnitrit und 1½ g absolutem Alkohol eingetragen. Die Darstellung erfolgt am besten zwischen - 6° und + 4°. Ist die Temperatur niedriger, so wird das Toluidinsalz schwer diazotirt (es bleibt ungelöst), während bei höherer Temperatur schon Zersetzung der gebildeten Diazoverbindung stattfindet. Man giebt am besten die letzten Reste Aminsalt — die nur schwer in Lösung zu bringen sind, ohne dass man Verluste durch Zersetzung erleidet — verloren, indem man absitzen lässt und die klare Lösung in ein anderes Gefäss übergiesst. Versetzt man die Lösung mit dem gleichen Volumen gekühlten, wasserfreien Aethers, so krystallisirt das *o*-Diazotoluolchlorid in weissen, glänzenden derben Säulen. Die Krystalle werden abgesaugt mit wenig absolutem Aether-Alkohol (5 : 1) und dann mit wasserfreiem Aether gewaschen und in kleinen Mengen in den Vacuumexsiccator gebracht. Sie halten sich selbst in trockner Luft im Dunkeln nur kurze Zeit; bald erfolgt ein Farbumschlag durch Citronengelb in Rothbraun und schliesslich wird ein grosser Theil der Substanz unter Zersetzung im Exsiccator umhergeschleudert, ohne dass bei den kleinen Mengen eine Explosion eingetreten wäre. Beim Oeffnen des Exsiccators bemerkt man starke Nebel von Salzsäuregas.

Da die Substanz im feuchten Zustande äusserst leicht Stickstoff entwickelt, wurde bei der Analyse sorgfältig darauf geachtet, dass sie zunächst in einen völlig trocknen gekühlten Kolben hineingewogen wurde; dann wurde angesäuertes Eiswasser hinzugegeben und der Kolben nun, während die Luft durch Kohlensäure verdrängt wurde, in eine Kältemischung gestellt, so dass die Kohlensäure über eine Eisschicht strich. Erst nachdem die Luft völlig durch Kohlensäure verdrängt war, wurde zur Entwicklung des Diazostickstoffs erhitzt.

<sup>1)</sup> Hantzsch, diese Berichte 28, 1752.

Trotz dieser Vorsichtsmaassregeln wurde in drei Analysen der theoretisch vorhandene Stickstoffgehalt nicht erreicht.

Analyse: Ber. Procents: N 18.12.

Gef. » » 15.66, 15.64, 15.44.

Das Salz ist in Chloroform löslich, jedoch nicht so gut wie das *p*-Diazotoluolchlorid. Es löst sich in wasserfreiem Eisessig und wird daraus durch wasserfreien Aether gefällt. Ebenso ist es in Aceton löslich. Wenn es erhitzt wird, verpufft es schwach unter vorherigem Schmelzen.

Wird bei der Darstellung die Flüssigkeit, bevor das Salz auskrystallisirt, aus der Kältemischung genommen, so erfolgt zuweilen, noch ehe sie Zimmertemperatur angenommen hat, Explosion: Die Flüssigkeit wird aus dem Gefäss geschleudert und eine starke Rauchwolke erhebt sich.

#### *p*-Diazoanisolchlorid.

3 g *p*-Anisidin werden in 10 g abs. Alkohol gelöst und trocknes Salzsäuregas bis zur stark sauren Reaction eingeleitet. Der entstandene Krystallbrei wird unter guter Kühlung in 5 g Amylnitrit eingetragen. Auf Zusatz von wasserfreiem Aether erhält man nur selten direct Krystalle, sondern meist ein Oel, welches erst nach längerem Verweilen im Vacuumexsiccator zu Krystallen erstarrt.

Das Oel, und weniger leicht auch die krystallinische Diazoverbindung, ist löslich in Chloroform. Die Krystalle sind sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig und unlöslich in Aether, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol und Nitrobenzol. Eine Analyse wurde nicht ausgeführt. Beim Erhitzen schmilzt das Salz und verpufft wenige Grade über dem Schmelzpunkt.

#### *p*-Diazophenetolechlorid.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man 2 g *p*-Phenetidin in circa 6 g abs. Alkohol, leitet Salzsäuregas bis zur sauren Reaction ein und giebt unter starker Kühlung 2.5 g Amylnitrit hinzu. Auf Zusatz von Aether fällt — selbst wenn stark gekühlt wird — nur selten ein krystallinischer Körper aus, sondern meistens ein Oel, das beim Einstellen in den Vacuumexsiccator vollständig erstarrt. Das trockne Salz zerfließt an feuchter Luft äusserst leicht. Durch Schlag ist es nur sehr schwer zur Explosion zu bringen. Wenn man es erhitzt, so schmilzt es zunächst gegen 78° (manchmal auch niedriger bei 70°) und verpufft bei etwa 90°.

Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Eisessig, leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, löslich in Aceton und Chloroform und unlöslich in Aether, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Nitrobenzol.

**$\beta$ -Diazonaphtalinchlorid.**

2 g  $\beta$ -Naphthylamin werden in ca. 8 g abs. Alkohol gelöst und Salzsäuregas bis zur stark sauren Reaction eingeleitet. In den erhaltenen Salzbrei trägt man unter guter Kühlung allmählich 2.5 g Amylnitrit ein. Dabei findet Auflösung statt. Auf Zusatz des vierfachen Volumens Aether scheiden sich kleine gelbe Nadelchen des Diazosalzes aus.

Beim Aufbewahren an feuchter Luft färbt es sich rothbraun und zersetzt sich dabei theilweise, wie Ausblühungen von kleinen  $\beta$ -Naphtholkryställchen schliessen lassen; in trockner Luft ist es länger haltbar.

Beim Erhitzen verpufft das Salz lebhaft und explodirt durch Schlag. Es ist in Wasser sehr leicht löslich; beim Kochen damit entwickelt es Stickstoff und giebt  $\beta$ -Naphthol. In Aceton, Methylalkohol, Aethylalkohol und Eisessig ist es leicht löslich, in Chloroform nur wenig löslich. Unlöslich ist es in Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Benzol und Nitrobenzol.

 **$\alpha$ -Diazonaphtalinchlorid.**

2 g  $\alpha$ -Naphthylamin werden in 20 g abs. Alkohol gelöst und Salzsäuregas bis zur sauren Reaction eingeleitet. Alsdann werden unter Kühlung mit Kältemischung 2.5 g Amylnitrit hinzugefügt, wobei Steigen der Temperatur stattfindet. Man lässt die Temperatur bis ca. 20° steigen und filtrirt. Das Filtrat scheidet auf Zusatz von Aether kleine orangefarbene Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt werden können.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, Eisessig und Methylalkohol, schwerer löslich in Aethylalkohol und Aceton, etwas löslich in Chloroform und unlöslich in Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Nitrobenzol. Beim Erhitzen verpufft es unter Hinterlassung eines harzigen, dunklen Rückstandes.

*Diazonitrate.****p*-Diazotoluolnitrat.**

Eine gesättigte alkoholische Lösung von *p*-Toluidinnitrat wird mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure angesäuert und, unter Kühlung mit Brunnenwasser, Amylnitrit hinzugefügt. Von selbst tritt keine Abscheidung des in Alkohol leicht löslichen Diazosalzes ein. Erst auf Zusatz des gleichen Volumens Aether scheidet es sich als bald erstarrendes Oel ab. Die Krystalle sind nicht so explosiv wie das Diazobenzolnitrat.

Das Salz löst sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, ist löslich in Eisessig und Aceton und schwer löslich in Chloroform.

*o*-Diazotoluolnitrat.

4 g *o*-Toluidinnitrat wurden in 35 g abs. Alkohol gelöst, mit conc. Salpetersäure angesäuert und 4 g Amylnitrit hinzugegeben. Man erhält die Temperatur kurze Zeit auf 25°. Kühlt man alsdann ab, so krystallisirt das Diazosalz direct oder auf Zusatz von Aether in langen weissen Nadeln.

Im trocknen Zustande explodirt es beim Erhitzen oder durch Schlag meist überaus heftig unter starker Detonation. Trotz seiner Explosivität ist das Salz luftbeständiger als das entsprechende Chlorid. Es lässt sich mehrere Tage fast unverändert aufbewahren und zerfliesst an der Luft nicht.

In Methyl- und Aethylalkohol ist es sehr leicht löslich und wird aus den Lösungen durch Aether in guten Krystallen erhalten. Auch in Eisessig ist das Salz leicht löslich und kann daraus durch Aether in Krystallen gefällt werden. In Chloroform und Benzol ist es unlöslich.

*p*-Diazoanisolnitrat.

2 g *p*-Anisidinnitrat werden in 10 g abs. Alkohol gelöst und unter Kühlung mit 3 g Amylnitrit in saurer Lösung diazotirt. Auf Zusatz von Aether scheidet sich ein Oel ab, aus dem nach längerem Stehen Krystalle anschiessen. Leichter erhält man die Krystalle, wenn man das Oel abhebt, nochmals in wenig abs. Alkohol löst und mit Aether versetzt. Es fallen alsdann weisse seiden-glänzende Blättchen heraus, welche ausserordentlich stark explodiren.

Die Krystalle sind leicht löslich in Methylalkohol, Aethylalkohol und Eisessig, löslich in Aceton und unlöslich in Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

 $\beta$ -Diazonaphtalinnitrat.

2 g frisch bereitetes  $\beta$ -Naphthylaminnitrat werden in ca. 20 g abs. Alkohol suspendirt und unter Kühlung mit 2.5 g Amylnitrit versetzt. Man lässt 20—30 Minuten in der Kälte stehen, bringt dann auf ungefähr 20° und filtrirt. Aus dem Filtrat werden durch das fünffache Volumen Aether feine weisse Nadeln gefällt, die durch Umkrystallisiren (am besten aus Eisessig oder Methylalkohol) rein erhalten werden.

Die Krystalle sind leicht löslich in Wasser, Eisessig, Aceton und Methylalkohol, weniger löslich in Aethylalkohol und unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn, Benzol und Nitrobenzol. Beim Erhitzen und durch Schlag explodiren sie unter lauter Detonation.

 $\alpha$ -Diazonaphtalinnitrat.

Die Darstellung des  $\alpha$ -Diazonaphtalinnitrats geschieht fast genau so wie beim entsprechenden  $\beta$ -Salz, nur hat man zu beachten, dass

die Löslichkeit des  $\alpha$ -Salzes in Aethylalkohol reichlich doppelt so gross ist wie beim  $\beta$ -Salz.

Das Diazosalz ist leicht löslich in Wasser, Eisessig, Methylalkohol und Aceton, löslich in Alkohol und Chloroform und unlöslich in Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Beim Erhitzen durch Schlag und durch Reibung explodirt es unter starker Detonation.

An der Luft bräunt es sich rasch, ohne zu zerfliessen; rein weisse Krystalle sind nur schwer durch wiederholtes Umkrystallisiren zu erhalten.

#### *Diazooxalate.*

##### Diazobenzoloxalat.

Ungefähr 2 g entwässerte Oxalsäure werden in ca. 5 ccm abs. Alkohol gelöst, 1 g Anilin hinzugegeben und der entstandene Krystallbrei mit 2 g Amylnitrit unter Eiskühlung versetzt. Filtrirt man nach 15–20 Minuten ab, so fällt auf Zusatz von Aether ein Oel aus, das beim Kühlen mit Eiswasser sehr bald zu feinen, weissen Nadeln erstarrt. Der Körper verpufft beim Erhitzen lebhaft ohne vorher zu schmelzen und explodirt durch Schlag. Er ist an der Luft zerfliesslich und zersetzt sich, selbst beim Aufbewahren in trockner Luft, schon nach kurzer Zeit.

Das Salz ist löslich in Eisessig, ziemlich löslich in Alkohol, noch leichter löslich in Methylalkohol, aus dem es durch Zusatz von Aether in schönen weissen Nadeln wieder herauskommt. Seine wässrige Lösung giebt mit Chlorcalcium einen weissen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

##### *p*-Diazotoluoloxalat.

Die Lösung von 1 g *p*-Toluidin in 3 g abs. Alkohol wird in eine Lösung von 4 g Oxalsäure in 10 g abs. Alkohol unter Umrühren eingegossen. Es entsteht ein feiner körniger Brei von *p*-Toluidinoxalat, den man mit 2 g Amylnitrit vorsichtig auf 40° erwärmt und circa 20 Minuten auf dieser Temperatur erhält. Filtrirt man alsdann ab und versetzt das Filtrat mit Aether, so krystallisiren feine weisse Nadeln des Diazooxalats aus.

Das Salz löst sich leicht in Wasser und giebt in wässriger Lösung Niederschläge mit salpetersaurem Silber, mit essigsaurem Blei und mit Chlorcalcium. In Alkohol ist es löslich, leichter löst es sich in Methylalkohol. Ebenso ist es leicht löslich in Eisessig, etwas löslich in Aceton, dagegen unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol.

##### *p*-Diazoanisoloxalat.

2 g *p*-Anisidin werden in 10 g abs. Alkohol gelöst und mit 4 g entwässerter Oxalsäure in 10 g abs. Alkohol unter Umrühren zu-

sammengegeben. Den auf ca. 20° abgekühlten Krystallbrei versetzt man mit 3 g Amylnitrit und lässt damit 20—30 Minuten bei 20° stehen. Alsdann filtrirt man ab und versetzt das Filtrat mit dem vierfachen Volumen Aether. Es scheidet sich ein braunes Oel ab, aus dem unter Eiskühlung schöne weisse Krystallnadeln anschliessen.

Das Salz ist unlöslich in Aether, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Nitrobenzol, löslich dagegen in Alkohol und Eisessig, aus deren in geringer Wärme gesättigten Lösungen es in langen seidenglänzenden Nadeln erhalten wird. In Wasser ist das Salz ausserordentlich leicht löslich, wird aber in wässriger Lösung durch Kochen nur langsam zersetzt. Durch Schlag wird es nur schwer zur Explosion gebracht. Beim Erhitzen über kleiner Flamme verpufft es unter Entwicklung rothvioletter Dämpfe.

Mit salpetersaurem Silber, mit Bleiacetat und mit Chlorcalcium giebt es in wässriger Lösung Niederschläge.

#### *p*-Diazophenetoloxalat.

4 g entwässerte Oxalsäure werden in 20 g abs. Alkohol gelöst und mit 3 g Amylnitrit versetzt. Das Gemisch wird gut gekühlt und 2 g *p*-Phenetidin gelöst in 15 g abs. Alkohol allmählich unter Umrühren hinzugegeben. Alsdann lässt man bei Zimmertemperatur einige Zeit stehen, bringt die Temperatur zum Schluss auf ca. 30° und filtrirt ab. Aus dem Filtrat krystallisiren nach Zusatz des dreifachen Volumens Aether feine weisse Krystallnadelchen des Diazosalzes. Es ist in Wasser leicht löslich und kann durch Kochen der wässrigen Lösung nur unvollständig zersetzt werden.

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas' Methode gab folgende Werthe:

Analyse: Ber. für  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$   
 Procents: N 11.77.  
 Gef. » » 12.15.

Es verpufft beim Erhitzen unter Bildung eines rothvioletten Rauches und explodirt durch Schlag nur sehr schwer. Es ist löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, unlöslich in Ligroin, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Nitrobenzol.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

422. Carl Friedheim und Hans Euler: Zur quantitativen Bestimmung des Molybdäns<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 8. August.)

Wir theilen im Folgenden Vereinfachungen für die gewichts- und maassanalytische Bestimmung des Molybdäns mit.

I. Gewichtsanalytische Methode.

Man pflegt in neuerer Zeit die Bestimmung des Molybdäns und dessen Scheidung von den Alkalimetallen in der Weise vorzunehmen, dass man das betr. Salz in einem Strome trockner Chlorwasserstoffsäure bei 440° erhitzt, wobei die Alkalichloride zurückbleiben, während sich das Metall in Form des von Debray<sup>2)</sup> entdeckten Aichlorides  $\text{MoO}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$  ( $= \text{MoO}_3, 2\text{HCl}$ ) verflüchtigt. Wird dieses in Wasser aufgefangen, so lässt es sich, wie Debray gleichfalls bereits erkannt hat<sup>3)</sup>, durch einfaches Eindampfen in Molybdäntrioxyd überführen und als solches zur Wägung bringen<sup>4)</sup>.

Allgemein anwendbar ist diese elegante Methode leider nicht. Schon Péchard hat darauf hingewiesen, dass dies bei der Untersuchung von Ammoniummolybdaten nicht möglich ist<sup>5)</sup> und dem sei hinzugefügt, dass eigene Untersuchungen über Molybdate der Metalle<sup>6)</sup> gezeigt haben, dass immer dann, wenn das betr. Metallchlorid bei niedriger Temperatur schmilzt, eine vollständige Verflüchtigung des Molybdäns nicht gelingt. In solchen Fällen muss man auf die alten Trennungs- bzw. Bestimmungsmethoden zurückgreifen: Wohl die gebräuchlichste derselben besteht darin, das Molybdän, sei

<sup>1)</sup> Vergl. H. Euler, Dissertation, Berlin 1895.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 46, 1101. <sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> Péchard hat diese Methode 1892 (Compt. rend. 114, 173) mitgetheilt und gilt auch anderen (vergl. Smith und Oberholtzer, Zeitschrift anorg. Chem. 4, 236, und Smith und Maass, ebendort 5, 280) als Entdecker derselben. Dies ist jedoch nicht zutreffend, denn das Princip derselben ist bereits 1871 in Rose-Finkener's Handbuch, Bd. 2, S. 362 angegeben worden.

<sup>5)</sup> Weniger deswegen, weil, wie Péchard meint, die Lösung des Molybdänäichlorids durch Ammoniumchlorid verunreinigt wird — dieses liesse sich durch Erhitzen mit Salpetersäure zerstören — als aus dem Grunde, weil beim Erhitzen der ammoniakhaltigen Substanz im Strom von Chlorwasserstoffsäure durch das entstehende Ammoniumchlorid niedere Oxyde und Stickstoffverbindungen des Molybdäns gebildet werden, welche sich nicht verflüchtigen. — Bei der Analyse von Ammoniummolybdaten hat man nur nöthig, das Ammoniak durch gelindes Erhitzen in oxydierender Flamme auszutreiben, um dann die Methode ohne Weiteres anwenden zu können.

<sup>6)</sup> Ueber dieselben wird baldigst berichtet werden.

dies aus saurer Lösung unter Druck durch Schwefelwasserstoff<sup>1)</sup> oder aus sulfamoniakalischer Lösung durch verdünnte Säuren<sup>2)</sup>, als Sulfid abzuscheiden, welches dann durch Erhitzen im Wasserstoffstrom in Disulfid übergeführt wird. Eine andere lässt das Metall durch Mercuronitrat fällen und das erhaltene Mercuromolybdat im Wasserstoffstrom zu Metall reduciren<sup>3)</sup> oder, nach Zusatz einer gewogenen Menge Bleioxyds und Glühen, aus der Differenz bestimmen<sup>4)</sup>.

Vielfache Untersuchungen haben gezeigt, dass beide Methoden Nachteile besitzen. Das Disulfid wird bei nicht sorgfältiger Beobachtung der Temperatur<sup>5)</sup> leicht theilweise in Metall verwandelt<sup>6)</sup> und die Ueberführung des Mercurosalzes in Metall erfordert anhaltende und sehr hohe Glühtemperatur<sup>7)</sup>. Aus diesem Grunde hat es nicht an Vorschlägen gefehlt die Bestimmungsmethoden zu vereinfachen und verbessern. Nun hat bereits Ullik<sup>8)</sup> erkannt, dass die noch jetzt vielfach verbreitete<sup>9)</sup> Ansicht, das Molybdäntrioxyd sei in Folge zu grosser Flüchtigkeit nicht zur Bestimmung des Metalls geeignet, irrig ist, dass vielmehr in Ammoniummolybdaten der Gehalt an Molybdäntrioxyd durch directes Erhitzen ermittelt werden könne<sup>10)</sup>. Deswegen suchten Hundeshagen<sup>11)</sup> sowie Friedheim und Meyer<sup>12)</sup> das Molybdänsulfid unmittelbar in das Trioxyd zu verwandeln. Ersterer benutzte dazu ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure, rauchte die überschüssige Säure fort und wog das zurückbleibende Trioxyd, letztere oxydirten mit Königswasser, führten den Rückstand in Ammonsalze über und rauchen diese vorsichtig ab.

<sup>1)</sup> s. Milch, Dissertation, Berlin 1887, S. 14.

<sup>2)</sup> s. z. B. Rose-Finkener, 2, 357; Liechti u. Kempe, Ann. 169, 348; Bärwald, Dissertation, Berlin 1885, S. 23.

<sup>3)</sup> Rammelsberg, Pogg. Annal. 172, 284; von der Pfordten, Annal. 222, 148.

<sup>4)</sup> Seligsohn, Journ. prakt. Chem. 67, 472.

<sup>5)</sup> Nach Finkener (Bärwald, loc. cit. S. 24) wird die Reduction am Besten über einer Weingeistflamme (Dichte desselben 0.899) auf dem Bereziliusbrenner vorgenommen.

<sup>6)</sup> v. d. Pfordten führt es deswegen vollständig in Metall über, s. diese Berichte 17, 731.

<sup>7)</sup> s. von der Pfordten, diese Berichte 15, 1926.

<sup>8)</sup> Wiener Akad. Ber. 55, 2; 767 (1867).

<sup>9)</sup> s. z. B. Rose-Finkener 2, 356; v. d. Pfordten, Annal. 222, 146; Dammer's Handbuch 3, 600.

<sup>10)</sup> Auch Wernke (Z. analyt. Chem. 14, 11) bestätigt dies. Offenbar sind Péchard, welcher diese Methode der Bestimmung des Molybdäns in Ammoniumsalzen nochmals beschreibt (Comp. rend. 114, 174; Annal. Chim. et Phys. 1893, 1: 540), diese älteren Arbeiten unbekannt geblieben.

<sup>11)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 28, 141.

<sup>12)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 1, 77.

Sind grössere Mengen von Molybdän zu bestimmen, so sind beide Methoden wegen der grossen Menge von zu entfernender Säure nicht anwendbar. In diesem Falle gelingt es, wie wir gefunden haben, das Molybdänsulfid durch directes Erhitzen in Molybdäntrioxyd zu verwandeln, wenn man folgendes Arbeitsverfahren einschlägt, wobei das beim Erhitzen des trockenen Sulfids stets eintretende, mit Feuererscheinung verbundene Decrepitiren vermieden wird.

Das aus sulfammoniakalischer Lösung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder aus salzsaurer Lösung mittels Schwefelwasserstoff gefällte Molybdänsulfid wird nach vollständigem Absetzen abfiltrirt. Der Niederschlag wird zunächst mit etwas Schwefelsäure enthaltendem Wasser, dann mit einem solchen, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction gewaschen. Das noch feuchte Filter wird in einen gewogenen Porzellan-tiegel gebracht und in demselben bei annähernd 100° getrocknet.

Nun wird vorsichtig bei bedecktem Tiegel erhitzt, bis keine Kohlenwasserstoffgase mehr entweichen<sup>1)</sup>, dann wird der Deckel abgenommen, zunächst die an der Tiegelwandung haftende Kohle bei möglichst niederer Temperatur weggebrannt, und darauf unter langsamer Steigerung der Temperatur alles Sulfid in Trioxyd verwandelt: die Ueberführung ist vollendet, wenn kein Schwefeldioxyd mehr entweicht. Das erkaltete Molybdäntrioxyd wird hierauf in Ammoniak gelöst und durch Filtriren von etwa nicht veraschten Kohlentheilchen befreit, das Filtrat zur Trocknis gedampft, der Rückstand gelinde geglüht bis alles Ammoniak entwichen und er gleichmässig gelb gefärbt ist, und schliesslich das Molybdäntrioxyd gewogen.

Die Genauigkeit dieser Methode ergibt sich aus folgenden Zahlen:

5.9492 g reines, dreimal umkrystallisirtes Ammoniummolybdat  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ,  $7\text{MoO}_3$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$  (enthaltend 81.55 pCt.  $\text{MoO}_3$ ) wurden zum Liter gelöst. Angewendet wurden zu jedem Versuch 50 ccm, enthaltend 0.24257 g.

Arbeitsweise:	MoO <sub>3</sub> gefunden in 50 ccm	
	g	in pCt.
Directes Verdampfen nach Ullik . . . . .	0.2428	100.11
	0.24295	100.17
Versetzen der Lösung mit Ammoniak, Zufügen von Ammoniumpolysulfid, Ansäuern mit HCl, Behandlung des Sulfids wie angegeben . . . . .	0.2430	110.19
	0.24285	100.13
Fällung mit H <sub>2</sub> S unter Druck, Behandlung des Sulfids wie angegeben . . . . .	0.2430	100.19
	0.2429	100.15

<sup>1)</sup> Das Trisulfid geht hierbei in Disulfid über (Gmelin-Kraut 2, 2; 76).

Die Brauchbarkeit der Methode ist ausserdem durch die Analysen zahlreicher Phosphor- und Arsenmolybdate<sup>1)</sup> sowie der Oxalomolybdate<sup>2)</sup> und der Molybdänsulfite<sup>3)</sup> erwiesen worden.

## II. Maassanalytische Bestimmungsmethode.

Auch für die maassanalytische Bestimmung des Molybdäns sind eine ganze Reihe von Vorschlägen gemacht worden. Der älteste rührt von Pisani<sup>4)</sup> her, ist wiederholt Gegenstand der Prüfung gewesen<sup>5)</sup> und durch von der Pfordten derart abgeändert worden, dass die äusserst stark chlorwasserstoffsaure Lösung des Molybdates durch Zink reducirt und durch Kaliumpermanganat nach Zusatz von Mangansulfat<sup>6)</sup> bei Luftzutritt titirt wird<sup>7)</sup>.

Für grössere Substanzmengen ist diese Methode nicht zu benutzen und gleichfalls einer nur beschränkten Anwendung fähig ist ein jüngst von Seubert und Pollard benutztes Verfahren<sup>8)</sup>, welches, ausgehend davon, dass normale Molybdate, gleich den Sulfaten, neutral reagiren, Molybdäntrioxyd und saure Molybdate der Alkalimetalle mit überschüssigem titrirtem Kaliumoxydhydrat versetzt und nach Zufügen von Phenolphthalein mit Schwefelsäure zurücktitirt.<sup>9)</sup> Dasselbe ist nur für solche Molybdate ohne Weiteres anwendbar, deren normale Salze in Wasser löslich sind, d. h. für diejenigen der Alkalimetalle.<sup>10)</sup>

<sup>1)</sup> s. Friedheim, Zeitschr. anorg. Chem. 2, 314: 6, 27.

<sup>2)</sup> Rosenheim, Z. anorg. Chem. 4, 365.

<sup>3)</sup> Rosenheim, Z. anorg. Chem. 7, 181.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 59, 301 (1864).

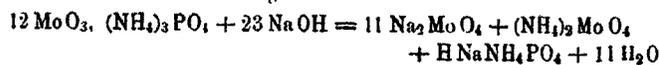
<sup>5)</sup> Besonders durch Wernke, Z. analyt. Chem. 14, 1 und v. d. Pfordten, diese Berichte 15, 192. An letztgenannter Stelle findet sich auch die übrige Literatur angegeben.

<sup>6)</sup> Zimmermann, Annal. 213, 304.

<sup>7)</sup> In der ursprünglichen Lösung befindet sich ein Oxyd  $Mo_2O_7$ , welches bei Luftzutritt sofort in  $Mo_2O_3$  übergeht.

<sup>8)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 8, 296.

<sup>9)</sup> Die Grundlage dieser Methode ist von Hundeshagen angegeben. Derselbe hat zuerst erkannt, dass in dem gelben Ammoniumphosphormolybdat die Menge der vorhandenen Säure durch Titration mit Basis und Phenolphthalein im Sinne der Gleichung

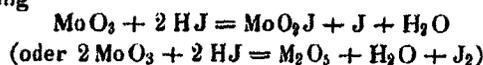


bestimmbar sei (Zeitschr. analyt. Chem. 28, 144 und 171, Chem.-Ztg. 1894, 506 und 547).

Dass durch Neutralisiren von NaOH mit  $MoO_3$  normales Molybdat entsteht, ist gleichfalls altbekannt (cfr. Gmelin-Kraut II, 2, 208, 215).

<sup>10)</sup> Das gilt auch für ein von Schindler (Zeitschr. anal. Chem. 27, 137) vorgeschlagenes Verfahren der Titration von löslichen Molybdaten mittels Bleiacetats unter Benutzung von Tannin als Indicator.

Allgemeinerer Anwendung fähig ist dagegen eine von Mauro und Danesi vorgeschlagene Bestimmungsmethode<sup>1)</sup>. Diese wiesen nach, dass Molybdäntrioxyd durch Jodwasserstoffsäure quantitativ im Sinne der Gleichung



reducirt wird und erhitzen deswegen das zu untersuchende Molybdat mit Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr in einer Kohlensäureatmosphäre bei 100°, worauf das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat in einer Schüttelflasche titrirt wird.<sup>2)</sup>

Auch bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich nach mehrstündigem Stehen ihren Angaben gemäss die Reaction quantitativ. —

Wir haben gefunden, dass sich diese Bestimmungsart unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaassregeln viel schneller und ebenso genau im Bunsen'schen Apparate, also durch Destillation der Substanz mit Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure durchführen lässt.

Erhitzt man aber das Gemenge der genannten Substanzen schnell, so wird in der Vorlage — jedenfalls deswegen, weil die entweichende Jodwasserstoffsäure sich mit dem Sauerstoff der im Kolbenhals bezw. Retortenbauch enthaltenen Luft theilweise umsetzt — zu viel Jod ausgeschieden (auf  $\text{MoO}_3$  nach obiger Gleichung umgerechnet werden 101 bis 103 pCt. des angewendeten Trioxyds gefunden). Arbeitet man aber in der Art, dass man, bevor Jodwasserstoffsäure entweicht, die Reduction der Substanz bewirkt, d. h. füllt man nach Möglichkeit den über der Flüssigkeit befindlichen Raum mit Joddämpfen an, was durch sehr langsames Anwärmen des Kolbeninhaltes und möglichst kurzes Kochen gelingt, so findet man die theoretische Menge Jod.

Demgemäss ergibt sich für die Ausführung der Methode die folgende Arbeitsweise:

0.2—0.3 g des Molybdats werden im Zersetzungskolben des Bunsen'schen Apparates<sup>3)</sup> mit ca. 0.5—0.75 g Kaliumjodid und soviel Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.12 versetzt, dass

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 20, 507.

<sup>2)</sup> Kastner hat bereits (Gmelin-Kraut II, 2, 168) die Reducirbarkeit des Molybdäntrioxyds durch Jodwasserstoffsäure erkannt. Schulze hat durch Erhitzen desselben mit Kaliumjodid niedere Oxyde des Molybdäns dargestellt (Journ. prakt. Chem. 29, 440) und neuerdings haben Smith und Oberholzer gezeigt, dass trockne Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte mit Molybdäntrioxyd unter Bildung jodfreier niederer Oxyde reagirt. Péchard hat (Compt. rend. 118, 804) aus der durch Kochen einer sauren Molybdatlösung mit Kaliumjodid erhaltenen Lösung Molybdändioxydhydrat hergestellt.

<sup>3)</sup> Es empfiehlt sich, die von Finkener (Mittheil. aus der kgl. techn. Versuchsanstalt zu Berlin 1889, S. 159) vorgeschlagene Abänderung mit Glasschliff anzuwenden.

die Flüssigkeit etwa  $\frac{2}{3}$  des Kolbens einnimmt. Nach Verbindung mit dem Ableitungsrohr und Einführung desselben in die Vorlage wird der Kolbeninhalt äusserst langsam erwärmt und erst dann zum Sieden erhitzt, wenn die Ableitungsröhre mit Joddämpfen möglichst angefüllt und eben die Gefahr des Zurücksteigens eintritt. Ist das Jod vollkommen ausgetrieben, d. i. sind keine rothen Dämpfe mehr sichtbar und ist die Lösung hellgrün gefärbt<sup>1)</sup>, so wird die Destillation sofort unterbrochen und das von Kaliumjodid in der Vorlage absorbirte Jod mit Natriumthiosulfat titirt.

Als Ammoniumparamolybdat, dessen Gehalt an Molybdäntrioxyd durch vorsichtiges Erhitzen bis zum vollständigen Austreiben des Ammoniaks zu 81.49 pCt. ermittelt worden war, in dieser Weise untersucht wurde, ergab sich:

Angewandt g Molybdat	Gebraucht ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Gefunden	
		g $\text{MoO}_3$	pCt. $\text{MoO}_3$
0.2674	30.8	0.2184	81.71
0.4418	50.8	0.3601	81.51
0.4075	40.7	0.3317	81.40
0.3281	37.33	0.2644	81.85
0.4340	49.43	0.3502	81.69
0.4098	46.63	0.3304	81.67
0.4305	49.08	0.3478	81.78

$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ ccm} = \\ 1 \text{ ccm} = \\ 1 \text{ ccm} = \end{array} \right\} 0.00709 \text{ g } \text{MoO}_3$   
 $\left. \begin{array}{l} 1 \text{ ccm} = \\ 1 \text{ ccm} = \\ 1 \text{ ccm} = \end{array} \right\} 0.007086 \text{ g } \text{MoO}_3$

Unter Anwendung von reinem sublimirten Molybdäntrioxyd, welches vor Zusatz der Chlorwasserstoffsäure in Kaliumoxyhydrat gelöst wurde, wurden folgende Resultate erhalten:

Angewandt g $\text{MoO}_3$	Gebraucht ccm Thiosulfat	Gefunden	
		g $\text{MoO}_3$	pCt. $\text{MoO}_3$
0.2092	29.43	0.2086	99.71
0.2060	29.1	0.2066	100.29
0.2074	29.27	0.2075	100.05
0.2210	31.13	0.2207	99.87
0.3352	47.2	0.3349	99.91
0.4061	57.2	0.4056	99.88

<sup>1)</sup> Ueber die Natur des in der Lösung befindlichen Körpers wird später berichtet werden.

Die geschilderte Methode ist nur für die Analyse solcher Molybdate nicht anwendbar, deren Basen Salze bilden, die selbst durch Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Jod zerlegt werden, also z. B. für diejenigen des Eisens. Sie erleichtert vielfach die bisher recht schwierige Analyse complicirt zusammengesetzter Verbindungen. In Silicomolybdaten lässt sich z. B. durch Anwendung derselben ohne Weiteres der Molybdängehalt bestimmen und in einer anderen Probe der Substanz durch Aufschliessen im Chlorwasserstoffsäurestrom Molybdän von Kieselsäure und Alkali trennen, also die beiden letztgenannten Körper ermitteln; in Phosphormolybdaten kann man in einer Probe die Menge des Molybdäns nach der geschilderten Methode, in einer anderen nach Hundeshagen (vgl. S. 2064) die Gesamtmenge der vorhandenen Säure, in einer dritten den Wassergehalt bestimmen und erfährt so in einfachster Weise die Zusammensetzung des Körpers. Eine weitere Anwendung derselben wird in der folgenden Arbeit besprochen werden.

Wissenschaftl.-Chem. Laboratorium, Berlin N. Juli 1895.

**423. Carl Friedheim und Hans Euler:  
Maassanalytische Bestimmung von Molybdäntrioxyd und  
Vanadinpentoxyd nebeneinander<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 3. August.)

Die gewichtsanalytische Bestimmung von Molybdän und Vanadin nebeneinander ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden: Nach Milch<sup>2)</sup> verfährt man am besten so, dass man die mit Schwefelsäure versetzte Lösung der betreffenden Verbindung behufs Reduction des Vanadinpentoxyds zu Tetroxyd mit Methylalkohol kocht, darauf das Molybdän durch Schwefelwasserstoff, zuletzt durch Kochen unter Druck ausfällt, aus der Lösung den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen vertreibt und filtrirt. Das Molybdänsulfid soll dann nach einer der in der vorigen Mittheilung erwähnten älteren Methoden zur Wägung gebracht werden<sup>3)</sup>. Das blaue, Vanadintetroxyd enthaltende Filtrat wird, falls nur Vanadin und event. Ammoniak zugegen sind, eingedampft und der Rückstand nach Oxydation mit Salpetersäure durch Glühen in Vanadinpentoxyd verwandelt und als solches gewogen. Sind dagegen feuerbeständige Basen vorhanden, so muss der

<sup>1)</sup> Vergl. H. Euler, Dissertation, Berlin 1895.

<sup>2)</sup> Dissertation, Berlin 1837.

<sup>3)</sup> Falls man es nicht vorzog, dasselbe wegen der Schwierigkeit der Bestimmung aus der Differenz zu ermitteln.

Oxydationsrückstand in Ammoniak gelöst, der Ueberschuss des letzteren entfernt und die Säure mit Mercuronitrat und Quecksilberoxyd gefällt werden<sup>1)</sup>, worauf nach Verglöhen des Niederschlages das Vanadinpentoxyd gewogen und im Filtrate nach Entfernen des überschüssigen Quecksilbers mittels Schwefelwasserstoff die Basen bestimmt werden können.

Nach Liebert<sup>2)</sup> ist die Fällung durch Schwefelwasserstoff zur Herauscheidung der letzten Spuren des Molybdäns mindestens drei Mal zu wiederholen.

Mit einer Fortsetzung der Untersuchungen über Vanadinmolybdate<sup>3)</sup> beschäftigt, versuchten wir zunächst diese Methode dadurch zu vereinfachen, dass wir an Stelle des leicht störend wirkenden Methylalkohols<sup>4)</sup> Schwefeldioxyd zur Reduction benutzten, wonach eine zweimalige Fällung mittels Schwefelwasserstoffes zur Entfernung des Molybdäns ausreicht, und das Molybdänsulfid nach der in der vorigen Abhandlung beschriebenen Methode direct in Trioxyd verwandelten.

Hierbei wurden unter Anwendung einer Lösung von Ammoniumparamolybdat, die im Liter 9.372 g MoO<sub>3</sub> enthielt, und von Ammoniumvanadat mit 77.54 pCt. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> die folgenden Resultate erhalten.

I. Ohne Reduction mit Schwefeldioxyd oder Methylalkohol; einmalige Fällung mit Schwefelwasserstoff.

	Angewendet		Gefunden		Angewendet		Gefunden	
	ccm der Lösung	g MoO <sub>3</sub>	g MoO <sub>3</sub>	pCt. MoO <sub>3</sub>	g NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	g V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	pCt. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	50	0.4686	0.4659	99.42	0.6362	0.4933	0.4948	100.30
2	50	0.4686	0.4663	99.51	0.6040	0.4683	0.4694	100.20
3	50	0.4686	0.4657	99.38	0.4985	0.3865	0.3878	100.34

Es waren also bei dieser Arbeitsmethode erhebliche Mengen von Molybdän beim Vanadin geblieben.

II. Reduction mit Schwefeldioxyd; einmalige Fällung mit Schwefelwasserstoff.

	Angewendet		Gefunden		Angewendet		Gefunden	
	ccm der Lösung	g MoO <sub>3</sub>	g MoO <sub>3</sub>	pCt. MoO <sub>3</sub>	g NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	g V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	pCt. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
5	50	0.4686	0.4671	99.68	0.6056	0.4696	0.4703	100.14
6	50	0.4686	0.4666	99.58	0.5426	0.4207	0.4216	100.20

<sup>1)</sup> Vergl. Friedheim, diese Berichte 23, 353.    <sup>2)</sup> Dissert., Halle 1891.

<sup>3)</sup> Vergl. Friedheim, diese Berichte 24, 1173.

<sup>4)</sup> Man erleidet leicht beim Forttreiben desselben durch das wallende Kochen Verluste.

Der Molybdäugehalt des Vanadinpentoxyds ist bei diesen Versuchsbedingungen schon geringer.

III. Reduction mit Schwefeldioxyd; zweimalige Fällung mit Schwefelwasserstoff.

	Angewendet		Gefunden		Angewendet		Gefunden	
	com der Lösung	g MoO <sub>3</sub>	g MoO <sub>3</sub>	pCt. MoO <sub>3</sub>	g NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	g V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	pCt. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
6	50	0.4686	0.4678	99.83	0.7771	0.6026	0.6028	100.03
7	25	0.2343	0.2341	99.91	0.8425	0.6533	0.6530	99.95
8	50	0.4686	—	—	0.4052	0.3142	0.3145	100.10
9	50	0.4686	0.4677	99.80	0.5879	0.4558	—	—
10	75	0.7029	0.7026	99.95	0.4221	0.3273	0.3274	100.03

Dreimalige Fällung mit Schwefelwasserstoff änderte nicht diese befriedigenden Ergebnisse, aber trotz derselben ist die Arbeitsweise immer noch als äusserst mühsam und zeitraubend zu bezeichnen, aus welchem Grunde wir uns bemühten, dieselbe durch eine maassanalytische Bestimmungsmethode zu ersetzen. —

Bunsen<sup>1)</sup>, Mohr<sup>2)</sup> und Gibbs<sup>3)</sup> waren der Ansicht, dass Vanadinpentoxyd durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure quantitativ in Tetroxyd überführbar, aus der Menge des aus Kaliumjodid durch das freigewordene Chlor ausgeschiedenen Jods durch Titration mit Thiosulfat der Gehalt an Vanadin also bestimmbar sei. Czudnowicz<sup>4)</sup>, Rosenheim<sup>5)</sup> und Holverscheit<sup>6)</sup> haben aber das Irrige dieser Annahme nachgewiesen und gezeigt, dass eine vollständige Reduction unmöglich sei, dass vielmehr, je nach der Stärke der Säure und Zeitdauer des Kochens, wechselnde Mengen Chlor in Freiheit gesetzt werden.

Dagegen gelingt es nach Holverscheit<sup>7)</sup>, dadurch eine der Gleichung  $V_2O_5 = V_2O_4 + O$  entsprechende Menge Halogen zu erhalten, dass man dem Gemisch des Vanadats und der Chlorwasserstoffsäure Kaliumbromid hinzufügt. Die leichter oxydirbare Bromwasserstoffsäure bewirkt dann sofortige Reduction und macht es somit möglich, aus der Menge des ausgeschiedenen Jods den Gehalt an Vanadinpentoxyd zu berechnen<sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 86, 265.

<sup>2)</sup> Titrimethode V. Aufl. S. 315; VI. Aufl. (Classen) S. 357.

<sup>3)</sup> Proceed. Amer. Acad. 1883, 243. <sup>4)</sup> Poggend. Annal. 120, 17.

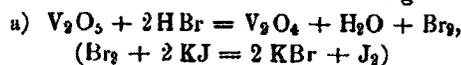
<sup>5)</sup> Dissertation, Berlin 1888. <sup>6)</sup> Dissertation, Berlin 1890. <sup>7)</sup> l. c.

<sup>8)</sup> Finkener hat bereits 1889 dieses Verhalten der Bromwasserstoffsäure bei der Ermittlung des wirksamen Sauerstoffs im Braunstein und Kaliumchlorat benutzt. Die betreffende, in analytischer Hinsicht sehr wichtige Ab-

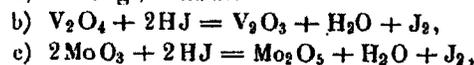
Holverschreit hat nun auch bereits erwähnt<sup>1)</sup>, dass unter gleichen Umständen Molybdäntrioxyd keine Reduction erleidet<sup>2)</sup>, dass demnach auf diesem Wege Vanadin neben Molybdän maassanalytisch bestimmbar sei, aber eine ebensolche Ermittlung des in der Lösung befindlichen Molybdäns war bislang unmöglich. Es liegt nun nichts näher, als die in der vorigen Mittheilung beschriebene Methode der Destillation mit Kaliumjodid zur Bestimmung desselben anwenden zu wollen: dies ist aber nicht ohne Weiteres angängig, denn wie im Folgenden zu zeigen ist, wird auch Vanadintetroxyd durch Jodwasserstoffsäure weiter reducirt und zwar unter Beobachtung bestimmter Bedingungen quantitativ zu Vanadintrioxyd.

Dieses Verhalten ermöglicht es, eine maassanalytische Methode zur Bestimmung von Vanadinpentoxyd und Molybdäntrioxyd nebeneinander anzuwenden, deren Princip das folgende ist: Die Substanz wird zunächst mit Kaliumbromid und Chlorwasserstoffsäure gekocht und die Menge des in der Vorlage ausgeschiedenen Jods ermittelt, sodann wird der Kolbeninhalt mit Kaliumjodid versetzt, wiederum gekocht und die hierbei frei gewordene Menge Jod bestimmt.

Da die erste Reaction im Sinne der Gleichung



die zweite aber, wie folgt, verläuft:



muss bei der Reduction von  $\text{V}_2\text{O}_4$  zu  $\text{V}_2\text{O}_3$  genau soviel Jod in der Vorlage ausgeschieden werden, wie bei derjenigen von  $\text{V}_2\text{O}_5$  zu  $\text{V}_2\text{O}_4$ : Man hat demnach nur von der bei der zweiten Titration verbrauchten Menge Thiosulfats diejenige abzuziehen, welche bei der ersten nöthig war, um den Antheil desselben zu erfahren, welcher dem Molybdängehalt der Verbindung gemäss Gleichung c) entspricht.

#### I. Verhalten des Vanadinpentoxyds gegen Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure.

Versetzt man die Lösung eines Vanadats in der Kälte mit Kaliumjodid und Schwefelsäure, so wird, wie Rosenheim<sup>3)</sup> nach

handlung »Zur Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs« findet sich in den Mittheilungen aus der Kgl. techn. Versuchsanstalt zu Berlin 1889, S. 159, ist aber in dem betreffenden Bande nicht im Inhaltsverzeichniss angegeben und meines Wissens nirgends referirt.

<sup>1)</sup> Beweise hierfür sind nicht erbracht.

<sup>2)</sup> Nach Smith und Oberholtzer (Zeitschr. f. anorgan. Chem. 4, 238) scheint festes  $\text{MoO}_3$  durch trockne HBr reducirt zu werden, denn sie erhielten hierbei eine Verbindung  $\text{M}_2\text{O}_3\text{Br}_4$ .

<sup>3)</sup> Dissertation Seite 17.

gewiesen hat, das Pentoxyd nicht einmal vollständig bis zum Tetroxyd reducirt, kocht man aber das Vanadat mit Kaliumjodid und starker Chlorwasserstoffsäure, so geht, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist, die Reduction fast vollständig bis zum Trioxyd.

	Angewandt		Gefunden		
	g $\text{NH}_4\text{VO}_3$ <sup>1)</sup>	g $\text{V}_2\text{O}_5$	g Jod	g $\text{V}_2\text{O}_5$	pCt. nach der Gleichung $\text{V}_2\text{O}_5 = \text{V}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ berechnet
11	0.2212	0.17054	0.4587	0.16465	96.55
12	0.3438	0.26507	0.72446	0.26011	98.13
13	0.1505	0.11603	0.30310	0.10883	93.80
14	0.2308	0.17794	0.48784	0.17516	98.44
15	0.2660	0.20508	0.56602	0.20323	99.10

In dem Kolbeninhalt war nun nach erfolgter Destillation stets überschüssige Jodwasserstoffsäure nachweisbar. Die unvollständige Reaction konnte demgemäss nicht auf Mangel an dem Reduktionsmittel zurückgeführt werden, sondern musste dadurch bedingt sein, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Vanadat zunächst ein Oxyjodid<sup>2)</sup> gebildet wird, welches erst bei starker Concentration, die jedoch ohne Gefährdung des Kolbens nicht erreichbar war, durch die Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird.

Dieser Uebelstand musste sich durch Zufügen einer stärkeren Säure vermeiden lassen; hierfür Schwefelsäure anzuwenden war unstatthaft, da diese ja selbst durch Jodwasserstoffsäure zersetzt wird. Dagegen gelingt es, unter Anwendung syrupöser Phosphorsäure Resultate zu erhalten, die beweisen, dass hierbei in der That die Reaction in dem angedeuteten Sinne verläuft.

	Angewandt		Gefunden		
	g $\text{NH}_4\text{VO}_3$	g $\text{V}_2\text{O}_5$	g Jod	g $\text{V}_2\text{O}_5$	pCt. nach der Gleichung $\text{V}_2\text{O}_5 = \text{V}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ berechnet
16	0.2133	0.16445	0.45736	0.16422	99.86
17	0.1950	0.15034	0.41878	0.15037	100.02
18	0.3146	0.24255	0.67604	0.24274	100.08
19	0.3008	0.23192	0.64498	0.23159	99.86
20	0.1241	0.09568	0.26700	0.09587	100.20

<sup>1)</sup> Das Ammoniumvanadat enthielt 77.09 pCt.  $\text{V}_2\text{O}_5$  und war dadurch hergestellt worden, dass eine heiss gesättigte Lösung des Salzes mit absolutem Alkohol gefällt wurde.

<sup>2)</sup> Ditte (Compt. rend. 102, 1310) hat derartige Verbindungen dargestellt.

## II. Verhalten des Vanadinpentoxyds bei aufeinanderfolgender Destillation mit Kaliumbromid und -jodid sowie Chlorwasserstoffsäure.

Aus der folgenden Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die Reduktion hierbei genau in zwei gleichen Phasen verläuft: jedesmal wird in der Vorlage dieselbe Menge Jod frei.

	Angewandt g $V_2O_5$	Gebrauchte ccm $Na_2S_2O_3$		Gefundene g $V_2O_5$	
		Nach Reduction mit KBr	Nach Reduction mit KJ	Nach I. Reduction	Nach II. Reduction
21	0.1806	40.9	41	0.1804	0.1808
22	0.1439	32.6	32.6	0.14376	0.14376
23	0.1678	38	38.15	0.1676	0.1682

Auf Grund dieser Resultate gestaltet sich die praktische Ausführung der Methode wie folgt: Die Substanz wird im Bunsen'schen Apparate (mit Glasschliff) nach den Angaben Holverscheid's durch Destillation mit rauchender Chlorwasserstoffsäure und Kaliumbromid zersetzt, das in der Vorlage ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{20}$  Thiosulfat und damit der Vanadengehalt bestimmt. Hierauf wird die abgekühlte blaue Lösung mit ca. 1 g festem Kaliumjodid und 1—2 ccm syrupöser Phosphorsäure versetzt und wieder destillirt bis die Farbe der übergehenden Joddämpfe vollständig verschwunden ist. Von den nun verbrauchten Cubikcentimetern Thiosulfat ist die Zahl der zuerst angewendeten abzuziehen, um den Gehalt an Molybdän berechnen zu können.

## III. Titration eines Gemenges von Ammoniumvanadat und -molybdat.

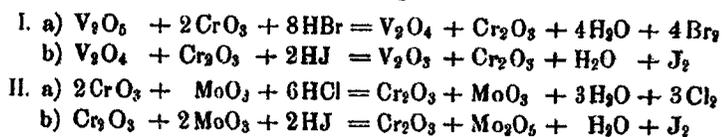
	Angewandt		Gefunden		Angewandt		Gefunden	
	$\frac{g}{NH_4VO_3}$	g $V_2O_5$	g $V_2O_5$	pCt. $V_2O_5$	$\frac{g}{7} \frac{3(NH_4)_2O,}{MoO_3} + 4 aq$	g $MoO_3$	g $MoO_3$	pCt. $MoO_3$
24	0.3575	0.27563	0.27601	100.14	0.1846	0.15037	0.15005	99.79
25	0.3104	0.23932	0.23941	100.04	0.2074	0.16895	0.16879	99.90
26	0.2462	0.18982	0.19024	100.22	0.2180	0.17758	0.17729	99.84
27	0.2096	0.16160	0.16150	99.94	0.3066	0.24975	0.24962	99.95
28	0.1370	0.10562	0.10570	100.08	0.4131	0.33151	0.33607	99.87

Die vorstehend geschilderte Methode basirt auf einem bisher in der Maassanalyse noch nicht verwendeten Princip; man hat wohl versucht <sup>1)</sup>, die Halogenwasserstoffsäuren dadurch aus dem Gemenge ihrer

<sup>1)</sup> Eine Zusammenstellung der betr. Litteratur findet sich bei Friedheim und Meyer: Ueber die quantitative Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod, Zeitschr. anorgan. Chem. 1, 407.

Salze zu trennen, dass man, ausgehend von ihrer verschiedenen leichten Oxydirbarkeit, dieselben durch aufeinanderfolgende Behandlung mit verschiedenen Oxydationsmitteln successive in Halogen überführte, dieses in Kaliumjodid auffing und titirte z. B. aus einem Gemenge von Jodid, Bromid und Chlorid zuerst durch Arsensäure das Jod, sodann durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure das Brom in Freiheit setzte<sup>1)</sup>. Hier wird umgekehrt die verschiedene Beständigkeit der Halogenwasserstoffsäuren zur Bestimmung zweier verschieden leicht reducirbarer Metallsäuren nebeneinander benutzt.

Dieser Gedanke ist der Verallgemeinerung fähig, in welcher Beziehung nur darauf hingewiesen werden möge, dass z. B. die Bestimmung von Chromsäure und Vanadinpentoxyd bezw. Molybdäntrioxyd nebeneinander im Sinne der Gleichungen



möglich sein muss, und dass es vielleicht gelingen wird, auch höhere Oxyde basischer Natur von sehr nahe verwandten Elementen dadurch neben einander zu bestimmen, dass man sie mit verschiedenen Reductionsmitteln behandelt. Ausführliche Mittheilungen über diese Gegenstände bleiben für später vorbehalten.

Wissenschaftl.-Chem. Laboratorium, Berlin N. Juli 1895.

424. A. Hantzsch und O. W. Schultze:  
Ueber Derivate der Benzoldiazocarbonsäuren.

(Eingegangen am 14. August.)

Abkömmlinge substituierter Benzoldiazocarbonsäuren  $C_6H_5.N:N$ . N. COR entstehen aus den kürzlich von uns beschriebenen stereoisomeren Diazocyaniden  $ClC_6H_4.N:N.CN$  und  $NO_2C_6H_4.N:N.CN$ , welche ja auch als Nitrile dieser Carbonsäuren aufgefasst werden können. Die Cyangruppe zeigt in diesem Falle, also wenn sie an Stickstoff gebunden ist, ein noch viel ausgesprocheneres Additionsvermögen, als bei den eigentlichen Säurenitrilen, in welchen sie sich am Kohlenstoff befindet. Wie schon in unserer ersten Abhandlung bemerkt, bilden die Diazocyanide ausserordentlich leicht Additions-

<sup>1)</sup> Auch andere Mittel zur Trennung von Brom- und Chlorwasserstoffsäure in angedeuteter Weise sind entzogen der Angabe Ostwald's (Wissenschaftl. Grundlagen der analyt. Chem. S. 160) längst bekannt.

producte: schon durch Kochen in wässriger Lösung oder durch conc. Schwefelsäure wird Wasser hinzuaddirt; durch Digeriren mit Alkoholen und verdünntem Alkali entstehen Alkohol-Additionsproducte; Ammoniak und vorzugsweise aromatische Amine verhalten sich analog; endlich auch Schwefelwasserstoff, nur dass durch denselben gleichzeitig die Diazogruppe zur Hydrazogruppe reducirt wird.

Die Hydrate der Diazocyanide sind als Amide von Diazocarbonsäuren  $R.N:N.CO.NH_2$  erkannt worden, denn sie lassen sich durch Alkali unter Abspaltung von Ammoniak verseifen zu diazocarbonsauren Salzen  $R.N:N.COOK$ . Damit ist auch die ursprünglich von uns bevorzugte Ansicht unhaltbar geworden, wonach diese Anlagerungsproducte als wirkliche Hydrate  $R.N:N.CN.H_2O$  (bezw. Alkoholate) aufgefasst wurden. Die Alkoholate werden danach zu Diazoimidoäthern,  $R.N:N.CNH(O.C_nH_{2n+1})$ , und die Additionsproducte organischer Ammoniak zu Diazoguanidinen,  $R.N:N.C:NH(NHR)$ .

Die freien Diazocarbonsäuren sind ausserordentlich unbeständig; sie halten sich nur in feuchtem Zustande kürzere Zeit; trocken zersetzen sie sich sehr rasch unter Entbindung von Stickstoff, beim Erwärmen sogar explosionsartig.

Derivate der Benzolhydrazocarbonsäuren entstehen durch Reduction einiger der vorher beschriebenen Verbindungen. Die Diazocyanide selbst liefern allerdings nicht die primär zu erwartenden Benzolhydrazocyanide oder Cyanphenylhydrazine  $R.NH.NH.CN$ ; es entstehen schwer fassbare Producte, wohl indem die noch reaktionsfähigere Cyangruppe gleichzeitig in Mitleidenschaft gezogen wird. Dagegen bilden sich aus den Diazoamiden Amide der Benzolhydrazocarbonsäuren,  $C_6H_4X.NH.NH.CO.NH_2$ , d. i. Semicarbazide. Hierher gehören auch die durch Schwefelwasserstoff aus den Diazocyaniden hervorgehenden Körper, die Benzolhydrazothioamide,  $C_6H_4.NH.NH.CS.NH_2$ , oder Semithiocarbazide.

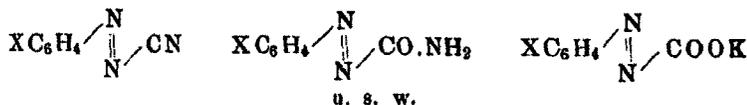
Endlich ist damit wohl auch die Natur der vor der Entdeckung der eigentlichen Diazocyanide bereits von Gabriel dargestellten Blausäure-Additionsproducte,  $R.N:N.CN.HCN$ , ermittelt. Die Blausäure wird, gleich wie Wasser, Alkohol, Amine und Schwefelwasserstoff, ebenfalls an die Cyangruppe addirt; die Verbindungen sind die Imidocyanide der Benzoldiazocarbonsäuren,  $R.N:N.C(NH).CN$ . Dieselben liefern auch dementsprechend beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Blausäure die Diazocarbonsäureamide.

Die Reductionsproducte dieser Imidocyanide sind identisch mit den von E. Fischer entdeckten Dicyanphenylhydrazinen, welchen von Bladin wegen ihrer Ueberführung in Tetrazole die Structurformel  $R.N(CNH.CN).NH_2$  zuertheilt wird. Diese Formel dürfte

aber nunmehr durch die übrigens nicht sehr abweichende Formel eines Imidocyanides der Benzolhydrazocarbonsäure,  $R.NH.NH.C(NH).CN$ , ersetzt werden müssen. Dieselbe gestattet zwar die Tetrazolbildung nicht ganz so bequem zu formuliren, ist aber allein mit der obigen Bildungweise aus den Diazocyaniden vereinbar.

Wie das einfache, nicht substituirte Diazocyanid,  $C_6H_5.N:N.CN$ , nur schwer rein darzustellen ist, so lassen sich auch dessen Derivate, selbst aus dem leichter zugänglichen Imidocyanid,  $C_6H_5.N:N.C(NH).CN$ , nur äusserst schwierig isoliren. Wir haben deshalb von der Verfolgung dieser Versuche abgesehen und uns auf die Charakteristik der *p*-Chlor- und *p*-Nitroderivate beschränkt.

Endlich liefern beide stereoisomeren Diazocyanide bei allen oben besprochenen Reactionen stets identische Producte, und zwar unter Bedingungen, die es zweifellos machen, dass diese Körper sich direct vom stabilen Antidiazocyanid ableiten, dass sich also bei allen Metamorphosen das labile Syncyanid vorher oder gleichzeitig während der Veränderung der Cyangruppe isomerisirt. Die Derivate der Benzoldiazocarbonsäuren gehören also der Antireihe an:



ebenso wie von den Diazosulfonsäuren die Antireihe allein beständig und die Synreihe sehr unbeständig ist.

*p*-Nitrobenzol-Diazocarbamid,  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4.N:N.CO.NH_2$ .

Man kocht Nitrobenzoldiazocyanid am Rückflusskühler mit etwa 75 Tb. Wasser solange, bis der grösste Theil des anfangs geschmolzenen, bezw. mit den Wasserdämpfen condensirten Cyanids verschwunden, d. i. in Lösung gegangen ist, filtrirt und erhält alsdann aus der langsam erkaltenden Flüssigkeit lange rubinrothe Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, bei  $183^\circ$  schmelzen. Das Amid ist in Alkohol ziemlich leicht, schwerer in Aether und in heissem Wasser, in kaltem Wasser sehr wenig löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$ .

Procente: C 43.30, H 3.10, N 28.87.

Gef. " " 43.47, " 3.24, " 29.07.

*p*-Chlorbenzol-Diazocarbamid,  $\text{ClC}_6\text{H}_4.N:N.CO.NH_2$ ,

wird auf dieselbe Weise erhalten, krystallisirt aus Wasser in langen, orangefarbenen Nadeln vom Schmp.  $182^\circ$ , löst sich ebenfalls ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Aether, aber auch erheblich in kaltem Wasser, so dass es sich hier lohnt, die durch Kochen des Cyanids erhaltenen Mutterlaugen abzdampfen, wodurch noch eine weitere Menge von Amid gewonnen wird.

Analyse: Ber. für  $C_7H_6ClN_3O$ .

Procente: N 22.75.

Gef. \* \* 22.90.

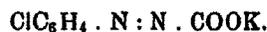
Beide Amide entstehen aus den Diazocyaniden nicht nur durch Kochen mit Wasser, sondern auch durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure, was unter starker Erwärmung geschieht. Durch Ein-giessen in Wasser fällt das Amid aus.

Dieselben Amide entstehen endlich auch aus den in der ersten Abhandlung beschriebenen Diazocyanid-Cyanwasserstoffen und den nachher zu beschreibenden Diazocyanid-Alkoholaten, d. i. Diazobenzol-carbonsäure-Imidoäthern beim Kochen mit Wasser, wobei erstere Blausäure, letztere Alkohol abspalten und Wasser aufnehmen.

Dagegen ist es uns nicht gelungen, das Amid der nicht substi-tuirten Benzoldiazocarbonsäure zu erhalten. Das nach Gabriel er-haltene Blausäure-Additionsproduct,  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(NH) \cdot CN$ , löste sich zwar beim kurzen Kochen mit Wasser ziemlich beträchtlich auf, krystallisirte aber alsdann unverändert wieder heraus, während es sich beim anhaltenden Kochen unter Harzbildung völlig zersetzte. Uebri-gens ist auch zur Gewinnung der oben beschriebenen Amide längeres Kochen mit Wasser zu vermeiden, da sonst ebenfalls viel Harz ge-bildet wird.

Zur Darstellung der diazocarbonsauren Salze kann man die Diazo-Cyanide direct mit alkoholischem Kali verseifen. Man erhält jedoch alsdann ein ziemlich unreines Kalisalz; und da letzteres sich so gut wie gar nicht durch Umkrystallisiren reinigen lässt, geht man zweckmässiger von den Diazoamiden aus, welche man mit alkoho-lischem Kali ziemlich glatt verseifen kann. Mit Natriumäthylat ent-stehen weniger gut krystallisirende Natronsalze.

*p*-Chlorbenzoldiazocarbonsaures Kalium,



Man löst *p*-Chlorbenzoldiazocarbamid in der gerade hinreichenden Menge Alkohol unter gelindem Erwärmen auf, versetzt mit concen-trirter Kalilauge und erhitzt zum Sieden, filtrirt, und lässt unter Luftabschluss erkalten. Das diazocarbonsaure Kalium scheidet sich alsdann in glänzenden goldgelben Blättern ab, die mit Alkohol und Aether ausgewaschen werden. Dasselbe lässt sich trocken gut aufbewahren, zersetzt sich jedoch im feuchten Zustande langsam rasch beim Erwärmen der wässrigen Lösung unter Entwicklung von Stickstoff. Beim Erhitzen, ebenso aber auch beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure, verpufft es unter Feuererscheinung. Das Salz enthält zufolge der Analyse stets eine geringe Menge von Kalium-carbonat, welche weder bei wiederholter Abänderung der Darstellung, noch durch Umkrystallisiren entfernt werden konnte. Wahrscheinlich

aus diesem Grunde reagirt auch die Lösung des Salzes schwach alkalisch. Die Kaliumbestimmungen ergaben stets einen Mehrgehalt von etwa 2 pCt. K.

So z. B. wurde gefunden  $K = 19.32$  pCt., während berechnet ist  $K = 17.53$  pCt.

Die Differenz von 1.79 pCt. K wurde auf  $K_2CO_3 + 2 H_2O$  umgerechnet und von der angewandten Substanzmenge abgezogen. Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt dieses Salzes wurden bei den durch Verbrennung gefundenen Werthen in Abzug gebracht. Alsdann zeigt die gute Uebereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Zahlen, dass das Präparat in der That ein nur durch etwas Kaliumcarbonat verunreinigtes diazocarbonsaures Salz darstellt.

Analyse: Ber. für  $C_7H_4ClN_2O_2K$ .

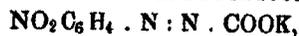
Procente: C 37.77, H 1.75, Cl 15.91.

Gef. » » 37.25, » 2.23, » 16.23.

Eine Bestimmung des Stickstoffs lässt sich nicht ausführen, da auch das trockene Salz schon beim Ueberleiten von Kohlendioxyd in der Kälte langsam Stickstoff entbindet.

Die freie Chlorbenzoldiazocarbonsäure lässt sich aus der Lösung des Salzes durch Mineralsäuren, ja selbst durch Einleiten von Kohlensäure als eine gelbe Fällung abscheiden. Dieselbe zersetzt sich jedoch fast augenblicklich, wobei nicht unerhebliche Mengen von Chlorbenzol entstehen.

#### *p*-Nitrobenzoldiazocarbonsaures Kalium,



entsteht aus dem Nitroamid durch Verseifung mit Alkali in alkoholischer Lösung bereits in der Kälte. Man hat deshalb hier nicht nöthig, zu erwärmen, ja man soll sogar die Temperaturerhöhung wegen der grösseren Zersetzlichkeit des Nitrosalzes vermeiden. Das Kaliumsalz bildet braune Nadeln und ist in allem Uebrigen dem eben beschriebenen Chlordiazocarbonat sehr ähnlich. Auch hier liess sich das Präparat nicht frei von Kaliumcarbonat darstellen. Die K-Bestimmung ergab 19.17 pCt. statt 17.17 pCt. Die Differenz von 2.0 pCt. entspricht 5.0 pCt.  $K_2CO_3 + 2 H_2O$ . Bringt man dies, wie vorher angegeben, in Rechnung, so ergibt die Analyse:

Analyse: Ber. für  $C_7H_4N_2O_4K$ .

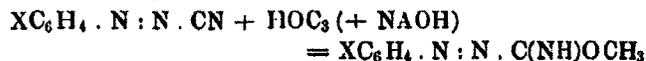
Procente: C 36.05, H 1.73, N 18.05.

Gef. » » 35.65, » 2.65, » 17.38.

Die freie Nitrobenzoldiazocarbonsäure ist etwas beständiger, als die chlorirte Säure; denn sie lässt sich wenigstens einige Minuten im trockenen Zustande halten, zersetzt sich dabei freilich immerhin noch so leicht unter Verharzung bezw. unter Explosion, dass an eine Analyse derselben nicht zu denken war.

## Imidoäther der Benzoldiazocarbonsäuren.

Die Diazocyanide lösen sich in Alkohol unverändert auf. Fügt man jedoch der alkoholischen Lösung sowohl des Syncyanids als auch des Anticyanids einige Tropfen verdünnter Natronlauge hinzu, so werden durch Wasser nicht mehr die Cyanide, sondern deren Alkohol-Additionsproducte, d. i. die Diazo-Imidoäther gefällt; z. B.



Diese Diazoimidoäther lassen sich leicht aus heissem Aethyl- oder Methylalkohol umkrystallisiren, zersetzen sich jedoch beim Aufbewahren allmählich. Beim Kochen mit Wasser gehen sie in die Diazoamide, durch Erwärmen mit alkoholischem Kali unter Entwicklung von Ammoniak in diazocarbonsaure Salze über.

Aethylimidoäther der Nitrobenzoldiazocarbonsäure,  
 $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ ,

entsteht auf die eben angegebene Weise äusserst rasch. Aus der mit einigen Tropfen Alkali versetzten alkoholischen Lösung wird durch sofortigen Zusatz von Wasser der Imidoäther in deutlich ausgebildeten Nadelchen von orangerother Farbe ausgefällt, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $73^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$ .

Procente: C 48.65, H 4.55, N 25.22,

Gef. » » 48.40, » 4.48, » 25.12 u. 25.11.

Der nitrirte Methylimidoäther,  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CNH}(\text{OCH}_3)$ , entsteht ganz analog aus methylalkoholischer Lösung in Gestalt orangefarbener Nadeln vom Schmelzp.  $128-129^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_3$ .

Procente: N 26.96.

Gef. » » 26.92.

Im Gegensatz zu den Nitrodiazocyaniden, von denen auch das Antiderivat ziemlich rasch kuppelt, geben die nitrirten Imidoäther mit R-Salz oder alkalischem  $\beta$ -Naphthol keine Farbstoffe.

Von den entsprechenden Imidoäthern der chlorirten Reihe ist das Aethylderivat ölförmig. Dagegen ist ebenfalls krystallisirt der auf die besprochene Weise erhaltene

Methylimidoäther der Chlorbenzoldiazocarbonsäure,  
 $\text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CNH}(\text{OCH}_3)$ ,

er bildet gelbbraune Nadeln vom Schmp.  $69^\circ$ .

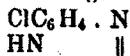
Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ClN}_3\text{O}$ .

Procente: N 21.29.

Gef. » » 21.28.

Da die Ueberführung der Diazocyanide in die Imidoäther sehr leicht, glatt und schon unter  $0^\circ$  vor sich geht, so wäre es hier noch

am ersten möglich gewesen, dass die labilen Syndiazocyanide im Kältemisch unter Einhaltung aller Vorsichtsmaassregeln ihre Configuration erhalten, also die den besprochenen Antiäthern stereoisomeren Syndiazimidäther liefern könnten. Dies ist jedoch nicht der Fall; stets wurden die schon bekannten Verbindungen erhalten. Es scheint danach, als ob für die Einschiebung verschiedener Radicale in die Synstellung, wie dies z. B. bei einem Körper von der Form



$\text{CH}_3\text{O}$  geschehen müsste, nicht Raum genug vorhanden wäre, und dass deshalb entweder gleichzeitig oder vorher die Antifiguration hergestellt wird.

Eigenthümlich ist die Reaction zwischen Antinitrodiazobenzolcyanid und freiem  $\beta$ -Naphthol, also bei Ausschluss des farbstoff erzeugenden Alkalis. Es entstehen hierbei weder Imidoäther, noch Substanzen, welche indirect in Farbstoffe übergeführt werden können, sondern zwei Körper, von denen der eine als ein eigenthümliches Reductionsproduct des Nitrodiazocyanids, und der andere als ein stickstoffhaltiges Oxydationsproduct des  $\beta$ -Naphthols erscheint. Diese Reaction ist auch speciell auf die beiden genannten Körper beschränkt; denn sie tritt weder bei Ersatz des Naphthols durch Phenol noch des Nitrodiazocyanids durch Chlordiazocyanid analog auf.

Lässt man gleichmolekulare Mengen der beiden Substanzen in alkoholischer Lösung einige Stunden stehen, so scheidet sich ein Gemisch von gelbbraunen und bronceartig grünschillernden Nadeln ab. Erstere lassen sich durch ihre Leichtlöslichkeit in siedendem Alkohol leicht von den letzteren isoliren, die darin kaum löslich sind. Diese gelbbraune Substanz bräunt sich gegen  $180^\circ$  und schmilzt bei  $210^\circ$  unter Zersetzung. Beim raschen Erhitzen verpufft sie, ist aber in Lösung ziemlich indifferent. Die Analyse führte auf die Formel  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2$  (d. i. Nitrodiazolbenzolcyanid + 1 At. H.)

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2$ .

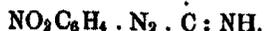
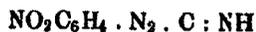
Procente: C 47.46, H 3.00, N 31.64.

Gef. » » 47.40, » 2.70, » 31.70.

Diese Formel ist, wie zu erwarten, zufolge der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Alkohol-Lösung zu verdoppeln:

Mol.-Gew. ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_4 = 354$ . Gef. = 350.

Möglicherweise besitzt die Substanz die Structurformel:



Der in Alkohol kaum lösliche grün schillernde Körper wurde durch Umkrystallisiren aus Chloroform, womit er eine rothviolet

fluorescirende Lösung bildet, gereinigt; er schmilzt alsdann bei 180° unter Zersetzung. Die Analysen führten zur Formel  $C_{10}H_7NO_3$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_7NO_3$ .

Procente: C 69.37, H 4.05, N 8.10.  
Gef. » » 68.74, 68.88, » 3.73, 3.80, » 8.32, 8.30.

Das Molekulargewicht ergab sich nach der Siedemethode: 203; die obige Formel erfordert 173.

Die Formel  $C_{10}H_7NO_3$  lässt sich am einfachsten deuten als ( $C_{10}H_7OH + NO$ ), also als die eines Nitrosonaphtols oder Naphtochinonmonoxims. Ob hier ein solches wirklich vorliegt, muss dahingestellt bleiben. Das Verhalten gegen Zinkstaub und Eisessig erinnert wenigstens an das dieser Substanzen: es wird eine farblose Lösung erhalten, die sich aber, sobald sie der Berührung mit dem Reduktionsmittel entzogen ist, schnell intensiv blau färbt und nach dem Entzinnen einen blauen Farbstoff hinterlässt, der in Wasser kaum, aber in Eisessig leicht löslich ist. Die Versuche, die ursprüngliche Substanz in ein bekanntes Naphtalinderivat überzuführen, waren bisher erfolglos.

Diazoguanidine entstehen als Anlagerungsproducte von Ammoniak und Aminen an die Diazoeyanide. Ammoniak selbst liefert in alkoholischer Lösung neben Imidoäther ein hochschmelzendes, wenig gut charakterisirtes Product. Auch der Anilinkörper ist schwierig zu reinigen.

Am bequemsten zu handhaben ist das Paratoluidinderivat.

#### Chlordiazobenzol-Tolylguanidin,



Gleichmolekulare Mengen von Chlordiazobenzolcyanid und Paratoluidin werden in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt; nach einiger Zeit wird mit Wasser gefällt und der anfangs meist ölige Niederschlag aus heissem Methylalkohol in licht rothbraunen, stark lichtbrechenden Krystallen vom Schmelzp. 167° erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}ClN_4$ .

Procente: C 61.69, H 4.77, N 20.56, Cl 12.99.  
Gef. » » 61.54, » 5.05, » 20.50, » 13.40.

Das Diazoguanidin löst sich leicht in Aether und Alkohol, schwer in Ligroin, und bildet mit Mineralsäuren ebenfalls farbige Salze, die indess ziemlich leicht hydrolytisch gespalten werden. Man erhält sie am besten durch Versetzen einer methylalkoholischen (nicht äthylalkoholischen) Lösung der Base mit der betr. Säure, wobei sie als dicker Brei ausfallen; das salzsaure Salz entsteht auch durch Lösen des Diazoguanidins in heisser concentrirter Salzsäure, aus welcher es alsdann beim Erkalten auskrystallisirt.

Da es leicht Salzsäure verliert, ergab eine Chlorbestimmung statt der zu 22.92 pCt. berechneten Menge Chlor nur 21.62 pCt.

Imidchloride der Diazocarbonsäuren entstehen als Producte der Anlagerung von trockner Salzsäure an die Diazocyanide in absolut ätherischer Lösung. Das Nitroderivat fällt hierbei als dicker, brauner Niederschlag, der in der Luft rasch unter Abspaltung von Salzsäure verharzt und selbst beim raschen Trocknen im Exsiccator zufolge wiederholter Salzsäure-Bestimmungen stets ziemlich weitgehend zersetzt war.

Reductionsproducte der Diazocyanide und ihrer Derivate. Wie schon erwähnt, lassen sich die Diazocyanide durch Zinkstaub und Eisessig, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium u. dergl. nicht in ihre einfachsten Hydrazoderivate, d. i. in Cyanhydrazine überführen, weil stets die Cyangruppe gleichzeitig verändert wird. Die aus Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung gebildeten Producte sind überhaupt nur schwierig in grösserer Menge zu isoliren. Glatte gelingt die Reduction, wenn die Cyangruppe bereits vorher durch Bildung der Additionsproducte vom Typus der Diazocarbonsäuren umgewandelt worden ist.

So entstehen glatt Hydrazinderivate aus den Diazosäureamiden und den Blausäureadditionsproducten. Erstere gehören natürlich zur Gruppe der Semicarbazide.

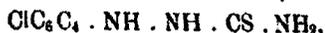
Chlorbenzolhydrazocarbamid oder Chlorphenylsemicarbazid,  $\text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , entsteht durch Reduction des Chlorbenzoldiazocarbamids in alkoholischer Lösung, wenn man mit Schwefelammonium versetzt und noch einige Zeit Schwefelwasserstoff einleitet. Durch Verdampfen der Lösung unter Zusatz von etwas Thierkohle erhält man weisse Kryställchen, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol vom beigemengten Schwefel getrennt, bei  $232^\circ$  schmelzen und ammoniakalische Silberlösung reduciren. Durch Oxydation ihrer alkoholischer Lösung mit Kaliumpermanganat, nicht aber mit Quecksilberoxyd, werden sie wieder in das ursprüngliche Diazocarbamid verwandelt, welches durch Wasser aus dem Filtrat vom Braunstein gefällt wird.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_8\text{ClN}_3\text{O}$ .

Procente: C 45.70, H 4.26, N 23.19.

Gef. » » 45.31, » 4.67, » 23.51.

Chlorbenzolhydrazothiocabamid (Thiosemicarbazid),



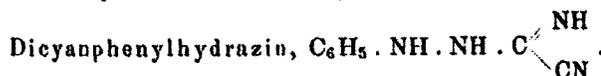
entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung von Syn- oder Antichlordiazocyanid und wird wie das oben erwähnte Semicarbazid in weissen Nadeln vom Schmelzp.  $198^\circ$  erhalten. Es ist also gleichzeitig die Diazogruppe in Hydrazo und die Cyangruppe in  $\text{CSNH}_2$  verwandelt worden.

Analyse: Ber. für  $C_7H_5ClN_3S$ .

Procente: C 41.72, H 3.97, Cl 17.58, S 15.88.

Gef. » » 42.05, » 4.29, » 17.68, » 15.70.

Imidocyanid der Benzolhydrazocarbonsäure:



Wird das Imidocyanid der Benzoldiazocarbonsäure (Diazobenzolcyanid-Cyanwasserstoff) mit Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung reducirt, das gelöste Zink durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und unter Zusatz von Thierkohle abgedampft, so erhält man das von E. Fischer entdeckte Dicyanphenylhydrazin vom Schmp. 165° mit allen vom Entdecker angegebenen Eigenschaften. Nur krystallisirte es nicht in Form von Blättchen, sondern von Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_8H_5N_4$ .

Procente: C 60.0, H 5.0, N 35.0.

Gef. » » 59.7, » 5.2, » 34.7.

#### 426. Carl Hell: Ueber Eugenolderivate.

(Eingegangen am 13. August.)

Schon im Jahre 1885 hatten Chasanowitz und ich<sup>1)</sup> durch Einwirkung von 3 Mol. Brom auf Eugenol eine feste krystallisirte Verbindung erhalten, welche sich als Dibromeugenoldibromid,  $C_6HBr_2(OH)(OCH_3)C_3H_5Br_2$  erwies und aus welchem durch Zinkstaub das ebenfalls leicht krystallisirende Dibromeugenol,  $C_6HBr_2(OH)(OCH_3)C_3H_5$  erhalten werden konnte. v. Boyen<sup>2)</sup>, welcher darauf im hiesigen Laboratorium die erhaltenen Producte eingehender untersuchte, fand, dass so lange die beiden Bromatome in der Seitenkette zugegen sind, es unmöglich ist, den Hydroxylwasserstoff durch Metalle zu ersetzen, sondern dass bei der Einwirkung von Alkalien oder Ammoniak unter Abspaltung von Bromwasserstoff wenig einladende gelblich bis braungefärbte indifferente Condensationsproducte entstehen, deren Reinigung und Trennung nicht gelang, und zu ganz ähnlichen Resultaten gelangte auch H. Gussmann<sup>3)</sup>, welcher die v. Boyen'schen Versuche in meinem Laboratorium wiederholte. Nimmt man dagegen die beiden Bromatome der Seitenkette durch Zinkstaub hinweg, so tritt wieder der Phenolcharakter des Eugenols deutlich hervor, und es macht dann keine

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 823.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1393.

<sup>3)</sup> Inaug.-Diss., Erlangen 1893.

Schwierigkeiten mehr, Salze, Aether und sonstige Derivate darzustellen. Durch Anlagerung von Brom an den Methyläther des Dibrom Eugenols gelang es auch, das Dibromid desselben,  $C_6HBr_2(OCH_3)_2C_3H_5Br_2$ , welches aus dem Dibrom Eugenoldibromid wegen des oben erwähnten Verhalten gegen Alkalien nicht darzustellen ist, zu erhalten.

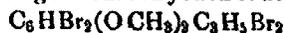
Der Dibrom Eugenolmethyläther, den schon v. Boyen als einen schwierig krystallisirbaren, schon bei Handwärme schmelzenden Körper beschrieb, bildet sich leicht, wenn man das Dibrom Eugenol in überschüssiger, wässriger Natronlauge löst und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler mit überschüssigem Jodmethyl mehrere Stunden erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Ueberschusses von Jodmethyl wird der abgeschiedene zu Boden sinkende Methyläther getrennt, mit Wasser gewaschen und in die Kälte gestellt. Nach mehrtündigem Stehen erstarrte das hellgelbe, klare Oel zu einem krystallinischen Kuchen, der durch Pressen zwischen kalten Papierlagen von öligen Beimengungen getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden konnte. Er bildet so fast weisse, spiessige Krystallblätter, welche schon bei  $29.5^\circ$  schmelzen und in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol leicht löslich sind:

Analyse: Ber. Proc.: Br 47.61, C 39.28, H 3.57.

Gef. » » 47.44, » 39.11, » 3.77.

Lässt man zu einer Lösung von 30 g Dibrom Eugenolmethyläther in ca. 50 g absolutem Aether langsam und unter guter Abkühlung 5 cem Brom hinzutropfen, und lässt dann den Aether am zweckmässigsten unter Mitwirkung einer Wasserstrahlpumpen rasch verdunsten, so hinterbleibt ein weisser krystallinischer Rückstand, der schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $65^\circ$  erhalten werden kann, und aus reinem

Dibrom Eugenolmethylätherdibromid,



besteht, wie die folgenden analytischen Resultate ergeben:

Analyse: Ber. Proc.: Br 64.52, C 26.64, H 2.42.

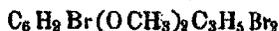
Gef. » » 64.35, » 26.57, » 2.60.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Petroläther.

Es ist wesentlich bei der Darstellung des Dibromids von reinem krystallisirtem Dibrom Eugenolmethyläther auszugehen. Wendet man das bei der Darstellung des Methyläthers zunächst entstehende rohe Oel an, so erhält man beim Bromiren eine zähe Masse, die erst nach und nach erstarrt und aus der erst nach 10—12 maligem Umkrystallisiren aus Alkohol reine Krystalle des Dibromids erhalten werden konnten.

Während bei der Einwirkung des Broms auf Eugenol immer als Hauptproduct das Dibromeugenoldibromid resultirt, und es nicht möglich war, bei geringer bemessenem Bromzusatz ein Monobromeugenoldibromid oder gar das unsubstituirte Eugenoldibromid zu erhalten, lässt sich, wenn man von dem Methyläther des Eugenols ausgeht, wie dies auch schon Wassermann<sup>1)</sup> bei dem Aethyläther des Eugenols constatirte, ohne Schwierigkeit das

Monobromeugenolmethylätherdibromid,



erhalten.

Zur Darstellung dieses Körpers werden 50 g Methyleugenol in 100 g absolutem Aether gelöst und unter Abkühlung mit Eis 2 Mol. Brom (auf 50 g Methyleugenol ca. 30 ccm Brom) langsam eingetröpfelt. Nachdem die ganze Menge des Broms eingetragen ist, während dessen sich nach einiger Zeit die Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar macht, wird die rothe rauchende Flüssigkeit in eine Schale ausgegossen und zum Verdunsten des Aethers hingestellt, oder man verbindet noch zweckmässiger das Kölbchen, in dem die Reaction ausgeführt wurde, mit der Wasserstrahlpumpe und bringt durch Evacuiren den Aether zu raschem Verdunsten bei niederer Temperatur.

Nicht rathsam ist es dagegen, das Verdunsten auf dem Wasserbade vorzunehmen, da hierbei eine zähe Masse hinterbleibt, die nicht oder nur ungemein schwer krystallisirt, offenbar weil durch die Erwärmung weitergehende Umsetzungen stattfinden. Nimmt man jedoch das Verdunsten bei möglichst niederer Temperatur vor und vermeidet man durch sehr langsames Zutropfen des Broms in die gutgekühlte Aetherlösung eine stärkere Erwärmung, so bleibt eine gelbe Krystallmasse zurück, welche nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol in Form glänzender weisser Nadeln vom Schmelzpunkt 77° erhalten werden kann, und nach den Resultaten der Analyse:

Analyse: Ber. Procente: Br 57.55, C 31.65, H 3.11.  
Gef. » » 57.31, » 31.27, » 3.25.

aus dem Dibromid des Monobromeugenolmethyläthers besteht.

Durch Behandeln desselben mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung lässt es sich leicht unter Wegnahme von 2 Bromatomen in den Monobromeugenolmethyläther,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}(\text{OCH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_5$ , überführen, ein farbloses aromatisch riechendes Oel, das unter 40 mm Druck gegen 185° unzersetzt destillirt, aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Analyse: Ber. Procente: Br 31.12, C 51.36, H 5.05.  
Gef. » » 30.94, » 50.98, » 5.20.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 179, 384..

Versuche das Methyleugenol durch Anwendung einer grösseren Brommenge aber unter sonst gleichen Darstellungsbedingungen in das Dibrommethyleugenoldibromid zu verwandeln, ergaben ein negatives Resultat. In dem nach dem Verdunsten des Aethers, Bromwasserstoffs und Broms zurückbleibenden Product, konnte nach dem Waschen und Umkrystallisiren aus Alkohol immer nur das Monobrommethyleugenoldibromid abgeschieden werden.

Während somit aus dem freien Eugenol bei vorsichtigem Zutropfen von Brom auch bei unzureichendem Bromzusatz fast ausschliesslich das Dibromeugenoldibromid entsteht, ist aus dem Methyläther des Eugenols auch bei überschüssigem Brom nur das Dibromid eines Monobromsubstitutionsproductes zu erhalten, eine Bestätigung des bekannten Einflusses, den eine vorhandene freie Hydroxylgruppe auf die Substitution der Wasserstoffatome im Benzolkern ausübt.

In Gemeinschaft mit E. Anwandter<sup>1)</sup> versuchte ich noch in dem Dibromeugenoldibromid das letzte Wasserstoffatom im aromatischen Kern gleichfalls durch Brom zu ersetzen. Erhitzt man Dibromeugenoldibromid mit 1 Mol. Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so giebt sich nach 4stündiger Einwirkung ein starker Druck und Entweichen von Bromwasserstoff zu erkennen. Der Röhreninhalt bildet dann einen festen amorphen durch beigemengtes Brom röthlich gefärbten Körper, der sich leicht in heissem Alkohol, noch leichter in Eisessig und Aether, sowie in Chloroform, dagegen kaum in Petroläther löst, und den im krystallisirten Zustande zu erhalten uns bis jetzt nicht möglich gewesen ist.

Zwei Brombestimmungen ergaben 70.66 und 70.67 pCt. Br statt 71.30 pCt. Br.

Durch Reduction mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung, die unter lebhafter Wärmeentwicklung und Aufkochen des Lösungsmittels von statten geht und wobei die ursprüngliche gelbe Lösung ein fast tintenartiges Aussehen annimmt, wird ein dunkelbraunes schmieriges Product erhalten, das sich in Alkalien löst, und durch Säuren wieder unverändert gefällt wird; auch in Alkohol, Aether und Eisessig löst es sich leicht, scheidet sich jedoch beim Verdunsten wieder schmierig ab. Wird es in viel siedendem Alkohol gelöst und dann soviel Wasser hinzugefügt, dass sich die Lösung gerade zu trüben beginnt, dann wieder erhitzt und stehen gelassen, so erhält man vereinzelte lange weisse Nadeln. Am besten führt noch die Behandlung mit siedendem Petroläther zum Ziel. Die siedend heisse Lösung scheidet zunächst beim Erkalten ein braungefärbtes Oel aus, während aus der abgossenen nun viel heller gefärbten Flüssigkeit beim Verdunsten

<sup>1)</sup> Inauguraldissertation, Erlangen 1887.

ein Oel, untermengt mit Krystallen sich abschied, die bei  $74^{\circ}$  schmolzen, beim Umkrystallisiren aber leicht wieder öligen Charakter annahmen. Ob hier zwei verschiedene Modificationen oder nur Ueberschmelzungserscheinungen vorliegen, konnte bei der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge nicht entschieden werden. Zu einer Analyse der Krystalle reichte das Material nicht aus, mit der öligen Modification wurde dagegen eine Brombestimmung ausgeführt; sie ergab:

56.0 statt 59.8 pCt. Brom.

Bessere Resultate erhielten wir bei der Darstellung eines Acetylproducte. Wird das feste Tribromengenoldibromid am Rückflusskühler mit überschüssigem Acetylchlorid erhitzt, so löst es sich unter lebhafter Salzsäureentwicklung auf. Das Reactionsproduct in Wasser gegossen schied sich ölig ab, erstarrte jedoch beim Reiben mit einem Glasstabe zu einer festen Masse, die aus Aether in schneeweißen Krystallen, kurze Nadeln oder Blättchen, aus Chloroform in warzenförmigen Aggregaten erhalten werden kann, und die den Schmelzpunkt  $137^{\circ}$  besitzen.

Auch die Analyse lieferte zufriedenstellende Resultate:

Ber. Procento: Br 66.3, C 23.9, H 1.8.

Gef. » » 65.7, » 24.5, » 1.8.

Die Acetylverbindung des Tribromengenols,  $C_8Br_3 \cdot (OCH_3) \cdot (OC_2H_5O) \cdot C_3H_5$ , lässt sich ebenfalls krystallisirt erhalten, doch tritt auch hier wieder die Erscheinung auf, dass beim Umkrystallisiren aus Petroläther immer wieder ölige Producte erhalten werden.

Weniger gute Erfahrungen machten wir bei der Darstellung der Benzoylverbindungen. Benzoylchlorid wirkt zwar, wenn auch etwas träger, gleichfalls auf das Tribromengenol wie auf dessen Dibromid ein, aber die gebildeten Benzoylderivate konnten nicht krystallisirt erhalten werden.

Auch die Bromderivate des Aethyleugenols wurden von Anwandter in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Dieselben lassen sich in ganz analoger Weise wie die Methyl-derivate erhalten.

Das Dibromäthyleugenol,  $CHBr_2(OCH_3)(OC_2H_5)C_3H_5$ , stellt ein hellgelbes durchsichtiges in Aether und Alkohol leicht lösliches Oel dar, das bei längerem Stehen in der Winterkälte erstarrt, und weisse, schon bei  $20^{\circ}$  schmelzende Krystalle bildet. Es verbindet sich leicht mit zwei Atomen Brom zu einem syrupförmigen, trotz aller Mühe nicht krystallisirt zu erhaltenden Additionsproduct. Durch Einwirkung von essigsaurem Kali auf die alkoholische Lösung der Dibromide der gebromten Methyl- und Aethyläther des Eugenols gelang es, ein Bromatom durch den Essigsäurerest zu ersetzen, und ölige nicht krystallisirende Producte zu erhalten.

Das aus dem Dibrommethyleugenoldibromid erhaltene Acetat,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}_2(\text{OCH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}(\text{OCOCH}_3)$  gab bei zwei Brombestimmungen 50.74 und 50.76 pCt. statt 50.92 pCt. Br. Wird dieses Acetat mit Chromsäure in Eisessig oxydirt, so findet eine energische Einwirkung statt, wobei neben einer geringen Menge einer beim Behandeln des Reactionsproductes mit Sodalösung in Lösung gehenden Säure, als Hauptproduct ein fester gelblichweisser, durch Umkrystallisiren aus Aether in verfilzten weissen Nadeln zu erhaltender Körper vom Schmelzpunkt  $122^\circ$  sich bildet, in welchem wir anfänglich eine krystallisirte Modification des öligen Acetats, mit dem er in der empirischen Zusammensetzung nahe übereinstimmt, vermutheten, der aber, wie es weitere Untersuchungen von H. Gussmann, auf die wir noch an anderer Stelle zurückkommen werden, ergaben, aus dem Aldehyd der Dibromdimethylprotocatechusäure (Dibromveratramaldehyd) besteht. Analyse:

Es verlangen die Formeln

	$\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}_2(\text{OCH}_3)_2\text{CHO}$	$\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}_2(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{Br}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})$	
Br	50.8	49.4	50.5 pCt.
C	33.3	33.3	32.9 "
H	2.8	2.5	3.2 "

Von besonderem Interesse waren auch die schon von v. Boyen unternommenen, ausführlicher von Anwandter und namentlich von Gussmann ausgeführten Oxydationen der gebromten Aether des Eugenols mit Chamäleon in alkalischer Lösung, wobei gebromte Veratramsäuren bezw. gebromte Aethylmethylprotocatechusäuren erhalten wurden. Anwandter untersuchte die Dibromdimethylätherprotocatechusäure,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}_2(\text{OCH}_3)_2\text{COOH}$ , Blätter oder Schuppen (aus Chloroform) vom Schmelzpunkt  $181^\circ$  und eine Reihe ihrer Salze Ag-, Cu-, Zn-, Ba-, Ca-Salz, sowie die Dibrommethyläthylätherprotocatechusäure,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}_2(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{COOH}$  eine ähnlich aussehende Verbindung, nur vom etwas niedrigeren Schmelzpunkt  $171-172^\circ$  und ihre Salze näher.

H. Gussmann stellte noch weitere Derivate dieser Säuren her und dehnte seine Untersuchungen auch noch auf die Monobromdimethylätherprotocatechusäure (Monobromveratramsäure),  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}(\text{OCH}_3)_2\text{COOH}$  und deren wichtigste Derivate aus. Auf diese Untersuchungen werde ich in nächster Zeit zurückkommen.

Stuttgart, August 1895.

Technische Hochschule, Laboratorium für allgem. Chemie.

426. Carl Hell und B. Portmann: Ueber Derivate des Isoeugenols.

(Eingegangen am 13. August.)

Die in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Resultate über Bromderivate des Eugenols einerseits, als auch das an anderer Stelle<sup>1)</sup> schon besprochene Verhalten des Anethols gegen Brom und die daraus erhaltenen Derivate, zu denen inzwischen noch weitere interessante Verbindungen hinzuge treten sind, andererseits, liessen es in hohem Grade wünschenswerth erscheinen, analoge Versuche mit dem Isoeugenol anzustellen.

Zur Darstellung des Isoeugenols wurde die Vorschrift von Tiemann<sup>2)</sup> befolgt. 12.5 Th. Kalihydrat wurden in 18 Th. Amylalkohol gelöst, das ungelöste Kaliumcarbonat entfernt und nun die Lösung mit 5 Th. Eugenol während 25 Stunden im Oelbad auf 130—140° erhitzt. Hierauf wurde der Amylalkohol durch Wasserdampf abgetrieben und nach Abscheidung mit verdünnter Säure das Isoeugenol ebenfalls im Wasserdampfstrom destillirt, was ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt, da das Oel sich nur schwierig mit Wasser überreiben lässt. Das übergegangene Oel hatte den Siedep. 261—262°.

Bei der Bromirung des Isoeugenols wurde zuerst die Vorschrift, wie sie Hell und Chasano witz<sup>3)</sup> für das Eugenol angeben, innegehalten. Es zeigte sich hierbei, dass in noch höherem Grade als bei dem Eugenol jede Erwärmung während und nach der Bromirung vermieden werden muss und dass gleichfalls jede Spur von Feuchtigkeit auszuschliessen ist, wenn das Product krystallinisch erstarren soll.

10 g Isoeugenol wurden in ebenso viel absolutem Aether gelöst und tropfenweise unter starker Kühlung durch Wasser 10 ccm Brom eingetragen. Das Kölbchen, in welchem die Bromirung vorgenommen wurde, wurde mittels der Wasserstrahlpumpe evacuirt, die nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene halb feste Masse abgesaugt und mit Eisessig nachgewaschen, wodurch ein ziemlich weisses Product erhalten wurde.

Oder man kann auch den Inhalt des Kölbchen, nachdem das Brom eingetragen ist, mit Petroläther versetzen, wobei sich zwei Schichten bilden, von denen die untere nach längerem Schütteln zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Da bei allen diesen Bromirungen die erhaltenen Producte stets von überschüssigem Brom stark verunreinigt waren, wurde die Brommenge vermindert und nur 2 Mol. Brom, die zur Bildung eines Monobromdibromids ausreichen, in Anwendung gebracht. Hierbei

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. (II) 51, 422.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2871.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 18, 123.

zeigte sich, dass das nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene Product noch leichter erstarrte und viel reiner und fester war, als das mit 3 Mol. Brom erhaltene.

Beide Producte schmolzen, aus wenig Eisessig umkrystallisirt, bei derselben Temperatur 138—139° und gaben auch bei der Analyse denselben Bromgehalt:

Product mit 3 Mol. Brom (vermeintliches Dibromdibromid)	Product mit 2 Mol. Brom (Monobromdibromid)
59.7 und 59.4 pCt. Br	59.65 pCt. Br

Die Verbindung  $C_8H_7Br(OCH_3)OHC_3H_5Br_2$  verlangt 59.85 pCt. Brom.

Es ist dieser Unterschied im Verhalten des Eugenols und Isoeugenols gegen Brom sehr bemerkenswerth. Während aus dem Eugenol auch bei ungenügendem Bromzusatz immer nur das Dibrom-eugenoldibromid erhalten werden konnte, lässt sich das Isoeugenol auch, wenn überschüssiges Brom vorhanden ist, unter gleichen Bedingungen bei niedriger Temperatur nicht weiter als bis zu einem Monobromisoeugenoldibromid bromiren. Es zeigt dieses Verhalten, dass nicht blos die freie Hydroxylgruppe, sondern auch die Constitution der Allylgruppe bezw. die mehr oder weniger grosse Nähe, welche die Bromatome bei ihrer Anlagerung an die Seitenkette durch deren verschiedene Constitution in Bezug auf den aromatischen Kern erfahren, ebenfalls von Einfluss auf den Substitutionsvorgang im Kern selber ist.

Bei dem Isoeugenol ist es sogar möglich, durch Anwendung von nur 1 Mol. Brom und möglichst vorsichtigen Zusatz desselben die Bromwasserstoffentwicklung ganz zu vermeiden, und ein festes, krystallisirtes, reines Dibromadditionsproduct zu erhalten, das sich jedoch sehr veränderlich erwies, und an der Luft alle möglichen violetten bis dunkelblauen Färbungen annahm. Aus diesem Grunde ist es auch schwer zu krystallisiren. Aus Alkohol und Aether schied es sich meistens als Oel ab, aus Petroläther konnte es in weissen Krystallen erhalten werden, die sich aber auch wieder nach ganz kurzer Zeit violett färbten. Eine vorläufige Schmelzpunktsbestimmung ergab 86—87°.

Bei weitem weniger veränderliche Producte konnten aus dem Aethyl- und Methyläther des Isoeugenols erhalten werden, weshalb wir zunächst unsere Untersuchungen in dieser Richtung beschränkten. Wir behalten uns jedoch vor, auf die Derivate des freien Isoeugenols bei gelegener Zeit zurückzukommen.

Zur Darstellung des Isoeugenolmethyläthers wurde nach der Vorschrift von Eykman<sup>1)</sup> verfahren. Die Umwandlung des

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 860.

Methyleugenols in Methylisoeugenol geht nach der Angabe von Eykman glatt von statten, was von uns bestätigt werden konnte. 100 g Methyleugenol, 350 g Alkohol und 240 g Kalihydrat wurden 24 Stunden im Wasserbad erhitzt, der Alkohol nach Zusatz von Wasser abdestillirt, und dadurch der Aether völlig abgeschieden. Bildet ein farbloses Oel, das bei 263° siedet.

Beim Zusammenbringen mit Brom entsteht das schon von Ciamician und Silber<sup>1)</sup> dargestellte, aber nicht weiter untersuchte

Isomethyleugenoldibromid,  $C_6H_3(OCH_3)_2C_3H_5Br_2$ .

Die beiden Forscher schreiben dabei Anwendung einer starken Kältemischung und 6fache Verdünnung mit Eiteläther und Entfärbung mit schwefliger Säure vor. Wir haben die Darstellung wesentlich vereinfacht, indem wir uns an das bei der Darstellung des Isoeugenoldibromids benutzte Verfahren hielten. Als Kühlmittel genügt kaltes Wasser. 5 g Methylisoeugenol wurden in 5 g Aether gelöst und tropfenweise Brom eingetragen. Schon gegen Ende der Bromirung scheidet sich das Bromid schön weiss ab. Es ist leicht löslich in Alkohol, Petroläther, Aether und Eisessig. Sein Schmelzpunkt liegt, wie Ciamician und Silber angeben, bei 101°.

Bromgehalt: Gef. 47.25, ber. 47.33 pCt.

Noch leichter und reiner wegen des festen leicht krystallisirbaren Charakters lässt sich das Aethylisoeugenol,

$C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)C_3H_5$ ,

in ganz analoger Weise wie der Methyläther erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle konnte es in schön perlmutterglänzenden weissen Blättchen erhalten werden, welche, wie Eykman angiebt, bei 63° schmelzen.

Zur Darstellung des Dibromids wurden 10 g des Aethylisoeugenols in Aether gelöst und tropfenweise die für ein Dibromid berechnete Menge Brom eingetragen. Schon während des Bromirens machte sich eine Abscheidung von weissen Krystallen geltend. Das Dibromid ist leicht löslich in Aether, Petroläther, Alkohol und Eisessig und wurde aus letzterem umkrystallisirt. Schmp. 101—104°.

Bromgehalt: Gef. 45.37 und 45.38, ber. 45.45 pCt.

Bei den Bromiden des Eugenols wurde hervorgehoben, dass die in der Seitenkette angelagerten Bromatome leicht durch Zinkstaub wieder beseitigt werden können. Als versucht wurde, in analoger Weise auch bei dem Monobromisoeugenoldibromid und den Dibromiden der Isoeugenoläther die gleiche Reduction in alkoholischer Lösung mittels Zinkstaub vorzunehmen, zeigte sich, dass hier nicht die geringste

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1167.

Einwirkung sich zu erkennen gab, was wieder als ein höchst charakteristischer Unterschied zwischen Eugenol und Isoeugenol vermerkt zu werden verdient.

In besonders charakteristischer Weise äusserte sich aber das Verhalten der Dibromide des Isoeugenols und seiner Aether gegen die Einwirkung von Natriumäthylalkohol. Wir haben diese Reaction besonders eingehend bei dem Isoeugenoläthylätherdibromid untersucht, und theilen in Nachstehendem unsere hierbei gefundenen Resultate mit.

Wird das Dibromid des Isoeugenoläthyläthers in Alkohol gelöst und einige Zeit mit überschüssigem Natriumäthylat gekocht bis keine Abscheidung von Bromnatrium sich mehr bemerkbar macht, so erhält man nach dem Abdestilliren des Alkohols auf Zusatz von Wasser ein Oel abgeschieden, das sich unter vermindertem Luftdruck ohne Zersetzung destilliren lässt. Unter 16 mm Druck geht es bei 177.5 constant über. Bei der ersten Destillation ist das Destillat ganz farblos, bei wiederholter Rectification färbt sich das Destillat, ohne dass der Siedepunkt sich ändert, gelblich und nimmt einen eigenthümlichen acetalartigen Geruch an. Das spec. Gewicht wurde bei 20°  $d_{20} = 1.039$  bestimmt.

Analyse: Procente: C 70.80 und 71.08.  
 " " H 8.60 " 8.80.

Diese Resultate stimmen am besten mit einer Verbindung von der Zusammensetzung  $C_5H_3(OCH_3)(OC_2H_5).CH : C(OC_2H_5).CH_3$ , welche 71.1 pCt. C und 8.5 pCt. H fordert, überein.

Die Einwirkung des Natriumäthylats auf das Dibromid hätte somit in der Weise stattgefunden, dass eines der Bromatome in Verbindung mit Wasserstoff als Bromwasserstoff abgespalten, das andere dagegen durch Aethoxyl ersetzt worden wäre. Ganz sonderbar verhält sich dieses Oel, wenn es in dünner Schicht der Luft des Laboratoriums ausgesetzt wird, indem es in grosse farblose, durchsichtige tafelförmige Krystalle umgewandelt wird, während es im verschlossenen Gefäss auch in Berührung mit reinem Wasser sich nicht weiter verändert und insbesondere seine flüssige Beschaffenheit beibehält.

Man kann diese Umwandlung rasch in wenigen Minuten herbeiführen, wenn man das Oel mit verdünnten Säuren, Salz- oder Salpetersäure, zusammenbringt. Unter deutlich wahrnehmbarer beträchtlicher Erwärmung geht dann die Umwandlung in die feste Verbindung vor sich.

Das feste Product kann leicht aus Alkohol umkrystallisirt und so ganz rein erhalten werden. Es schmilzt zwischen 56 und 57°.

Analyse: Procente: C 69.01 und 69.22.  
 " " H 7.48 " 7.75.

Diese Resultate stimmen am besten auf eine Verbindung  $C_5H_3(OCH_3)(OC_2H_5)CH : C(OH).CH_3$ , welche 69.23 pCt. C und 7.69 pCt. H verlangt.

Die Umwandlung des Oels in das feste Product würde somit in einer Abspaltung von Alkohol und Eintritt von Wasser bestehen, und in der That gelingt es leicht, die Abspaltung des Alkohols experimentell nachzuweisen. Bringt man einige Gramme des Oels in einem verschlossenen Gefäss mit verdünnter Salzsäure zusammen, und destillirt die von dem fest gewordenen Product abgegangene Flüssigkeit theilweise ab, so lässt sich in dem ersten Destillat der Alkohol durch kohlen-saures Kali in Substanz als Oelschicht abscheiden und durch den Geruch, sowie durch die Aldehyd, Jodoform- und Essig-esterreaction als solcher aufs Unzweideutigste constataren.

In der ganz gleichen Weise verlief die Einwirkung des Alkoholats auf das Methylisoeugenoldibromid. Beim Versetzen der beiden Substanzen machte sich unter stürmischer Reaction und Erwärmung eine Abscheidung von Bromnatrium bemerkbar. Das nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Wasser ausgeschiedene Oel siedet unter 15 mm Druck bei 192—193°. Bei gewöhnlichem Luftdruck lässt es sich nicht ohne erhebliche Verluste destilliren. Ein grosser Theil ging bei 285 bis 290° über. Bei der Analyse ergab sich ein geringer Bromgehalt, der jedenfalls davon herrührt, dass demselben ein im Kern bromirtes Derivat beigemischt war.

Das Oel wurde nun ebenfalls mit verdünnten Säuren zusammengebracht, worauf starke Erwärmung eintrat. In ganz kurzer Zeit war die Masse fest. Es bildeten sich grosse, hübsch ausgebildete Krystalle, die oft mehrere Millimeter gross wurden. Der Körper löst sich leicht in Petroläther, Aether, Alkohol und wurde aus letzterem umkrystallisirt. Schmelzpunkt 58—59°. Der Körper zeigte auch jetzt noch geringe Spuren von Brom.

Analyse: Procente: C 68.8 und 69.1.

» » H 8.1 » 7.9.

Die Formel  $C_9H_9(OCH_3)(OC_2H_5)CH : C(OH)CH_3$ , verlangt 68.04 pCt. C und 7.21 pCt. H.

Die Resultate stimmen hier nicht so gut mit der Formel überein wie bei dem Aethylderivat, was jedoch darauf zurückzuführen sein dürfte, dass wie schon Eykman beobachtete bei der Methylierung des Eugenols auch eine theilweise Methylierung im Kern stattfindet.

Ganz ähnliche Resultate wurden auch von A. Hollenberg in meinem Laboratorium bei dem Monobromanetholdibromid und Anetholdibromid erhalten, die bei der Behandlung mit Natriumäthylat ölige, leicht destillirbare Aether lieferten, und die beim Stehen oder Behandeln mit Säuren oder säurehaltigem Alkohol in feste krystallisirbare Körper sich verwandelten. Wir beabsichtigen diese Reaction auch noch bei anderen Allylderivaten des Benzols zu verfolgen und behalten uns namentlich vor, das Studium dieser höchst sonder-

baren hydrolytischen Prozesse — dass die Verseifung eines Aethers durch verdünnte Säuren so vollständig schon in der Kälte stattfindet, ist unseres Wissens bis jetzt noch nirgends nachgewiesen — fortzusetzen.

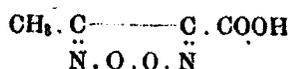
Stuttgart, August 1895.

Techn. Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

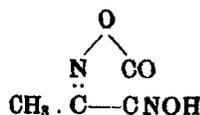
427. Milorad Jovitschitsch: Ueber die Constitution eines Oxydationproductes des Oximidomethylisoxazolons.

(Eingegangen am 15. August.)

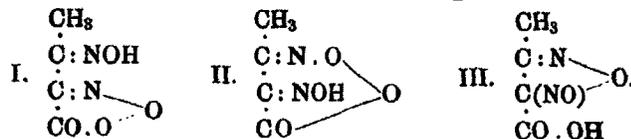
Bei der Behandlung von Oximidomethylisoxazolons,  $C_4H_4N_2O_3$ , mit concentrirter Salpetersäure in der Kälte entsteht, wie ich gezeigt habe<sup>1)</sup>, ein Körper von der Formel  $C_4H_4N_2O_4$ , der mit dem von Angeli<sup>2)</sup> aus Diisonitrosoisofrolyperoxyd durch Kaliumpermanganat, und von mir aus diisonitrosobuttersaurem Silber mittels Salpetersäure erhaltenen Producte isomer ist. Angeli schrieb letzterem auf Grund seiner Untersuchungen die Formel



zu, deren Richtigkeit ich durch die Oxydation von diisonitrosobuttersaurem Silber bestätigen konnte. Diese Formel kann daher für die neue isomere Verbindung nicht in Frage kommen. Von anderen Constitutionsformeln, die man sich durch Eintritt von einem Atom Sauerstoff in das Molekül des Oximidomethylisoxazolons:



denken könnte, wären folgende zu berücksichtigen:



Die erste erscheint von vornherein sehr unwahrscheinlich, da man dabei einige Wanderungen und Umlagerungen einzelner Atome und Gruppen annehmen müsste, und ausserdem die den Oximen zukommende Eigenschaft mit Acetylchlorid Verbindungen einzugehen

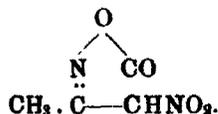
<sup>1)</sup> Dissertation Leipzig 1894.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 593.

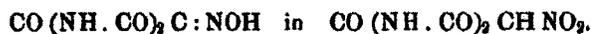
nicht constatirt werden konnte. Aus diesem letzteren Grunde ist auch die zweite weniger wahrscheinlich, wobei noch eine Einschlebung des Sauerstoffatoms in den schon vorhandenen Ring des Oximidomethylisoxazolons anzunehmen wäre. In diesem Falle dürfte man erwarten, dass dieses Oxydationsproduct, analog seiner Muttersubstanz, eine Verbindung mit Benzoylchlorid eingehen sollte, was aber nicht der Fall ist. Bei diesen beiden Formeln wäre auch die durch sehr concentrirte Alkalien in der Kälte stattfindende Abspaltung von Ammoniak nicht zu verstehen. Auch die sehr grosse Beständigkeit des Silbersalzes sowohl beim Trocknen bis 100° wie auch beim längeren Kochen mit Wasser ist nicht den Silbersalzen der Oxime eigen. Endlich lässt sich der aus dieser Verbindung dargestellte Ester verseifen, während, wie bekannt, den alkylirten Oximen die Fähigkeit, beim Behandeln mit Alkalien oder Säuren in ursprüngliche Verbindungen überzugehen, fehlt.

Die dritte Formel ist hinfällig, da die Verbindung keine Nitroso-reaction zeigt und keinen Carbonsäureester giebt. Ein Multiplum der empirischen Zusammensetzung ist durch die Molekulargewichtsbestimmung ausgeschlossen.

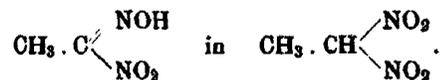
Wenn man aber annimmt, dass im Oximidomethylisoxazolone die Gruppe (NOH) zuerst in H.NO übergehen und diese weiter zu HNO<sub>2</sub> oxydirt werde, dass also der übrige Bau des Moleküls intact bleibt, so ergibt sich als wahrscheinlichste Constitutionsformel die folgende:



Es sind schon analoge Oxydationsvorgänge an der Oximgruppe beobachtet worden. So z. B. wird, wie Conrad und Guthzeit nachgewiesen haben<sup>1)</sup>, die Violursäure (Nitrosobarbitursäure) bei der Oxydation mit Salpetersäure in Dilitarsäure (Nitrobarbitursäure) übergeführt



Ebenso haben Behrend und Tryller<sup>2)</sup> die Aethylnitrosäure durch Behandlung mit Salpetersäure in Dinitroäthan übergeführt.



Die leichte Ersetzbarkeit des an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms in vorliegender Verbindung wäre durch die stark negativen Gruppen CO, NO<sub>2</sub> und (CN) zu erklären und die Beständigkeit des

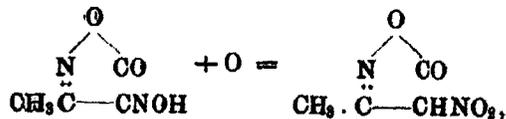
<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 2849.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 283, 243.

Silbersalzes mit derjenigen des Silbersalzes des Malonylharnstoffs zu vergleichen.

Auch ist die Ersetzbarkeit des Wasserstoffatoms gegen die Alkyle nicht ohne Analogon. Conrad und Guthzeit haben dargethan<sup>1)</sup>, dass in der Verbindung, welche aus Malonylharnstoffsilber und Methyljodid entsteht, die Methylgruppen an Kohlenstoff gebunden sind. Denselben Fall haben wir bei den alkylirten Acetessig- und Malonsäureestern.

Der Oxydationsvorgang wäre also der folgende:

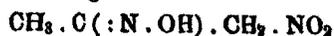


was der glatten und ruhigen Reaction sehr gut entspricht.

Hiermit in Einklang steht das Verhalten gegen Alkali. Mit verdünnten Alkalien in der Hitze bilden sich: Essigsäure, Blausäure (folglich auch Ameisensäure), Ammoniak, Kohlensäure und Salpetersäure. Alle diese Spaltungsproducte, besonders aber die Entstehung von Salpetersäure, sind aus der aufgestellten Formel leicht zu erklären.

Verdünnte Alkalien in der Kälte spalten den Körper in Salze der offenen Säure auf, welche beim Ansäuern gerade so wie die Diisobuttersäuren Salze und andere  $\beta$ -Oximsäuren<sup>2)</sup> nicht in die freie Säure, sondern stets in ihre inneren Anhydride übergehen.

Mit concentrirten Alkalien entsteht in der Kälte unter Abspaltung von Kohlensäure ein Körper von der Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3$ . Auf Grund der oben aufgestellten Formel ist dem neuen Spaltungsproducte wahrscheinlich folgende Constitution



zuzuschreiben, welche durch die Aufspaltung der besprochenen Verbindung in offene Säure:  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{CH}(\text{NO}_2)\text{COOH}$  und Abspaltung von Kohlensäure ihre vollständige Begründung findet, umso mehr, als die Reaction quantitativ verläuft. Demnach wäre der Körper Nitroacetoxim.

Brom in wässriger Lösung spaltet ebenfalls wie Alkalien sehr leicht Kohlensäure ab, indem es gleichzeitig auf das intermediär entstandene Product  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3$  substituierend einwirkt und die Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3$  am allerwahrscheinlichsten von der Constitution

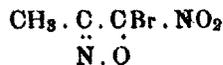


liefert. Für diese Ansicht spricht die bekannte Leichtigkeit, mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 1643.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für phys. Chem., 6. Heft 1893.

welcher Wasserstoffatome, die gleichzeitig mit der Nitrogruppe an Kohlenstoff gebunden sind, gegen Brom ausgetauscht werden können. Die Dibromverbindung, die auch direct aus dem Körper  $C_3H_5N_2O_3$  mit Brom entsteht, giebt dann Bromwasserstoffsäure ab und geht in die Monobromverbindung über, welche — wenn die erste Formel richtig ist — die Constitution



besitzen muss. Diese auf Grund der aufgestellten Formel des Oxydationsproductes des Oximidomethylisoxazolons abgeleiteten Constitutionsformeln der Bromverbindungen scheinen die wahrscheinlichsten zu sein, bedürfen jedoch noch weiterer Bestätigung.

Der stark saure Charakter des hier zu besprechenden Körpers findet seine Erklärung in der Anwesenheit der Nitrogruppe. Er treibt die Kohlensäure mit Leichtigkeit aus Carbonaten aus; die concentrirte Lösung erwärmt sich gelinde beim Neutralisiren mit Alkali. Phenylhydrazin fällt in alkoholischer Lösung die Verbindung sofort als schön krystallisirtes Salz  $C_4H_4N_2O_4 \cdot NH_2NHC_6H_5$  aus. Ebenso entsteht mit Anilin in wässriger Lösung ein in schönen Nadeln krystallisirendes Salz  $C_4H_4N_2O_4 \cdot NH_2C_6H_5$ .

Schliesslich sei noch der süsse Geschmack dieses Körpers selbst wie auch aller seiner Derivate erwähnt, der bei verschiedenen aromatischen Nitrokörpern, wie auch in der Fettreihe ( $CH_3CH_2(NO_2)_2$  schmeckt beissend süss) sich oft kundgiebt. Bei der freien Verbindung ist der süsse Geschmack durch den stark sauren Charakter ein wenig verdeckt; die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze aber sind sehr süss.

Die Reduction der Nitrogruppe gelang nicht, da hierbei das Molekül entweder vollständig oder zum mindesten theilweise zerstört wurde.

Analog dem Oximidomethylisoxazon möchte ich diesen neuen Körper als Nitromethylisoxazon bezeichnen.

#### Experimenteller Theil.

Die Oxydation des Oximidomethylisoxazolons, aus Isonitrosoacetessigester und Hydroxylamin in saurer Lösung dargestellt<sup>1)</sup>, wurde mittels Salpetersäure (spec. Gewicht 1.2) in der Kälte so ausgeführt, wie ich es in meiner Dissertation näher besprochen habe. Hier bemerke ich nur, dass die zur Oxydation nöthige Menge Salpetersäure in sehr geringem Ueberschuss angewandt werden muss, wodurch man eine fast quantitative Ausbeute erzielt. Das Nitromethylisoxazon krystallisirte ich diesmal aus heissem Alkohol und bestimmte zunächst

<sup>1)</sup> Dissertation.

das Molekulargewicht der bei 123° sich zersetzenden ganz reinen Substanz.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode.

Alkohol	Substanz	Erhöhung des Siedepunktes	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
23.70 g	0.1923	0.069°	135	
23.70 »	0.2716	0.106°	129	144
23.70 »	0.2363	0.085°	131	

Aus der wässrigen Lösung des Nitromethylisoxazolons schlägt Silbernitrat ein weisses, unlösliches Silbersalz nieder, welches von kalter concentrirter Salpetersäure sehr wenig aufgenommen wird, und aus siedendem Wasser umkrystallisirt, seidglänzenden Nadeln bildet, die sich nicht im Geringsten schwärzen.

Aus concentrirter wässriger Lösung scheidet sich im Exsiccator ein Natriumsalz ab, welches ich in meiner Dissertation als Nitrosomethylisoxazolonnatrium mit zwei Molekülen Wasser auffasste. Da ich aber diesmal eine Wasserbestimmung gemacht und gefunden habe, dass das bei 100° in einem Porzellantiegel getrocknete Salz nur die Hälfte des für  $C_4H_3NaN_2O_4 + 2H_2O$  berechneten Wassergehaltes abgibt, so erscheint es als Salz der offenen Säure mit einem Molekül Wasser  $C_4H_3NaN_2O_4 + H_2O$ . Das Wasser geht bei 100° leicht fort und es bleibt dann das Gewicht auch nach mehretündigem Erwärmen constant.

Analyse: Ber. für  $C_4H_3NaN_2O_4 + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  8.91.

Gef. » » 8.97.

Das Natriumsalz schmilzt ungefähr bei 75° und behält bis 100° noch immer seine gelbe Farbe bei. Wenn man die Temperatur bis 115° erhöht, so tritt ein zweites Molekül Wasser langsam aus, indem das Salz eine geringe Zersetzung erleidet; es ändert dabei seine Farbe und wird grau-weiss. Bei noch höherer Temperatur zersetzt es sich ganz bedeutend und verpufft schliesslich heftig.

Analyse: Ber. für  $C_4H_3NaN_2O_4 + 2H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  17.82.

Gef. » » 18.50.

Bei der Darstellung des Silbersalzes aus dem Natriumsalz und Silbernitrat (gewöhnlich wurde das Nitromethylisoxazon direct mit Silbernitrat gefällt), beobachtete ich sehr oft neben dem Nitromethylisoxazolonsilber Ausscheidung eines colloidalen Niederschlages, welcher bei Zusatz von mehr Wasser sich leicht auflöste und vielleicht der offenen Säure angehörte. Dies erinnert an die von mir gemachte Beobachtung, dass das Oximidimethylisoxazon mit Silbernitrat versetzt, neben dem wahren Oximidomethylisoxazolonsilber, immer noch in verschiedenen Mengen, je nach der stattgefundenen Aufspaltung, das diisonitrosobuttersaure Silber lieferte.

Das Natriumsalz ist sehr leicht in Wasser löslich, das Kaliumsalz dagegen viel schwerer. In concentrirter Lösung wird das Nitromethylisoxazon sofort durch Kaliumhydrat gefällt. Das Ammonsalz ist seiner Krystallform nach dem Kaliumsalze sehr ähnlich. Es enthält kein Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $C_4H_5(NH_4)N_2O_4$ .

Procente: O 29.81, H 4.32, N 26.08.

Gef. » » 29.72, » 5.02, » 25.91.

Alle diese Salze sind gelblich und schmecken süß. Durch Barium- und Calciumchlorid entstehen keine Niederschläge.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Nitromethylisoxazon unter Kohlensäureentwicklung.

Mit verdünnten Alkalien erhitzt spaltet es sich vollständig. Auf 1 Mol. Substanz nahm ich 5 Mol. Normalkalilauge und kochte am Rückflusskühler so lange, bis die Flüssigkeit ziemlich dunkel gefärbt erschien (etwa  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden). Darauf destillirte ich mit Wasserdampf ab, bis die übergelassenen Theile nicht mehr alkalisch reagierten. Im Destillat wurde nach bekannter Weise Ammoniak nachgewiesen. Der Destillationsrückstand schäumte beim Ansäuern unter Entweichen von Kohlensäure und Salpetersäure auf, deren Vorhandensein mittels Barytwasser und der Jodkalium-Reaction, neben dem deutlichen Geruche der letzteren, sicher festgestellt werden konnte. Nachher wurde destillirt und auf flüchtige Säuren geprüft. Deutlicher Geruch von Blausäure wurde dabei constatirt und dieselbe als Berlinerblau nachgewiesen, die Essigsäure dagegen in ihrem Silbersalz erkannt:

Analyse: Ber. für  $CH_3COOAg$ .

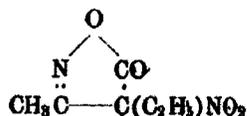
Procente: Ag 64.67.

Gef. » » 64.65.

Die Schwärzung des mit Silbernitrat verseiften, neutralisirten und eingedampften Destillates wies auf die Anwesenheit von Ameisensäure hin; jedoch konnte sie mittels der Quecksilberoxyd-Reaction nicht constatirt werden. Dies ist auf die vorhandene Salpetersäure zurückzuführen.

Diese Spaltungsproducte sprechen entschieden zu Gunsten der aufgestellten Formel.

#### Darstellung des Aethylnitromethylisoxazolons.



Das bei 100° scharf getrocknete Silbersalz des Nitromethylisoxazolons wird in abs. Alkohol suspendirt und mit der berechneten

Menge Aethyljodid etwa 20 Minuten lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach Abtreiben des überschüssigen Alkohols krystallisirt der ölige Rückstand in wunderschönen, langen, seideglänzenden Nadeln, die durch etwas unverändertes Nitromethylisoxazon verunreinigt sind. Durch verdünnte Sodälösung lassen sich die Krystalle, die einen Ester darstellen, vollständig von dem Nitromethylisoxazon trennen, welches als Natriumverbindung in Lösung übergeht. Der Ester, abfiltrirt, und aus abs. Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 68°.

Analyse: Ber. für  $C_4H_3(C_2H_5)_2N_2O_4$ .

Procente: C 41.84, H 4.66, N 16.28.

Gef. » » 41.67, » 5.90, » 17.08, 16.82.

In Wasser ist der Ester fast unlöslich, ebenso in verdünnten Alkalicarbonaten. Mit concentrirten Aetsalkalien stehen gelassen, löst er sich auf, indem nach einiger Zeit die Verseifung stattfindet. Die alkalische Lösung giebt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure bei Zusatz von Silbernitrat ein Silbersalz, welches mit dem des Nitromethylisoxazolons identisch ist.

Analyse: Ber. für  $C_4H_3AgN_2O_4$ .

Procente: Ag 48.01.

Gef. » » 42.29.

Sehr kleine Menge des Esters, der zur Verfügung stand, und die bei der Verseifung womöglich weiter gehende Spaltung des entstandenen Nitromethylisoxazolons sind die Ursache für den ein wenig zu niedrig gefundenen Silbergehalt.

Der Ester schmeckt süß.

#### Nitromethylisoxazonphenylhydrazin,



Wenn man die concentrirte alkoholische Lösung des Nitromethylisoxazolons mit Phenylhydrazin direct versetzt, so entsteht unter Wärmeentwicklung ein Krystallbrei der oben genannten Verbindung. Derselbe ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und wird durch Umkrystallisiren daraus in schönen gelben Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_4H_4N_2O_4 \cdot NH_2NH C_6H_5$ .

Procente: C 47.62, H 4.77, N 22.21.

Gef. » » 47.81, » 5.25, » 22.15.

In kaltem Wasser löst sich das Salz langsam auf. Es schmeckt süß.

#### Nitromethylisoxazonanilin, $C_4H_4N_2O_4 \cdot NH_2C_6H_5$ .

Bei Zusatz der berechneten Menge Anilin zu der in wenig Wasser gelösten Nitroverbindung erstarrt das Ganze alsbald zu einem Brei von sehr schönen Nadeln, welche abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. für  $C_4H_4N_2O_4 \cdot NH_2C_2H_5$ .

Procente: N 17.22.

Gef. » » 17.69.

Das Salz schmeckt süßlich. Es löst sich in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser schwer und ist in Aether fast unlöslich.

Darstellung des Nitracetoxime,  $CH_3C(NO)CH_2NO_2$ .

Das Nitromethylisoxazolon geht durch überschüssige concentrirte Alkalien schon in der Kälte quantitativ unter Kohlensäureabspaltung in eine Verbindung von der obigen Zusammensetzung über.

Dieselbe wird als gelbes Oel gewonnen, wenn man die stark alkalische Flüssigkeit nach 24 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, ausäthert, den Aether verdunstet und den Rückstand schliesslich im Exsiccator über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte trocknet. Auf diese Weise ist die Verbindung analysenrein.

Analyse: Ber. für  $C_3H_5N_2O_3$ .

Procente: C 30.51, H 5.08, N 23.73.

Gef. » » 31.05, » 5.50, » 23.68.

Die Verbindung ist in Wasser und Alkalien leicht löslich. Mit Silbernitrat direct versetzt bildet sie ein Salz, das an der Luft ziemlich unbeständig ist. Mit Salzsäure spaltet sie sehr leicht Hydroxylamin ab, was die Anwesenheit der Gruppe (NOH) bestätigte. Somit scheint sicher zu sein, dass man es hier mit Nitroacetoxim zu thun hat.

Darstellung der Dibrom- und Monobromverbindung,

$C_3H_4Br_2N_2O_3$  und  $C_3H_3BrN_2O_3$ .

In ein Molekül des in Wasser gelösten Nitromethylisoxazolons trägt man allmählich 2 Moleküle Brom direct unter Umschütteln ein. Unter Kohlensäureentwicklung scheidet sich alsbald ein Oel aus, welches kurz nachher erstarrt. Aus 3 g Substanz wurden so 5 g der Dibromverbindung gewonnen, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Die nach Brom riechenden Nadeln schmolzen bei  $86^\circ$ . Aus der Mutterlauge schied sich nach einiger Zeit noch  $\frac{1}{2}$  g aus; somit ist die Ausbeute an dem Körper quantitativ.

Analyse: Ber. für  $C_3H_4Br_2N_2O_3$ .

Procente: C 13.04, H 1.45, Br 57.69, N 10.14.

Gef. » » 12.98, » 1.92, » 57.19, 57.42, » 10.50.

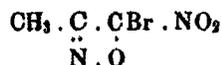
Auf eine alkoholische oder Chloroformlösung des Nitromethylisoxazolons reagirt das Brom nicht; dagegen direct unter Erwärmung auf die Verbindung  $C_3H_5N_2O_3$  und bildet dasselbe Dibromproduct vom Schmp.  $86^\circ$ , wie ich mich auch durch eine Stickstoffbestimmung überzeugt habe.

Analyse: Ber. Procente: N 10.14.

Gef. » » 10.15.

Auf die wässrige Lösung des Körpers  $C_3H_5N_2O_3$  aber scheint Brom anders zu reagiren. Es bildet sich dabei ein blaues Oel, welches vorläufig nicht weiter berücksichtigt wurde.

Die Dibromverbindung ist in Wasser so gut wie unlöslich; dagegen löst sie sich leicht in Aether und Alkohol. Sie riecht immer nach Bromwasserstoff, indem sie die Feuchtigkeit der Luft anzieht. Längere Zeit der Luft ausgesetzt (etwa 3—4 Tage), zerfließt sie vollständig und geht unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure in ein Oel über, das im Vacuum wieder erstarrt und eine Monobromverbindung vom Schmp.  $62^\circ$  darstellt. Wenn die angenommene Constitution der Dibromverbindung richtig ist, so muss dem Monobromproducte folgende



zukommen. Merkwürdig ist es dabei, dass die Bromwasserstoffabspaltung weder durch Alkalien noch mit Wasser (im geschlossenen Rohr erhitzt) erzielt werden konnte. In Alkalien löst das Dibromid sich auffälliger Weise garnicht <sup>1)</sup> und mit Wasser erhitzt zersetzt es sich vollständig. Eine Probe der angefeuchteten und im geschlossenen Rohre aufbewahrten Substanz führte ebenso zu keiner Bromwasserstoffabspaltung.

Ich füge noch hinzu, dass die auf verschiedene Weise vorgenommene Reduction des Nitromethylisoxazolons, wie z. B. mit Natrium in alkoholischer Lösung oder mit Zinn und Salzsäure, mit Ammoniumsulfid, mit Schwefelwasserstoff nicht zu erwünschten Resultaten führte.

Zum Schluss erwähne ich noch die Darstellung einer Benzoylverbindung des Oximidomethylisoxazolons.

Zu dem in Wasser gelösten Oximidomethylisoxazon setzt man allmählich Benzoylchlorid unter fortwährendem Schütteln, so lange noch eine Erwärmung stattfindet, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwindet. Dann setzt man viel Alkali hinzu, um die entstandene Benzoesäure zu entfernen, saugt den Rückstand ab und wäscht mit Aether aus. Die weisse Benzoylverbindung ist so gut wie unlöslich in Wasser und Alkalien.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{18}N_2O_4 = C_6H_5(C_7H_5O)N_2O_3$ .

Procente: N 12.06.

Gef.       »       » 11.69.

Leipzig, I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

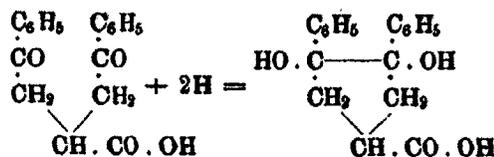
<sup>1)</sup> Uebrigens giebt es solche in Alkalien unlösliche Oximidokörper, wie z. B. Diisonitrosobuttersäureester und einen isomeren Homobromisonitrosoacetessigester, über den ich nächstens Weiteres mittheilen werde.

426. August Pusch: Diphenacylessigsäure und ihre Reduktionsproducte.

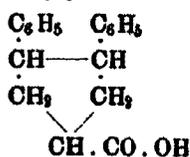
[Mittheilung von Johannes Wislicenus.]

(Eingegangen am 15. August.)

Beider Behandlung von Chloralacetophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot COCl_2$  mit heisser Sodalösung erhielt E. Sattler<sup>1)</sup> im hiesigen Laboratorium nicht die erwartete  $\beta$ -Benzoylacrylsäure,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:OH \cdot CO \cdot OH$ , sondern eine bei  $131-132^\circ$  schmelzende Säure,  $C_{16}H_{16}O_4$ , welche wahrscheinlich mit der von W. Kues und C. Paal<sup>2)</sup> dargestellten Diphenacylessigsäure vom Schmp.  $132-133^\circ$  identisch ist. Hr. Professor J. Wislicenus stellte mir die Aufgabe, beide Säuren mit einander zu vergleichen und zu versuchen, aus ihnen durch nasirenden Wasserstoff unter Pinakonsynthese Derivate des Pentamethens darzustellen



an denen das Auftreten von Stereoisomerie zu erwarten war, und diese alsdann zu (3.4)-Diphenylpentamethan-(1)-carbonsäuren



zu reduciren.

Die Diphenacylessigsäure wurde sowohl nach den Angaben von E. Sattler, wie auch von Kues und Paal dargestellt. Nach letzteren wurde aus Bromacetophenon und Natriummalonsäureester zunächst der prächtig krystallisirende, bei  $118-119^\circ$  schmelzende Diphenacylmalonsäureester gewonnen, dieser dann verseift und die freie Diphenacylmalonsäure durch allmähliches Erhitzen bis auf  $160^\circ$  in Kohlensäure und Diphenacylessigsäure gespalten. Letztere nahm nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzpunkt  $131-133^\circ$  an, während die aus Chloralacetophenon dargestellte Säure sich zwischen  $131$  und  $132^\circ$  verflüssigte.

Beide Präparate wurden dann neben einander in genau gleicher Weise weiter behandelt.

1. Reduction mit Natriumamalgam. Die Sattler'sche wie die Kues und Paal'sche Diphenacylessigsäure wurden mit der je

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 913 u. f.

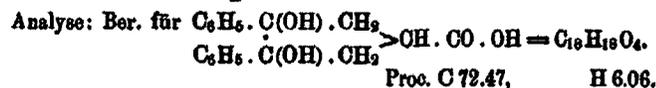
<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 3147.

40fachen Menge Wasser übergossen und in gelinder Wärme durch vorsichtiges Zutropfen von Natronlauge in Lösung gebracht. Darauf wurde das Vierfache der berechneten Menge von 4procentigem Natriumamalgam langsam zugegeben. Nachdem letzteres vollständig zersetzt war, wurde die stark alkalische Flüssigkeit vom Quecksilber abgossen, mit Salzsäure genau neutralisirt, filtrirt, angesäuert und die hierbei einen Niederschlag abscheidende, stark getrübbte Lösung ausgeäthert. Der Aether hinterliess in beiden Fällen ein zähes gelbliches Oel, welches nach dreitägigem Stehen theilweise erstarrte. Durch kaltes Benzol konnte der flüssig gebliebene Antheil leicht von dem krystallisirten getrennt werden. Letzterer hinterblieb als schneeweisses Krystallpulver, welches aus lauwarm gesättigter Acetonlösung in schönen Nadeln krystallisirte, die bei beiden Präparaten bei 190—193° zusammenschmelzen und gegen 200° unter Blasenbildung und Dunkelfärbung vollkommen schmolzen.

Es wurden von dieser Säure aus dem nach Sattler dargestellten Präparate 25—27.8 pCt., aus dem Kues und Paal'schen nahezu 28 pCt. der theoretischen Menge gewonnen.

Beide Producte verhielten sich absolut gleich, waren unlöslich in Wasser, Chloroform und kaltem Benzol, schwer löslich in heissem Benzol, leicht löslich dagegen in Aether, Alkohol und warmem Aceton.

Die Elementaranalyse ergab, dass hier das erwartete pinakonartige Reductionsproduct, eine (3.4)-Diphenyldioxy-pentamethen-(1)-carbonsäure vorlag:



Gef. Präparat I (aus Sattler's Säure)      » 72.48—72.53, » 6.29—6.05.  
 »    » II (aus Kues und Paal's Säure) » 72.38,      » 6.09.

Die durch Ausziehen mittels Benzol von dieser krystallinischen Säure getrennten Oele wurden von dem Lösungsmittel durch Absaugen im trocknen Luftstrom grösstentheils befreit. Beim Abkühlen auf 0° schied die sehr concentrirte Lösung einige Kryställchen ab und erstarrte dann bei starkem Schütteln zum Krystallbrei, der abgesogen und noch einigemal aus wenig warmem Benzol umkrystallisirt wurde. Es wurden so farblose in Wasser unlösliche Nadeln gewonnen, welche bei 162—164° schmolzen. Die Ausbeute betrug gegen 16 pCt. vom Gewichte der angewandten Diphenacyl-essigsäure.

Ich glaubte anfangs, es möge hier das dem secundären Alkohol entsprechende Reductionsproduct,  $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2]_2 \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$  oder ein Lactonderivat desselben vorliegen. Gegen letzteres spricht der Umstand, dass die Natronsalzlösung durch Kohlensäure nicht gefällt wird. Die Elementaranalyse zeigte dann, dass dieser Körper

ganz dieselbe Zusammensetzung besass wie der in Benzol unlösliche, bei gegen  $200^{\circ}$  schmelzende Antheil. Er mag vorläufig als Allo-(3.4)-Diphenyldioxy-pentamethen-(1)-Carbonsäure bezeichnet werden.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}O_4$	Procente C	72.00,	H	6.67.
» » $C_{18}H_{18}O_4$	»	72.47,	»	6.06.
Gef. Präparat I	»	72.31,	»	6.02.
» » II	»	72.14,	»	5.93.

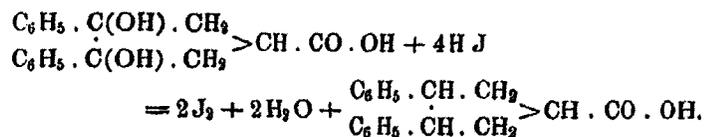
Aus den Benzolmutterlaugen konnte noch etwas dieser zweiten Säure gewonnen werden. Ausser einer sehr geringen Menge eines nicht zum Krystallisiren zu bringenden Oeles war sonst nichts vorhanden, so dass ich trotz sorgfältigen Arbeitens über den Verbleib des grössten Theiles des Ausgangsmateriales bis jetzt keine Rechenschaft zu geben vermag.

Die vollständige Gleichheit der Reductionsproducte aus der Sattler'schen und der Kues und Paal'schen Diphenacylessigsäure beweist die Identität beider Präparate auf das Entschiedenste.

2. Reduction der (3.4)-Diphenyldioxy-penten-(1)-Carbonsäuren durch Jodwasserstoff. Behufs Feststellung der Natur der beiden aus ihnen erhaltenen Reductionsproducte musste noch versucht werden, die vorhandenen Hydroxylgruppen zu eliminiren und durch Wasserstoff zu ersetzen. Es geschah dies durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor, anfangs im zugeschmolzenen Rohre, später, als sich die Temperatur der siedenden destillirbaren Jodwasserstoffsäure ( $127^{\circ}$ ) als dafür vollständig ausreichend erwiesen hatte, durch fünfständiges Kochen am Rückflusskühler. Dabei wurden auf je 1 g (3.4)-Diphenyldioxy-pentamethen-(1)-Carbonsäure 15 g wässrige destillirte Jodwasserstoffsäure und 2 g rother Phosphor verwendet. Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt und der ausgewaschene Rückstand mehrmals mit Sodalösung ausgekocht. Die vereinigten wässrigen Natronsalzlösungen gaben beim Uebersäuern Niederschläge und starke Trübungen, welche leicht von Aether aufgenommen und durch Verdunsten desselben als krystallinische Rückstände gewonnen wurden.

Das Product aus der in Benzol unlöslichen, gegen  $200^{\circ}$  schmelzenden (3.4)-Diphenyldioxy-pentamethen-(1)-Carbonsäure schied nach dem Erkalten seiner Lösung in siedendem Benzol warzenförmige Aggregate ab, welche beim Umkrystallisiren leicht den constanten Schmelzpunkt  $186-187^{\circ}$  annahmen. In den Mutterlaugen war eine zweite, in kaltem Benzol ausserordentlich leicht lösliche Säure vorhanden, welche sich nur durch Ueberschichten mit Petroläther krystallinisch abscheiden liess und schliesslich bei  $150-152^{\circ}$  constant schmolz.

Beide Präparate besaßen dieselbe, der erwarteten Formel  $C_{18}H_{18}O_2$ , und nicht der ebenfalls möglichen  $C_{18}H_{20}O_2$  entsprechende Zusammensetzung und sind daher ohne Zweifel stereoisomere (3.4)-Diphenylpentamethen-(1)-Carbonsäuren, von denen die erste mit diesem Namen schlechtweg, die andere als Allo-Säure bezeichnet sein mag.



Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{20}O_2$  Procente: C 80.60, H 7.46.

» »  $C_{18}H_{18}O_2$  » » 81.19, » 6.78.

Gef. für die Säure von 186–187° Schmp. Proc.: C 81.23–81.39, H 6.95–6.81.

» » » » 150–152° » » » 80.88–81.07, » 6.86–6.76.

Genau dieselben beiden Reductionsproducte wurden aus der bei 162–164° schmelzenden Allo-(3.4)-Diphenyldioxy-pentamethen-(1)-Carbonsäure gewonnen und in gleicher Weise getrennt. Es ergaben:

die Säure von 186–187° Schmp. Procente: C 80.59, H 6.65.

» » » 150–152° » » » 80.48, » 6.61.

Allerdings stimmen hier die Kohlenstoffzahlen mehr für die Formel  $C_{18}H_{20}O_2$ , die weit wichtigeren Wasserstoffwerthe aber zusammen mit der sonstigen Gleichheit der Eigenschaften entschieden für die Formel  $C_{18}H_{18}O_2$ . Die der Analyse unterworfenen Mengen der beiden letzteren Producte waren leider nur sehr gering, nicht ganz 0.05 g, während von denen aus der Dioxysäure von gegen 200° Schmelzpunkt grössere Mengen zur Disposition standen.

Von der (3.4)-Diphenylpentamethen-(1)-Carbonsäure kann es, da die beiden Phenylgruppen zum Carboxyl gleiche Structurlage besitzen, drei geometrisch isomere Modificationen geben. Bei der einen werden Carboxyl und die beiden Phenylgruppen auf derselben Seite der Pentacarbon-Ringebene liegen können (cis-cis-cis), bei der zweiten die Carboxyl- und die eine Phenylgruppe, während die zweite sich auf der anderen Seite befindet (cis, cis, trans), bei der dritten endlich werden beide Phenylgruppen auf der andern Seite als das Carboxyl liegen (cis, trans, trans). In gleicher Anzahl können die Modificationen der (3.4)-Diphenyldioxy-pentamethen-(1)-Carbonsäuren vorhanden sein.

Welche der möglichen Configurationen jeder der beiden aufgefundenen Dioxysäuren und Diphenylcarbonsäuren zukommt, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Auch die Thatsache, dass jede der ersteren die gleichen beiden verschiedenen Reductionsproducte nebeneinander liefert, bietet keinen Anhalt. Dass letzteres überhaupt geschieht, ist

vielleicht auffallend, erklärt sich aber ungezwungen durch die Möglichkeit intramolekularer Umlagerung im Momente der Abspaltung der Hydroxylgruppen, also des status nascens einzelner Kohlenstoffvalenzen.

Leipzig. I. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

429. August Fusch: Ueber ein bromhaltiges Nebenproduct von der Darstellung der Diphenacylessigsäure aus Bromacetophenon.

[Mitgetheilt von Johannes Wislicenus.]

Bei der in vorstehender Abhandlung erwähnten Darstellung des Diphenacylmalonsäureesters aus Bromacetophenon und Natriummalonsäureester haben Kues und Paal ein in feinen Nadeln krystallisirendes bromhaltiges Nebenproduct gewonnen, ohne es weiter zu untersuchen. Ich begegnete augenscheinlich dem gleichen oder einem ihm doch sehr nahestehenden Körper beim Umkrystallisiren der aus Bromacetophenon nach dem Verfahren der genannten Forscher gewonnenen Diphenacylessigsäure. Die Benzolmutterlaugen schieden schliesslich anders als Diphenacylessigsäure ansehende Nadeln ab, welche gesammelt und in wenig heissem Benzol gelöst wurden. Beim Ueberschichten mit etwas Ligroin schoss die Verbindung in prachtvollen seideglänzenden Nadeln an, deren Schmelzpunkt bald auf die constante Höhe von 159—160.5° gebracht werden konnte.

Die Elementaranalysen führten zur Formel  $C_{13}H_{15}BrO_3$ .

Ber. Procente: C 60.17, H 4.19, Br 22.27.  
Gef. » » 60.46—60.44, » 4.14—4.09, » 22.11—22.12.

Die Molekulargrösse ergab sich durch Ermittlung der Siedepunkterhöhung absoluten Alkohols im Beckmann'schen Apparate zu 354.3—358.3—346.5 und berechnet sich aus obiger Formel zu 359.

In warmem Alkohol ist der Körper leicht, in kaltem sehr schwer, in wässriger Sodalösung nicht löslich. Durch concentrirte Natronlauge wurde er gelb gefärbt und ging langsam unter Bildung geringer Mengen eines obenauf schwimmenden Oels in Lösung. Die letztere enthielt neben Bromnatrium eine bromfreie Säure, die durch Schwefelsäure frei gemacht und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Sie hinterblieb nach dem Abdunsten des letzteren als bald krystallinisch erstarrendes Oel und liess sich aus warmem Benzol umkrystallisiren, wodurch ihr Schmelzpunkt bei 116—117° constant wurde. Leider reichte das Material zur Analyse nicht vollständig aus. Die bromhaltigen Nadeln scheinen eine Keton-Carbonylgruppe zu enthalten, denn eine warm

gesättigte alkoholische Lösung schied nach Zusatz von essigsaurem Phenylhydrasin beim Erkalten nichts mehr ab, liess aber auf Wasserzusatze gelbe Nadelchen fallen, die augenscheinlich ein Hydrason sind.

Ueber die Constitution dieser jedenfalls in ziemlich complicirter Reaction entstehenden bromhaltigen Verbindung lässt sich noch nichts Bestimmtes aussagen. Vielleicht giebt die Thatsache einen Fingerzeig, dass ihre Molekularformel sich aus der Summe der Formel der Phenacylessigsäure und des Bromacetophenons durch Subtraction von 1 Mol. Wasser ergibt



Phenacylessigsäure aber ein Abkömmling des Phenacylmalonsäureesters ist, der bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriummalonsäureester neben Diphenacylmalonsäureester entsteht.

Leipzig, I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

430. C. Willgerodt: Ueber die Entfernung des Phosphorwasserstoffs aus dem aus Calciumcarbid dargestellten Acetylen, die Reindarstellung von Acetylsilber-Silbernitrat, sowie über die Darstellung fett-aromatischer Jodinverbindungen.

(Eingegangen am 13. August.)

I. Darstellung reinen Acetylens durch Entfernung des Phosphorwasserstoffs aus demselben.

Das mir zur Entwicklung von Acetylen gas zu Gebote stehende Calciumcarbid enthält Phosphorcalcium; und es ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass eine solche Verunreinigung immer vorhanden sein muss, wenn das Ausgangsmaterial jenes Präparats phosphorsauren Kalk enthält, da derselbe bei der bekannten Fabrication des Calciumcarbids zu Phosphorcalcium reducirt werden wird. Bei Umsetzung eines so verunreinigten Calciumcarbids mit Wasser wird dann selbstverständlich ausser dem Acetylen auch Phosphorwasserstoff entwickelt, der erstere Verbindung verunreinigt. Dass dieses Gas vorhanden ist, giebt sich schon durch den Geruch des aus dem Calciumcarbid dargestellten Acetylens kund; bewiesen wird seine Anwesenheit aber in der Weise, dass das aus dem Calciumcarbid mittels Wasser entwickelte Gasgemenge durch eine wässrige Silbernitratlösung geleitet wird, wobei sich alsbald in der Zuleitungsröhre da, wo dasselbe mit der Silbernitratlösung zusammentrifft eine feste dunkle Verbindung abscheidet, die als Phosphorsilber angesprochen werden muss. Taucht die Gasleitungsröhre tief in das gelöste Silbersalz ein, so scheidet sich in dem Gefässe, das die Lösung enthält, zunächst weisses Acetylen-

silber-Silbernitrat aus, das aber nach und nach grau und schliesslich dunkel gefärbt wird von dem sich auch in dem Hauptgefäss bildenden Phosphorsilber. Das Silbernitrat in der Zuleitungsröhre vermag die Abscheidung des Phosphorsilbers vorzüglich dann nicht vollständig herbeizuführen, wenn die Gasentwicklung eine rapide ist; in solchen Fällen gelangt stets Phosphorwasserstoff in die Flüssigkeit des Hauptgefässes und es tritt alsdann binnen kurzer Zeit Dunkelfärbung der ausfallenden Verbindung ein. Untersucht man nach der völligen Abscheidung des Silbers das alsdann stark sauer reagierende Filtrat auf Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon und conc. Salpetersäure, so erhält man den bekannten gelben Niederschlag von phosphor-molybdänsaurem Ammon in reichlicher Fülle.

Bei der quantitativen Bestimmung des Phosphorwasserstoffs wurde das aus 10 g Calciumcarbid entwickelte Gasgemenge durch 3 auf einander folgende, mit Bromwasser beschickte Flaschen geleitet. Die so ausgeführten Versuche lehrten, dass bei nicht zu stürmischer <sup>1)</sup> Gasentwicklung der Phosphorwasserstoff schon in den ersten beiden Gefässen vollständig zu Phosphorsäure oxydirt wurde, und dass in der letzten Flasche diese Säure nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Nach der Vereinigung des Bromwassers aus den 3 Flaschen und nach dem Verjagen des Broms wurde die entstandene Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon gefällt und das phosphor-molybdänsaure Ammon auf pyrophosphorsaures Magnesium verarbeitet. 10 g Calciumcarbid lieferten 0.0065 g  $Mg_2P_2O_7$ , entsprechend 0.00193 g  $P_2H_4$ . Aus diesen Daten ergibt sich, da die Dampfdichte des vorstehenden Phosphorwasserstoffs gleich 33 ist, und 1 cem des Gases unter normalen Verhältnissen 0.0029568 g wiegt, dass 1 kg des von mir verarbeiteten Calciumcarbids, wenn es überall gleichmässig zusammengesetzt gewesen wäre, ungefähr 65 cem Phosphorwasserstoff geliefert haben würde.

## II. Acetylsilber-Silbernitrat, $HC:C. Ag. Ag. O_3N.$

Das Acetylsilber-Silbernitrat erhält man in vorzüglicher Reinheit, wenn man das Acetylen zunächst in eine mit wässriger Silbernitratlösung gefüllte Flasche leitet und nach der Eliminierung des Phosphorwasserstoffs in ein 2. und 3. Gefäss führt, welche letztere ebenfalls mit wässriger (nicht alkoholischer) Silbernitratlösung beschickt sind. — Für gewöhnlich wurde jede der mit einander ver-

<sup>1)</sup> Eine constante, beliebig rasche oder langsame Gasentwicklung wurde von mir dadurch erzielt, dass ich den Stiel des das Wasser führenden Scheidetrichters mit einem, zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasröhrchen durch einen Gummischlauch verband. Eine solche Vorrichtung gestattet die Zuführung des Wassers zum Calciumcarbid ganz nach Wunsch.

knüpften Flaschen mit 10 g Silbernitrat versehen: es schied sich alsdann in den letzten beiden völlig weisses Acetylsilber-Silbernitrat aus, ein Product, das, wenn es bei Lichtabschluss getrocknet wird, sehr lange als weisse Masse aufbewahrt werden kann. — Was die Eigenschaften der reinen Verbindung anbetrifft, so ist darüber vor allen Dingen hervorzuheben, dass sie ausserordentlich explosiv ist; kleine Stückchen derselben schlagen dünne Platinbleche, wenn sie darauf zur Explosion gebracht werden, unter heftiger Detonation vollständig durch. — Wird diese Substanz im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, so beginnt sie sich bei 170° sichtlich zu ändern und wird bis zu ihrer Explosion, die gegen 230° erfolgt, immer dunkler und dunkler<sup>1)</sup>. Bei raschem Erhitzen erfolgt die Explosion etwas über, bei langsamer Steigerung der Temperatur etwas unter 230°. Man verwende bei der Feststellung des Explosionspunktes des Acetylsilber-Silbernitrats immer nur sehr geringe Mengen, niemals über 5 mg, denn es wurde durch Versuche constatirt, dass schon 4 mg der Verbindung das Röhrchen zertrümmerten.

Bei der Weiterverarbeitung des Acetylsilber-Silbernitrats muss vorsichtig verfahren werden, niemals darf man grössere Mengen der Trockensubstanz verreiben<sup>2)</sup>, denn es wurde mittels kleiner Quantitäten festgestellt, dass dieselben beim Zerreiben mit Druck im Porzellanmörser regelmässig unter Abscheidung von Kohlenstoff, Silber und Silberoxyd explodirten; auch durch Schlag explodirt diese Verbindung.

Bei der Silberbestimmung des Acetylsilber-Silbernitrats wurden 70.86 statt 71.28 pCt. Silber gefunden. — Ein an der Luft längere Zeit getrocknetes Präparat war schon vollständig wasserfrei und änderte sein Gewicht beim Trocknen im Dampfschranke nicht mehr.

<sup>1)</sup> Sehr wahrscheinlich geht dabei das Silbernitrat in Silberoxyd über.

<sup>2)</sup> Ganz besonders explosiv ist das Acetylsilber-Silbernitrat dann, wenn es Phosphorsilber enthält und dadurch dunkel gefärbt ist. In einem solchen Falle explodirte mir unter der Hand ein Stück von 4–5 g, das ich schon längere Zeit angefeuchtet hatte und darauf unter Wasser mit leisem Druck zu verreiben suchte. — Durch die Explosion wurde der daumondicke Porzellanmörser total in Stücke zerschlagen, das Pistill wurde meiner Hand entrissen und flog einige Meter weit mit solcher Gewalt, dass einer Glasflasche der Hals glatt abgeschlagen wurde. — Zu meinem Glücke ging der Schlag bei der Explosion nach unten und es wurden mir nur 2 Finger unerheblich verletzt. Das bereits verriebene Acetylsilber-Silbernitrat war mir ins Gesicht geflogen und hatte dasselbe gänzlich geschwärzt; da diese Verbindung aber in Wasser unlöslich ist, so liess sie sich durch Waschen vollständig entfernen. Nach dieser bösen Erfahrung breite ich das Acetylsilber-Silbernitrat beim Trocknen aus, damit davon nur dünne Schichten und keine Brocken erhalten werden, die sich schwer durchfeuchten und darum auch nicht zerreiben lassen.

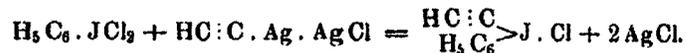
Beim Behandeln mit Salzsäure entwickelt sich Acetylen gas und schon nach einmaligem Aufkochen ist das Silber vollständig an Chlor gebunden.

### III. Jodverbindungen der aliphatisch-aromatischen Reihen.

#### a) Salzsäure Salze der Dialkyljodiniumbasen.

Die salzsäuren Salze der fett-aromatischen Dialkyljodiniumbasen werden dadurch gewonnen, dass man die aromatischen Jodidchloride auf mit Wasser angeriebenes Acetylsilber-Silberchlorid einwirken lässt. Es vollziehen sich dabei vorzüglich die 3 folgenden Prozesse bei Verwendung von Phenyljodidchlorid:

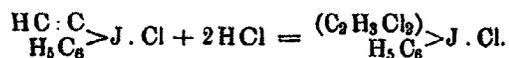
1. Es bildet sich Acetylphenyljodiniumchlorid:



2. Es entsteht Salzsäure und Jodosobenzol:



3. Es addiren sich 2 Moleküle Salzsäure zum Acetylphenyljodiniumchlorid und bilden Dichloräthylphenyljodiniumchlorid:



Ob sich überdies bei der Reaction von Jodidchloriden auf Acetylsilber-Silberchlorid in Gegenwart von Wasser — abgesehen vom Acetylen, das immer in bestimmten Mengen frei gemacht wird — noch andere Körper bilden, darüber kann erst später Bericht erstattet werden.

#### 1. Dichloräthyl-phenyljodiniumchlorid, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{H}_5\text{C}_6)\text{JCl}$ .

Wie folgende Berechnungen und Analysen lehren, ist es keinem Zweifel unterworfen, dass diese Verbindung bei oben gedachten Umsetzungen entsteht.

Analyse: Ber. Procente: C 28.44, H 2.37, 3Cl, J 69.19.

Gef. » » 28.16, » 2.88, » 69.23.

Das Dichloräthyl-phenyljodiniumchlorid stellt ein farbloses, aus Wasser in schönen durchsichtigen, scharf zugespitzten Säulen krystallisirendes Salz dar, das gegen  $180^\circ$  schmilzt und sich dabei unter heftigem Aufbrausen zersetzt.

Beim langsamen Erhitzen der Verbindung stellt sich ihr Zerfall schon bei  $178-179^\circ$  ein.

Wässrige Lösungen, wie sie bei der Darstellung der Substanz gewonnen werden, können indessen, ohne dass dieselbe Schaden nimmt, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft werden. — Ausser Wasser können für dieses Chlorid auch noch Alkohol, Eisessig und Benzol als Lösungsmittel verwendet werden, wenn gleich

es in dem letzteren sehr schwer löslich ist; es scheidet sich aus solchen Lösungen in Form weisser Nadeln aus, wovon diejenigen, die aus Eisessig resultiren, einen Zersetzungspunkt von 182–183° zeigen. — In Aether und Kohlenstofftetrachlorid ist das Salz fast unlöslich; kochendes Chloroform dagegen nimmt es auf und es scheiden sich aus demselben, wenn man es verdunsten lässt, dicke, kurze, undeutlich geformte Krystallmassen ab.

Das Dichloräthyl-phenyljodiniumchlorid ist sehr umsetzungsfähig; es liefert mit in Wasser gelösten Silbersalzen sofort dicke Niederschläge von Chlorsilber, und es ist damit die Darstellung anderer Salze durch doppelte Umsetzung ermöglicht. — Fügt man zu der Lösung des Jodiniumchlorides Jodkaliumlösung, so scheidet sich das unlöslichere Jodid aus; mit Platinchlorid wird ein gelbes Platindoppelsalz ausgefällt; Laugen mit concentrirter Lösung des Salzes vereinigt, liefern sofort eine hellgelbe Fällung.

## 2. Dichloräthyl-*p*-tolyljodiniumchlorid,



Wie die vorstehend beschriebene Phenylverbindung, genau in derselben Weise wird auch die Tolyverbindung gewonnen; man kann bei solcher Darstellung folgendermaassen verfahren: Je 5 g Silbernitrat werden in Wasser gelöst, mit Salzsäure gefällt und das ausgewaschene Chlorsilber in concentrirtem Ammoniak aufgelöst; in die so erhaltene Lösung leitet man alsdann so lange Acetylgas ein, bis das Acetylsilber-Silberchlorid quantitativ ausgefällt ist; ist dies geschehen, so filtrirt man den Niederschlag ab und befreit ihn durch Auswaschen mit Wasser vollständig von Ammoniak und Chlorammonium und setzt ihn mit den Jodidchloriden, deren Gewicht man gleich auf Silbernitrat berechnen kann, um. 1 Mol. Jodidchlorid beansprucht 2 Mol. Silbernitrat und daraus geht hervor, dass man auf 1 g Silbernitrat 0.81 g Phenyl- oder aber 0.85 g Tolyjodidchlorid zur Anwendung bringen muss. Das Acetylsilber-Silberchlorid, aus 5 g Silbernitrat dargestellt, erfordert somit 4.05 g Phenyl- oder aber 4.25 g Tolyjodidchlorid.

Erfolgt die Umsetzung der fein zerriebenen Massen in Stöpselgläsern<sup>1)</sup> durch Schütteln, so muss das Acetylsilber-Silberchlorid vollständig frei sein von Phosphorsilber, denn die Anwesenheit dieser Verbindung führt durch die stets auftretende Salzsäure zur Entwicklung von Phosphorwasserstoff, wodurch ausserordentlich heftige Explosionen hervorgerufen werden, da derselbe das Acetylen-Luft-Knallgas zur Entzündung bringt. — Nachdem ich durch 2 Explosionen

<sup>1)</sup> Glasstöpsel dürfen niemals verwendet werden; man ersetze sie durch Korkstopfen, die man locker einfügt.

von dieser Thatsache belehrt worden bin, führe ich die Umsetzung gedachter Körper in Mörsern aus, in denen dieselben in Gegenwart von Wasser verrieben werden.

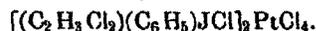
Werden wässrige Lösungen des Dichloräthyl-*p*-tolyljodiniumchlorides rasch auf dem Wasserbade eingedampft, so krystallisirt es in langen weissen Nadeln oder Säulen; geschieht das Verdampfen des Wassers langsamer, dann werden kurze, durchsichtige, wohl ausgebildete, messbare Prismen erhalten. Beiderlei Formen zeigen indessen denselben Zersetzungspunkt 178—179° oder auch 180—182°; den gleichen Zersetzungspunkt haben auch die schönen weissen Nadeln dieser Verbindung, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnen werden.

Die Zersetzungspunkte der Phenyl- und *p*-Tolylverbindung sind also dieselben, und dennoch vermag man das Jod auf qualitativem Wege beim Erhitzen im beiderseitig zugeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen <sup>1)</sup> in der Phenylverbindung weit leichter nachzuweisen als in der *p*-Tolylverbindung, weil sich das Umsetzungsproduct des letzteren, welches das Jod gebunden enthält, weit schwieriger durch Glühen dissociiren lässt als dasjenige, das aus der Phenylverbindung entsteht. — Nach längerem Hin- und Hertreiben der durch die erste Zersetzung auftretenden gelben Flüssigkeit mittels der Flamme stellt sich aber auch hier der weitere Zerfall derselben ein und es tritt alsdann die Jodreaction sehr deutlich hervor.

Gegen chemische Reagentien, wie Platinchlorid, Natronlauge, Jodkaliumlösung etc. verhält sich das Dichloräthyl-*p*-tolyljodiniumchlorid ganz analog wie das Dichloräthyl-phenyljodiniumchlorid.

#### b) Platindoppelsalze der Dialkyljodiniumchloride.

##### 1. Dichloräthyl-phenyljodinium-Platinchlorid,



Das vorstehende Platindoppelsalz wurde aus verschiedenen Verbindungen dargestellt.

1. Versetzt man eine wässrige Lösung des Dichloräthyl-phenyljodiniumchlorids mit Platinchlorid, so fällt sofort eine hellgelbe flockige Verbindung aus, die das Doppelsalz repräsentirt; durch einen Ueberschuss des Reagens wird die gefällte Verbindung wieder auf-

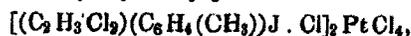
<sup>1)</sup> Schon seit Jahren bestimme ich das Jod organischer Verbindungen qualitativ im Schmelzpunktröhrchen: zu diesem Behufe werden kleine Mengen der zu prüfenden Substanz in das Röhrchen eingeführt und dasselbe alsdann zugeschmolzen. Erhitzt man hierauf den jodführenden Körper mit einer kleinen Flamme, so wird das Röhrchen meist sofort mit violetten Joddämpfen angefüllt. Diese Methode des Jodnachweises hat den Vortheil, dass man das Jod aus ein und derselben Substanzmenge zu jeder Zeit ganz beliebig durch Anwärmen des Röhrchens wieder zur Erscheinung bringen kann.

gelöst, und es scheiden sich alsdann aus der dunkelgelben Lösung erst nach längerem Stehen kurze, prachtvoll ausgebildete Prismen aus, die genau die Farbe des Kaliumdichromates haben. Das Platin dieser Verbindung lässt sich durch Abglühen derselben, wobei neben anderen Körpern das Jod in Form violetter Dämpfe entweicht, mit Leichtigkeit gewinnen. Bei der Analyse wurden 19.3 pCt. Platin gefunden; das Dichloräthyl-phenyljodiniumchlorid-Platinchlorid enthält 19.2 pCt. Platin.

2. Aber auch salpetersaure Salze, wie sie weiter unten beschrieben werden sollen, liefern mit Platinchlorid dasselbe Doppelsalz; die gelben, an der Luft getrockneten Ausfällungen enthielten 19.195 pCt. Platin.

3. Endlich sei noch erwähnt, dass auch dasjenige Reactionsproduct, das man durch Umsetzung von Phenyljodidchlorid mit Acetylsilber-Silberhydroxyd,  $\text{HC}\equiv\text{C}\cdot\text{Ag}\cdot\text{AgOH}$ , erhält, mit Platinchlorid ein Doppelsalz liefert, das beim Abglühen 18.79 pCt. Platin hinterliess.

2. Dichloräthyl-*p*-tolyljodinium-chlorplatinat,



fällt sofort beim Vermischen einer Lösung des Dichloräthyl-*p*-tolyljodiniumchlorides mit Platinchlorid in Form hellgelber Flocken aus.

c) Dialkyljodiniumnitrate.

Die Dialkyljodiniumnitrate habe ich bislang auf zweierlei Wegen dargestellt: dieselben werden erhalten, wenn man die Jodidechloride auf Acetylsilber-Silbernitrat einwirken lässt und überdies dadurch, dass man die Dialkyljodiniumchloride mit Silbernitrat doppelt umsetzt. Es ist indessen zu bemerken, dass, wenn man z. B. das Phenyljodidchlorid auf mit Wasser angeriebenes Acetylsilber-Silbernitrat zur Reaction bringt, dass man alsdann ein gechlortes Nitrat erhält. Die Analysen, die mit den so erhaltenen Producten ausgeführt worden sind, sprechen dafür, dass in denselben das Chlorvinyl-phenyljodiniumnitrat,  $(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{J}\cdot\text{O}_3\text{N}$ , vorliegt, denn bei der Stickstoffbestimmung wurden 4.87 pCt. Stickstoff gefunden. Die in Betracht kommende Aethinylverbindung würde 4.81 pCt., die Chlorvinylverbindung 4.2 pCt., und das Dichloräthylproduct 3.84 pCt. Stickstoff enthalten. Dass die einheitliche Acetenylverbindung nicht vorliegen kann, dafür spricht nicht nur der Chlorgehalt der Substanz, der qualitativ nachgewiesen wurde, sondern auch die quantitative Jodbestimmung, die weit mehr Halogen lieferte, als dem Acetenylphenyljodiniumnitrat entspricht.

Das aus Wasser umkrystallisirte Product ist nadel- oder prismenförmig und zeigt einen Zersetzungspunkt von 150—153°.

Um eine Addition von Chlorwasserstoffsäure zum Aethinyl-phenyljodiniumnitrat zu vermeiden, wurde das Acetylsilber-Silbernitrat mit vollständig getrocknetem Chloroform angerieben, und auf dieses Gemenge eine Lösung des Phenyljodchlorides in Chloroform durch Schütteln zur Einwirkung gebracht; auch in diesem Falle bildete sich ein sehr schön krystallisirender Körper und es ist höchst wahrscheinlich, dass in demselben das Aethinyl-phenyljodiniumnitrat,  $(C_2H)(C_6H_5)J.O_3N$ , vorliegt.

Das reine Dichloräthyl-phenyljodiniumnitrat gewinnt man in der Weise, dass man berechnete Mengen des Dichloräthyl-phenyljodiniumchlorides und des Silbernitrates in wässrigen Lösungen auf einander reagieren lässt; beim Eindampfen des durch Abfiltriren des Silberchlorides gewonnenen Filtrates auf dem Wasserbade scheidet sich die Verbindung aus; sie hat einen Zersetzungspunkt von  $162^\circ$ .

#### d) Dialkyljodiniumjodide

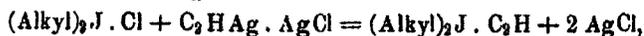
werden durch doppelte Umsetzung erhalten, die sich momentan vollzieht, wenn man die wässrigen oder auch alkoholischen Lösungen der Dialkyljodiniumsalze mit wässrigen Jodkaliumlösungen versetzt; sie sehen hellgelb aus und sind ziemlich unbeständig gegen Wärme, vorzüglich dann, wenn sie gelöst werden. Beim Auflösen in Alkohol, Chloroform, Benzol, Wasser, Eisessig scheiden sie Jod ab. — Die aus alkoholischer Lösung des Dichloräthyl-phenyljodiniumchlorides mittels Jodkaliumlösung ausgeschiedene Verbindung ist nadelförmig und schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung bei  $108^\circ$ .

#### e) Dialkyljodiniumhydroxyde

suchte ich auf zweifachem Wege zu gewinnen: erstens durch Einwirkung der aromatischen Jodidchloride auf Acetylsilber-Silberhydroxyd und zweitens durch Abscheidung der Basen aus ihren Salzen vermittelt Natronlauge; da die solcher Weise gewonnenen Körper noch nicht genauer untersucht sind, so werde ich darüber später, nach vollendeter Arbeit berichten.

#### f) Trialkyljodine.

Auch mit der Darstellung dieser Körper habe ich mich bereits befasst; es ist zu erwarten, dass sich dieselben bilden werden, wenn man die Chloroformlösungen der Jodid- oder auch der Jodiniumchloride auf mit Chloroform angeriebenes Acetylsilber-Silberchlorid einwirken lässt. — Ich hege die Hoffnung, dass sich alsdann z. B. die folgende Umsetzung vollziehen wird:



und dass die so gebildeten Trialkyljodine mit Jodalkylen in die Tetraalkyljodoniumjodide, mit Säuren aber in die Trialkyl-hydrojodoniumsalze übergehen.

Die weitere Verarbeitung der obigen von mir neuentdeckten Körper, sowie die Einwirkung der Jodidchloride auf Acetylen und andere wahre Acetylene selbst, sowie auch auf die Metallverbindungen derselben in Gegenwart von Wasser oder organischen Flüssigkeiten behalte ich mir hiermit ausdrücklich vor.

Freiburg i. B., den 12. August 1895.

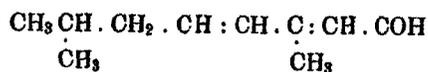
431. Ferd. Tiemann und Paul Krüger: Ueber die  
Synthese eines Methylheptenons.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

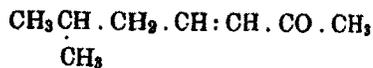
Aus den, zehn Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindungen der Geraniolreihe werden unter der Einwirkung verschiedener und besonders oxydirender Agentien<sup>1)</sup> leicht zwei Kohlenstoffatome abgespalten, indem gleichzeitig das zuerst von O. Wallach durch trockene Destillation von Cineolsäureanhydrid<sup>2)</sup> erhaltene Methylheptenon, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O vom Sdp. 170—171° entsteht.

Zu den Gliedern der Geraniolreihe, welche unter geeigneten Bedingungen in das soeben erwähnte Methylheptenon überzuführen sind, gehört auch der zwei Aethylenbindungen enthaltende aliphatische Aldehyd, Citral, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O.

Unter der Einwirkung saurer Condensationsmittel geht dieser quantitativ in Cymol über. Es ist daher in erster Linie für das Citral die Formel:



und dementsprechend für das daraus abspaltbare Methylheptenon die Formel:



in Betracht zu ziehen.

Ein so zusammengesetztes ungesättigtes Keton sollte durch Condensation von Isovaleraldehyd mit Aceton zu erhalten sein.

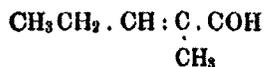
Versuche zur Condensation von Isovaleraldehyd mit  
Aceton.

Bei der Ausführung dieser auf den ersten Blick einfach erscheinenden Condensation stösst man indessen auf unschwer verständliche Schwierigkeiten. Es ist bekannt, dass zwei Moleküle eines Aldehyds,

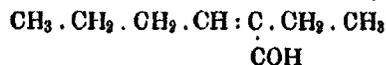
<sup>1)</sup> F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 26, 2718.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 258, 325.

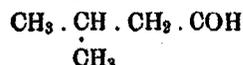
welcher eine direct mit dem Aldehydrest verbundene Methylene- bzw. Methylgruppe enthält, sich leicht unter einander zu einem ungesättigten Aldehyd von doppelter Kohlenstoffatomzahl vereinigen. Auf diese Weise ist der Acetaldehyd  $\text{CH}_3\text{CHO}$  in Crotonaldehyd  $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHO}$  der Propionaldehyd,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ , in Methyl-2-penten-2-al



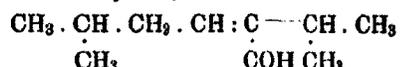
der *n*-Butyraldehyd,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$  in Hepten-3-methylal-3



und endlich der Isovaleraldehyd



welcher bei der Synthese eines Methylheptenons in Frage kommt, in Dimethyl-2.6-hepten-3-methylal-3,



den sogenannten Diisovaleraldehyd, umzuwandeln.

Diese in der Neuzeit zumal von A. Lieben<sup>1)</sup> und seinen Schülern und jüngst auch von Ph. Barbier und L. Bouveault<sup>2)</sup> studirten Condensationen lassen sich des Oefteren auf verschiedenen Wegen mit gleichem oder doch nahezu gleichem Erfolge bewirken. Behandlung der Aldehyde mit schwach sauren und schwach alkalischen Agentien, sowie Erhitzen der Aldehyde mit einer neutralen Lösung von Natriumacetat führen zwar nicht immer, aber doch häufig zu demselben Ziele. Die Erfahrungen, welche L. Claisen<sup>3)</sup> bei dem eingehenden Studium der zwischen verschiedenartigen organischen Verbindungen eintretenden Condensationsvorgänge gemacht hat, sind Anlass gewesen, dass man in der Neuzeit auch bei den soeben erwähnten Processen mit Vorliebe alkalische Agentien als Condensationsmittel in Anwendung gebracht hat.

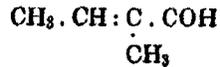
Wenn man ein Gemisch von äquimolekularen Mengen zweier verschiedener aliphatischer Aldehyde, welche beide eine mit dem Aldehydrest direct verbundene Methylengruppe bzw. Methylgruppe enthalten, condensirt, so erfolgt die Wasserabspaltung zumeist zwischen der Aldehydgruppe des an Kohlenstoffatomen ärmeren und der

<sup>1)</sup> S. die bezüglichen Veröffentlichungen in den Wiener Monatsheften.

<sup>2)</sup> S. die bezüglichen Veröffentlichungen in den Compt. rend. 118, 119 und 120.

<sup>3)</sup> S. die bezüglichen, im letzten Jahrzehend in diesen Berichten und Ann. d. Chem. erschienenen Veröffentlichungen dieses Forschers.

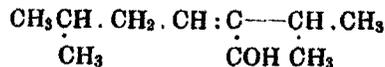
Methylengruppe des an Kohlenstoffatomen reicheren Aldehyds; durch Condensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd ist z. B. unschwer Methyl-2-buten-2-ol



der seit längerer Zeit bekannte Tiglinaldehyd zu erhalten.

Wie die aliphatischen Aldehyde der gedachten Art sich untereinander condensiren, so ist auch, und zwar in der Regel unter gleichen Bedingungen, eine analoge Condensation zwischen einem Aldehyd und Aceton zu bewirken. Nach unseren Erfahrungen tritt aber der zweite Vorgang weit schwieriger als der erste ein, und die Condensation eines Aldehyds mit einem Homologen des Acetons geht noch weit langsamer von Statten.

Zu den aliphatischen Aldehyden, welche eine direct am Aldehydrest haftende Methylengruppe enthalten, gehört auch der Isovaleraldehyd, und es ist eine seit langer Zeit bekannte Thatsache<sup>1)</sup>, dass 2 Moleküle Isovaleraldehyd sich unter verschiedenen Bedingungen, so z. B. bei dem Erhitzen für sich allein, oder bei der Einwirkung sowohl saurer als alkalischer Agentien unter Wasserabspaltung vornehmlich zu dem um 190° siedenden Diisovaleraldehyd, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, condensiren. Die demselben entsprechende Säure ist bekannt. Unseres Erachtens liegt kein Grund vor, den Diisovaleraldehyd für etwas anderes als Dimethyl-2.6-hepten-3-methylal-3

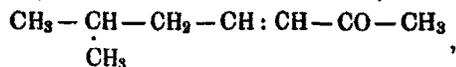


zu halten.

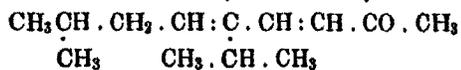
Wenn man Isovaleraldehyd mit Aceton condensirt, muss man demnach darauf gefasst sein, dass ausser dem erwarteten Condensationsproduct zwischen diesen beiden Verbindungen auch Diisovaleraldehyd und letzterer eventuell als Hauptproduct entsteht. Die von uns angestellten Versuche haben diese Voraussetzung im vollen Umfange bestätigt. Wir haben, um uns bei unseren Versuchen vor Täuschungen möglichst zu schützen, das Condensationsmittel sowohl auf reinen Isovaleraldehyd als auch auf Gemische von Isovaleraldehyd mit Aceton einwirken lassen. Als Condensationsmittel haben wir Barytwasser, Kalkwasser, Sodalösung, Natronlauge, Boraxlösung und Cyankaliumlösung angewendet und in allen diesen Fällen, ob Aceton zugegen war oder nicht, den um 190° siedenden Diisovaleraldehyd als Hauptproduct der eingetretenen Reactionen erhalten. Die Anwesenheit von Aceton machte sich nur in soweit

<sup>1)</sup> Borodin, Diese Berichte 2, 552, 5, 481, 6, 983; Riban, Bull. Soc. chim. 18, 64; Kekulé, Diese Berichte 3, 135; Gaess u. Hell, Diese Berichte 8, 371.

geltend, als dabei etwas reichlichere, zwischen 160—180° und über 200° siedende Fractionen neben Diisovaleraldehyd erhalten wurden. Wir schliessen aus diesem Sachverhalt, dass unter den von uns innegehaltenen Bedingungen kleine Mengen von Isovaleraldehyd mit Aceton unter Wasserabspaltung zu dem erwarteten Methyl-2-hepten-4-on-6,



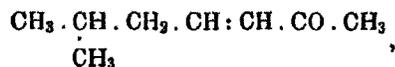
zusammengetreten sind und dass gewisse Antheile des Diisovaleraldehyds sich mit Aceton weiter zu Methyl-2-methoxyethyl-5-nonadien-4.6-on-8,



condensirt haben.

Es ist uns jedoch auf keine Weise gelungen, aus der zwischen 160—180° siedenden Fraction reines Methyl-2-hepten-4-on-6 abzuscheiden. Wir haben von diesem Antheil des Reactionsproductes grössere Mengen dargestellt und denselben vielfach fractionirt. Wohl deuteten der Geruch und die Brechungsindices einzelner Fractionen, sowie die bei der Analyse derselben erhaltenen Werthe auf die Anwesenheit eines Methylheptenons hin, allein die bei verschiedenen Versuchen beobachteten Siedepunkte und erhaltenen analytischen Zahlen schwankten zu sehr, um eine einzelne Fraction als chemisches Individuum ansprechen zu können. Die Versuche, aus bestimmten Fractionen charakteristische und besonders krystallisirte Umwandlungsproducte des Methyl-2-hepten-4-ons-6 darzustellen, zeigten alsbald, dass in den geprüften Fractionen immer noch Gemenge vorlagen.

Barbier und Bouveault<sup>1)</sup> geben an, durch dreitägiges Schütteln eines Gemenges von 100 Theilen Isovaleraldehyd, 100 Theilen Aceton, 100 Theilen zehnpromcentiger Sodalösung und 600 Theilen Wasser das Methyl-2-hepten-4-on-6,



vom Siedepunkt 180° erhalten zu haben, merkwürdiger Weise ohne das Hauptproduct der unter diesen Bedingungen eintretenden Reactionen, den um 190° siedenden Diisovaleraldehyd, auch nur mit einem Worte zu erwähnen. Dieselben Forscher haben vor Kurzem<sup>2)</sup> den Diisovaleraldehyd durch vierzigstündiges Schütteln eines Gemenges von 50 Theilen Isovaleraldehyd mit 1000 Theilen Wasser und 50 ccm zehnpromcentiger Natronlauge dargestellt, halten dieses Product, ohne dafür einen Grund anzugeben, für verschieden von dem von anderen Forschern unter ähnlichen Bedingungen häufig dargestellten Diisovaleraldehyd und kommen auch in dieser Veröffentlichung nicht

<sup>1)</sup> Compt. rend. 118, 198.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 120, 1420.

auf die Thatsache zurück, dass bei der von ihnen angegebenen<sup>1)</sup> Darstellungsweise von Methyl-1-hepten-4-on-6 Diisovaleraldehyd bzw. die von ihnen für verschieden davon angesprochene Verbindung als Hauptproduct entsteht.

Wir finden keinen Unterschied zwischen dem nach der Vorschrift von Barbier und Bouveault dargestellten Dimethyl-2.6-hepten-3-methylal-3 und dem längst bekannten Diisovaleraldehyd. C. Friedel<sup>2)</sup> und L. Kohn<sup>3)</sup> haben sich neuerdings in demselben Sinne ausgesprochen. Die von Barbier und Bouveault für die Condensation von Isovaleraldehyd mit Aceton vorgeschriebenen Bedingungen sind dieselben, welche auch wir innegehalten haben. Gleichwohl haben wir mehrere Versuche im grösseren Maassstabe, sorgfältig den Vorschriften der genannten Forscher folgend, ausgeführt und sind dabei, wie zu erwarten war, zu den nämlichen Resultaten wie früher gelangt. Unter der Einwirkung verdünnter alkalischer Agentien auf ein Gemenge von Isovaleraldehyd und Aceton entsteht als Hauptproduct Diisovaleraldehyd, und die zwischen 160—180° siedende Fraction enthält ausserdem voraussichtlich Methyl-2-hepten-4-on-6.

Unter der Einwirkung von Natrium und Alkohol verharzt die soeben erwähnte Fraction zum grösseren Theil und liefert nur geringe Mengen eines öligen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Reductionsproductes, dessen fader Geruch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht in charakteristischer Weise verändert wird. Das aus Cineolsäureanhydrid und den Verbindungen der Geraniolreihe absplaltbare Methylheptenon, welches im Folgenden kurzweg als natürliches Methylheptenon bezeichnet werden soll, liefert dagegen bei der unter gleichen Bedingungen ausgeführten Reduction<sup>4)</sup> in quantitativer Ausbeute ein bei 175° siedendes, nach Linalool riechendes Methylheptenol, welches beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in ein gesättigtes, cyclisches, mentholartig riechendes Oxyd vom Siedepunkt 127—129°, von gleichem Molekulargewicht und geringerer Lichtbrechung als das als Ausgangsmaterial verwandte Methylheptenol übergeht.

Da die Ketoncondensationsproducte aus Isovaleraldehyd und Aceton in dieser äusserst charakteristischen Weise nicht umgewandelt werden, darf man mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die für das natürliche Methylheptenon aus seiner Bildung aus Citral und der Umwandlung des Citrals in Cymol sich ergebende Formel:  

$$\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$$
nicht zutrifft, dass also das  

$$\text{CH}_3$$
natürliche Methylheptenon nicht Methyl-2-hepten-4-on-6 ist.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 118, 198.

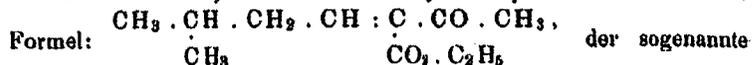
<sup>2)</sup> Compt. rend. 120, 1394.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 121, 259.

<sup>4)</sup> Siehe O. Wallach, Ann. d. Chem. 275, 171 und F. Tiemann und F. W. Semmler, diese Berichte 26, 2708.

Condensation von Isovaleraldehyd mit Acetessigester.

Ein Carboxäthylderivat des Methyl-2-hepten-4-ons-6 von der



Isoamylidenacetessigester vom Siedepunkt 237—241°, ist von Claisen und Matthews<sup>1)</sup> durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in ein stark abgekühltes Gemisch von Isovaleraldehyd und Acetessigester dargestellt worden. Wir haben, die Vorschriften der genannten Autoren befolgend, von dieser Verbindung sehr befriedigende Ausbeuten erhalten. Wenn man den reinen Ester mit 10—15 procentiger Kalilauge schüttelt und gelinde erwärmt, so wird daraus Essigsäure abgespalten und eine bei 213—214° siedende, wahrscheinlich 7 Kohlenstoffatome enthaltende, ungesättigte Säure gebildet. Man gewinnt dagegen anscheinend die dem obigen Ester entsprechende Ketonensäure, wenn man analog der von Ceresole<sup>2)</sup> für die Darstellung der Acetessigsäure gegebenen Vorschrift die Verseifung des Esters durch Schütteln mit einer nur 2 1/2 procentigen Kalilauge bei niedriger Temperatur bewirkt und auf 1 Mol. des Esters nicht mehr als 1 1/2 Mol. Kaliumhydrat anwendet. Die durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausäthern isolirte freie Ketonensäure sollte beim Erhitzen Methyl-2-hepten-4-on-6 geben. Sie entwickelt bei Steigerung der Temperatur auch Ströme von Kohlensäure. Statt des erwarteten, um 170° siedenden Methylheptenons erhält man aber ein bei 255—260° übergehendes Oel, wahrscheinlich ein Polymeres des erwarteten Ketons. Wir haben noch nicht Zeit gefunden, die erwähnten, an und für sich nicht uninteressanten Zersetzungen des Isoamylidenacetessigesters weiter zu verfolgen, und führen die soeben erwähnten Beobachtungen nur deshalb an, weil sie unseres Erachtens ebenfalls zeigen, dass das Methyl-2-hepten-4-on-6 ein äusserst leicht veränderliches Keton ist, welches keinesfalls identisch mit dem relativ beständigen natürlichen Methylheptenon sein kann.

Ein Methylheptenon von bestimmter Constitution im reinen Zustande synthetisch zu erhalten, ist schliesslich auf folgendem Wege gelungen:

Condensation von Isovaleraldehyd mit Acetylaceton.

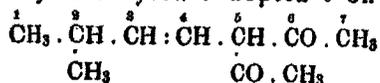
Die Synthese der complicirt zusammengesetzten, ungesättigten aliphatischen Verbindungen bietet um deswegen so grosse Schwierigkeiten, weil die dazu als Ausgangsmaterialien erforderlichen Aldehyde und ketonartigen Verbindungen unter nur wenig von einander abweichenden Bedingungen in völlig verschiedener Weise mit einander reagiren. Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen ist die

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 218, 174.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 1871.

strengste Befolgung der gegebenen Vorschriften unerlässlich, wenn man zu den angeführten Resultaten gelangen will<sup>1)</sup>).

Methyl-2-äthylon-5-hepten-3-on-6,



bildet sich aus Isovaleraldehyd und dem bei 139° siedenden Acetylaceton, wenn man ein Gemenge aus 66 g Isovaleraldehyd 75 g Acetylaceton, 150 g Eisessig, 150 g entwässerten Natriumacetats und 150 g Essigsäureanhydrid 5—6 Stunden auf dem Dampfbade digerirt. Man giesst in Wasser und wäscht das ausgeschiedene Oel nach dem Abtrennen der sauren wässrigen Lösung wiederholt mit Sodalösung und Wasser.

Die dem Reactionsproduct anhaftende Feuchtigkeit wird durch vorsichtiges Erwärmen im Vacuumapparat entfernt. Man fractionirt sodann im luftverdünnten Raume und fängt die unter 13 mm Druck bei 100—102° übergehende Fraction gesondert auf. Diese wird unter gewöhnlichem Druck von Neuem destillirt. Das gebildete Methyläthylonheptenon siedet im reinen Zustande unter Atmosphärendruck bei 218—220°.

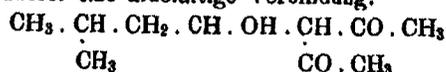
Aus 66 g Isovaleraldehyd und 75 g Acetylaceton erhält man 78 g von dem reinen Condensationsproduct.

Analyse: Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>.

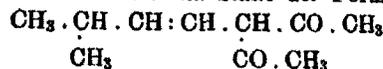
Procente: C 71.43, H 9.52.

Gef. » » 71.17, » 9.75.

Unter den angegebenen Bedingungen ist aus Isovaleraldehyd und Acetylaceton zuerst eine aldolartige Verbindung:



entstanden, aus welcher Wasser im Sinne der Formel:



abgespalten worden sein muss, da das beschriebene Methyläthylonheptenon noch ein durch Metalle leicht ersetzbares Wasserstoffatom enthält.

Das obige Methyläthylonheptenon erleidet bei der Einwirkung alkalischer Agentien tiefgreifende Zersetzungen, welche je nach den

<sup>1)</sup> Anmerkung. Es werden z. B. an Stelle des oben beschriebenen Methyläthylonheptenons zwei gut krystallisirende, anscheinend aus 1 Mol. Isovaleraldehyd und 2 Mol. Acetylaceton unter Wasseraustritt entstandene Condensationsproducte, von denen das eine mit Wasserdämpfen flüchtig ist, in reichlicher Ausbeute erhalten, wenn man bei der Darstellung des Methyläthylonheptenons überschüssiges Acetylaceton anwendet und die Temperatur des Reaktionsgemisches über 100° steigert. Es hat uns bislang an Zeit gefehlt, diese Condensationsproducte weiter zu verfolgen.

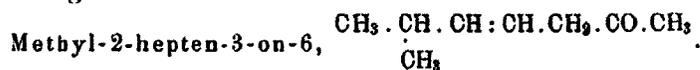
dabei obwaltenden Bedingungen nach verschiedenen Richtungen erfolgen. Man hat daher bei der Bereitung der Metallverbindungen mit besonderer Vorsicht zu verfahren. Am leichtesten lässt sich das Kupfersalz erhalten. Behufs Darstellung desselben kann man die ätherische Lösung des Methyläthylonheptenons mit einer wässrigen Lösung von Kupfersulfat schütteln, welche mit einer zur Ausfällung des Kupfers als Kupferoxydhydrat ungenügenden Menge Alkalihydrat versetzt ist. Die Kupferverbindung des Methyläthylonheptenons löst sich in Aether und bleibt beim Verdunsten desselben in Krystallen zurück. Sie kann aus Alkohol von 60—70° umkrystallisirt werden. Stärkeres Erhitzen der alkoholischen Lösung bewirkt aber Reduction des Kupfersalzes. Etwas bequemer lässt sich das letztere erhalten, indem man 10 g Kupferacetat in heissem Alkohol löst, dazu die Auflösung von 2 g Natrium in Alkohol fügt, die kupferoxydhydrathaltige, neutral reagirende Flüssigkeit mit 16 g Methyläthylonheptenon versetzt und umschwenkt, bis das Kupferoxydhydrat aufgenommen worden und eine tiefgrüne Lösung entstanden ist. Aus derselben scheiden sich beim Erkalten etwa 8 g der krystallisirten Kupferverbindung ab.

Analyse: Ber. für  $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ .

Procente: C 60.88, H 7.55, Cu 15.97.

Gef. » » 59.71, 59.83, » 7.81, 7.84, » 16.09, 15.94.

Durch langes Schütteln einer ätherischen Lösung des Methyläthylonheptenons mit trockenem Calciumhydrat und Verdunsten des Aethers lässt sich auch das Calciumsalz des Methyläthylonheptenons als weisse krystallinische Masse gewinnen. Die Calciumverbindung ist aber in Aether weit schwerer löslich als die Kupferverbindung, und es ist daher sehr mühselig, davon etwas grössere Mengen zu bereiten. Die Acetylabspaltung aus Methyläthylonheptenon und die Umwandlung desselben in ein Methylheptenon haben wir auf folgendem Wege bewirkt:



Die Calciumverbindung des Methyläthylonheptenons wird durch Wasserdampf im Sinne der Gleichung:



in Methyl-2-hepten-3-on-6 und Calciumacetat gespalten. Da das reine Calciumsalz, wie schon erwähnt, schwierig zu bereiten ist, wendet man statt seiner das krystallisirte Kupfersalz an, welches man durch hinzugefügtes Calciumhydrat vorübergehend in die Calciumverbindung überführt. Zum Zweck der Darstellung von Methyl-2-hepten-3-on-6 werden 100 g der Kupferverbindung nach Besprengen mit Aether im Mörser mit Wasser angerieben. Den Brei giesst man in ein Destillationsgefäss, in welchem sich 10 L einer unter Anwendung von

50 g gebranntem Kalk hergestellten warmen Kalkmilch befinden. Man leitet sofort Wasserdampf ein und destillirt solange noch Oeltropfen übergehen. Diese bestehen aus leicht flüchtigen Zersetzungsproducten des Methyläthylonheptenons und dem unter Atmosphärendruck bei 163° constant siedenden Methyl-2-hepten-3-on-6, von welchem auf diesem Wege aus 100 g der Kupferverbindung 40 g gewonnen werden. Im Destillirgefäss bleibt Kupferoxyd, Calciumacetat und das überschüssig angewandte Calciumhydrat zurück. Die vorstehend erläuterten Bedingungen schliessen unseres Erachtens eine Verschiebung der doppelten Bindung bei der Acetylspaltung aus dem Methyläthylonheptenon aus, so dass man in dem erhaltenen Methylheptenon die Doppelbindung ebenso wie in dem Ausgangsmaterial in der Stellung 3 annehmen darf.

Der Geruch des bei 163° siedenden Methylheptenons ähnelt sowohl dem der aus Isovaleraldehyd und Aceton erhaltenen ketonartigen Condensationsproducte als auch dem Geruch des natürlichen Methylheptenons, wird aber von geübten Nasen noch als deutlich verschieden von beiden Gerüchen erkannt.

Das bei 163° siedende Methylheptenon verhält sich gegen Natriumbisulfit genau ebenso wie das natürliche Methylheptenon. Es geht mit dem genannten Salz eine krystallisirte, schwer lösliche Doppelverbindung ein, aus welcher es durch Alkalicarbonate oder Alkalihydrate bei gewöhnlicher Temperatur völlig unverändert wieder abgeschieden wird. Erwärmt man aber die Doppelverbindung mit Wasser, so entsteht daraus ein in Wasser lösliches, durch Soda etc. nicht mehr zerlegbares Umwandlungsproduct.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}O$ .

Procente: C 76.19, H 11.11.

Gef. » » 75.66, » 11.48.

Die physikalischen, von uns zum Zweck des Vergleichs nebeneinander mit denselben Apparaten ermittelten Eigenschaften des Methyl-2-hepten-3-ons-6 und des natürlichen Methylheptenons zeigen, wie zu erwarten war, nur geringe Unterschiede, welche die folgende Zusammenstellung ersehen lässt:

	Methyl- 2-hepten- 3-on-6	Natürliches Methylhepten- on <sup>1)</sup> .
Siedepunkt unter 760 mm direct beobachtet . . . . .	163°	171—171°
Volumgewicht bei 20° . . . . .	0.8345	0.8499
Brechungsindex $n_D$ . . . . .	1.4315	1.4380
Molekularrefraction gefunden . . . . .	39.12	38.92
Molekularrefraction ber. für $C_8H_{14}O =$ . . . . .	38.72	38.72

<sup>1)</sup> Anmerkung. Die nachstehenden Zahlen zeigen kleine Abweichungen von den früher von Semmler und dem Einen von uns (diese Berichte 26, 2721) für das natürliche Methylheptenon angegebenen Werthen. Diese an

Das Oxim des bei 163° siedenden synthetischen Methylheptenons siedet unter 28 mm Druck bei 122° und unter 15 mm Druck bei 108—110°.

Stickstoffbestimmung: Ber. für  $C_8H_{14}:NOH$ .  
 Procente: N 9.93.  
 Gef. » » 9.81.

Das Oxim des natürlichen Methylheptenons siedet unter 15 mm Druck bei 116°, Barbier und Bouveault<sup>1)</sup> haben den Siedepunkt des Oxims von dem aus Lemongrasöl isolirten Methylheptenon unter 10 mm Druck bei 111° beobachtet.

Stickstoffbestimmung: Ber. für  $C_8H_{14}:NOH$ .  
 Procente: N 9.93.  
 Gef. » » 10.14.

Das Semicarbazon des bei 163° siedenden, synthetischen Methylheptenons wird leicht erhalten, indem man sich durch Wechselerzersetzung von Semicarbazidchlorhydrat oder Semicarbazidsulfat mit in Essigsäure gelöstem Natriumacetat eine Auflösung von Semicarbazidacetat in starker Essigsäure bereitet, diese mit Methylheptenon versetzt, nach mehrstündigem Stehenlassen mit Wasser verdünnt und das sich ausscheidende, nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrende Oel wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das Semicarbazon des bei 163° siedenden synthetischen Methylheptenons zeigt einen etwas unregelmässigen, über 100° liegenden Schmelzpunkt, welcher nach wiederholtem Umkrystallisiren auf 115° steigt.

Stickstoffbestimmung: Ber. für  $CH_3.CH.CH:CH.CH_2.C.CH_3$   
 $CH_3$  N. NH. CO. NH.  
 Procente: N 22.95.  
 Gef. » » 23.04.

Das Semicarbazon des natürlichen Methylheptenons haben wir nach folgender Vorschrift dargestellt:

12 g Semicarbazidchlorhydrat werden mit 15 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser gelöst und zu der Auflösung von 12 g Methylheptenon in 20 ccm Eisessig gegeben. Die Flüssigkeit färbt sich dabei schwach gelb. Nach halbstündigem Stehen verdünnt man mit Wasser, wobei sich das gebildete Semicarbazon in Gestalt eines schnell erstarrenden Oeles ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol

sich allerdings unerheblichen Schwankungen lassen immerhin ersehen, dass auch das natürliche Methylheptenon eine ungemein schwierig von fremden Beimengungen zu trennende Verbindung ist. Es folgt daraus, dass man geringen Unterschieden, welche sich bei der Prüfung verschiedener Präparate in dieser Beziehung herausstellen, eine grosse Bedeutung nicht beilegen darf.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 118, 985.

gewinnt man die Verbindung in weissen, bei 136—138° schmelzenden Nadeln, welche schwer von Wasser und Ligroin, leicht von siedendem Benzol, Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform aufgenommen werden.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{17}N_2O$ .

Procente: C 59.02, H 9.29, N 22.95.

Gef. » » 58.89, » 9.61, » 22.98, 22.53.

O. Wallach <sup>1)</sup> giebt an, von dem Semicarbazon des natürlichen Methylheptenons (Methylhexylenketons) verschiedene Formen beobachtet zu haben. Wir bestreiten die Möglichkeit derselben in keiner Weise, betonen aber, dass nach der obigen Vorschrift immer dieselbe bei 136—138° schmelzende Verbindung gewonnen wird, welche, weil leicht erhaltlich, sich zur Charakterisirung des natürlichen Methylheptenons eignet und in dieser Beziehung weit bessere Dienste leistet, als das von F. W. Semmler und dem einen von uns <sup>2)</sup> aus dem natürlichen Methylheptenon dargestellte Tribromheptanonol, welches schwierig krystallisirt und äusserst zersetzlich ist, wenn man es nicht aus einem völlig reinen Ausgangsmaterial bereitet hat.

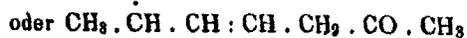
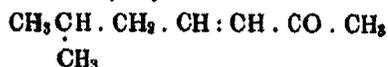
Das synthetische, bei 163° siedende Methylheptenon ist gegen saure und alkalische Agentien weit empfindlicher als das natürliche Methylheptenon. Es ist uns aus diesem Grunde noch nicht gelungen, den zugehörigen secundären Alkohol rein zu gewinnen oder das synthetische Methylheptenon glatt in ein dihydrirtes Cymol überzuführen. Bislang sind zu diesen Versuchen nur Portionen von 20—50 g von dem synthetischen Methylheptenon verwendet worden. Wir zweifeln nicht daran, dass die bezeichneten Ziele zu erreichen sind, wenn noch grössere Mengen reinen Ausgangsmaterials mit ausreichender Vorsicht reducirt bzw. condensirt werden. Vorläufig liegt für uns kein Anlass vor, diese Richtungen weiter zu verfolgen, weil nach den vorstehenden Darlegungen an der Verschiedenheit des synthetischen und natürlichen Methylheptenons nicht mehr zu zweifeln ist.

Wir haben begreiflicher Weise nicht unterlassen, die Umlagerung des synthetischen Methylheptenons in ein Isomeres zu versuchen. Der Siedepunkt des Ketons steigt etwas, wenn man darauf bei etwas erhöhter Temperatur längere Zeit verdünnte Schwefelsäure wirken lässt. Weder auf diesem Wege, noch durch Behandlung von Derivaten des synthetischen Methylheptenons mit sauren und alkalischen Agentien ist indessen bislang eine glatt verlaufende Isomerisation zu bewirken gewesen. Die Aethylenbindung des synthetischen Methylheptenons ist demnach nicht sehr leicht verschiebbar.

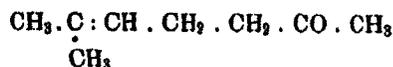
<sup>1)</sup> Siehe die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung des genannten Forschers über Isomerien innerhalb der Terpenreihe.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2723.

Da nach den erörterten, von uns angestellten Versuchen dem natürlichen Methylheptenon keine der beiden Formeln:



zukommen kann, so muss dasselbe nach der Formel:



zusammengesetzt sein. Die folgende Mittheilung berichtet über die Ergebnisse von Versuchen, welche angestellt worden sind, um die Richtigkeit dieser Formel zu prüfen.

Bei der Ausführung eines Theiles dieser Untersuchung sind wir von Hrn. Dr. Ferd. Sembritzki unterstützt worden, welchem wir dafür an dieser Stelle verbindlich danken.

Berlin und Holzminden, im Juli 1895.

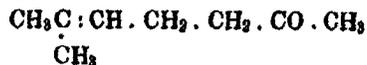
**492. Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler: Ueber das natürlich vorkommende Methylheptenon, Linalool und Geraniol.**

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

In einer Reihe ätherischer Oele, welche Citral, Linalool und Geraniol enthalten, findet sich häufig auch das bei 171--172° siedende Methylheptenon, welches unter der Einwirkung gelinder Oxydationsmittel leicht aus den genannten Verbindungen entsteht. Das gleichzeitige Vorkommen von Methylheptenon und Verbindungen der Geraniolreihe in ätherischen Oelen ist von besonderem Interesse, weil daraus gefolgert werden darf, dass das betreffende Methylheptenon ein Product entweder des aufsteigenden oder absteigenden pflanzlichen Stoffwechsels ist. Möglicher Weise geht also im Organismus der Pflanzen der Bildung der der Geraniolreihe angehörigen Verbindungen die Bildung des Methylheptenons voraus<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Nach den von uns eingezogenen Erkundigungen ist das natürliche Vorkommen des bei 171--172° siedenden Methylheptenons den Fabrikanten ätherischer Oele seit längerer Zeit bekannt. In der chemischen Literatur haben unseres Wissens Barbier und Bouveault (Compt. rend. 118, 983 und 121, 168) zuerst auf den Gehalt des Lemongras- und Linaloolöles an Methylheptenon aufmerksam gemacht. Die genannten Autoren halten das Methylheptenon des Lemongrasöles für verschieden von dem durch trockene Destillation von Cineolsäureanhydrid erhältlichen Methylheptenon. Diese Annahme ist eine durchaus irrthümliche, wie übrigens bereits in dem im

In der vorstehenden Mittheilung ist dargelegt worden, dass nach den angestellten synthetischen Versuchen für das natürliche Methylheptenon die Formel:



in Betracht zu ziehen ist.

Wir haben die Richtigkeit dieser Formel auf dem Wege des Abbaus einer experimentellen Controlle unterworfen.

Der eine von uns <sup>1)</sup> hat bereits vor einer Reihe von Jahren darauf aufmerksam gemacht, dass die Aboxydation der ungesättigten organischen Verbindungen unter Mitwirkung des Wassers geschieht, indem entweder die doppelte Bindung zunächst durch Anlagerung eines Moleküls Wasser oder durch alsbaldige Anlagerung von 2 Hydroxylgruppen gelöst wird. Bei dem Arbeiten mit ungesättigten organischen Verbindungen haben wir vielfach Gelegenheit gehabt, uns davon zu überzeugen, dass bei der Einwirkung saurer Agentien leicht eine Verschiebung der doppelten Bindungen in diesen Körpern eintritt. Wir haben zumal bei den in der Geraniolreihe in saurer Lösung angestellten Versuchen mehrfach constatirt, dass als Oxydationsproducte dieser Substanzen zuweilen Isovaleriansäure und Isobuttersäure auftreten, während unter wenig abweichenden Bedingungen nur Aceton, Essigsäure und andere Producte eines weit fortgeschrittenen Abbaus dabei nachgewiesen werden konnten, welche Ergebnisse unzweideutig eine Verschiebung der doppelten Bindungen in den der Oxydation unterworfenen Substanzen anzeigen. Wir halten aus diesem Grunde die Resultate, welche man bei dem sofort in saurer Lösung durch oxydirende Agentien bewirkten Abbau dieser Körper erhält, nicht mehr für beweiskräftig, wenn es sich darum handelt, daraus die chemische Constitution der betreffenden Substanzen zu folgern.

Es ist ein Verdienst von G. Wagner <sup>2)</sup>, an einer Reihe von Beispielen gezeigt zu haben, dass die doppelten Bindungen der un-

October 1894 von der Firma Schimmel & Co. erstatteten Bericht Seite 32 mit Sicherheit nachgewiesen worden ist. Von der Identität der in verschiedenen ätherischen Oelen sich vorfindenden Methylheptenone kann sich ein Jeder durch Darstellung des bei 136—138° schmelzenden Semicarbazons, durch Umwandlung des Methylheptenons in das nach Linalool riechende Methylheptenol, durch die weitere Ueberführung des letzteren in das bei 127—129° siedende mentholartig riechende gesättigte cyclische Oxyd, sowie endlich durch Condensation des Methylheptenons zu Dihydro-*m*-xylol leicht überzeugen.

<sup>1)</sup> F. Tiemann, diese Berichte 11, 665.

<sup>2)</sup> Siehe diese Berichte 23, 2307, und andere in diesen Berichten erscheinene Abhandlungen des genannten Forschers über die Aboxydation ungesättigter organischer Verbindungen.

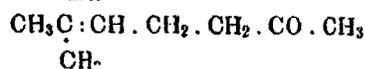
gesättigten organischen Verbindungen unter der bei niederer Temperatur erfolgenden Einwirkung stark verdünnter Kaliumpermanganatlösung durch Anlagerung von zwei Hydroxylen gelöst werden. Wir bemerken dazu, dass die betreffende Reaction keineswegs immer ausschliesslich in dem soeben erwähnten Sinne verläuft, sondern dass gewöhnlich gleichzeitig die doppelte Bindung zunächst durch Anlagerung der Elemente des Wassers aufgehoben wird und die Oxydation sodann an dem hydroxylierten Kohlenstoffatom erfolgt, während bei sofortiger Anlagerung von zwei Hydroxylen alsbald beide hydroxylierte Kohlenstoffatome weiter oxydiert werden, wenn das oxydirende Agens in ausreichender Menge zugegen ist. Aus diesen Gründen erhält man aus ungesättigten Verbindungen, wenn man sie bei niederer Temperatur mit stark verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydiert, neben den gewöhnlich als Hauptproducte auftretenden Glycolen oft auch gewisse Mengen ketonartiger Verbindungen, welche häufig die Krystallisation der gebildeten Glycole verhindern oder beeinträchtigen und bei weiterer Oxydation zuweilen in etwas anderer Weise als die Glycole zerfallen. Wenn man diesen Verhältnissen Rechnung trägt, so ist die Entstehung der erhaltenen Oxydationsproducte gewöhnlich leicht verständlich.

Die gebildeten gesättigten Glycole sind häufig gegen verdünnte Kaliumpermanganatlösung bei niederer Temperatur verhältnissmässig beständig und werden zuweilen weitgehend zertrümmert, wenn man die Temperatur steigert. Wir haben es in mehreren Fällen zweckmässig gefunden, die Glycole durch Erwärmen mit einer wässrigen Chromsäurelösung, welcher eine zur Umwandlung der Chromsäure in Chromsulfat genau ausreichende Menge Schwefelsäure hinzugesetzt ist, in einfachere Verbindungen zu spalten.

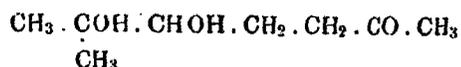
Die auf dem angegebenen Wege aus dem natürlichen Methylheptenon, Linalool und Geraniol entstehenden, hydroxylierten bezw. glycolartigen, gesättigten Verbindungen sind bislang nur als Syrupe erhalten worden. Wir unterlassen es daher, im Folgenden auf die zur Isolirung dieser Körper ausgeführten Versuche einzugehen.

#### Abbau des natürlichen Methylheptenons.

Eine nach der Formel



zusammengesetzte Verbindung sollte durch Chamäleonlösung in das Glycol:



umgewandelt werden, welches beim Erwärmen mit Chromsäurelösung in Aceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , und Lävulinsäure,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , zerfallen muss. Der Versuch hat diese Voraussetzung im vollen Umfange bestätigt.

50 g des bei 171—172° siedenden Methylheptonons vertheilt man in 3 L Eiswasser und lässt dazu langsam die Auflösung von 45 g Kaliumpermanganat in 1—2 L kalten Wassers fließen.

Die vom Mangansuperoxyhydrat abfiltrirte Flüssigkeit, welche das dem angewandten Methylheptonon entsprechende Ketonglycol enthält, wird mit der wässrigen Auflösung von 60 g Chromsäureanhydrid und 90 g Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch erhitzt man einige Stunden auf dem Wasserbade bis die Chromsäure reducirt ist. Die letzten Reste überschüssiger Chromsäure werden durch hinzugefügtes Natriumbisulfit zerstört. Aus der grünen Lösung werden die flüchtigen Reactionsproducte im Dampfstrom vertrieben. Das Destillat enthält reichliche Mengen von Aceton, welche daraus durch eine alkoholische Lösung von *p*-Bromphenylhydrazin leicht abgetrennt werden können. Der erhaltene Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt. Das so dargestellte *p*-Bromphenylhydrazon des Acetons  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$  bildet weisse, seidenglänzende,  $\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$

bei 94—95° schmelzende Blättchen<sup>1)</sup>, welche sich identisch mit dem zum Vergleich aus Aceton dargestellten *p*-Bromphenylhydrazon erwiesen haben.

Die durch den Dampfstrom von flüchtigen Reactionsproducten getrennte und durch Erwärmen mit überschüssigem Natriumcarbonat, sowie Filtriren von Chromverbindungen befreite Lösung wird unter vorsichtigem Neutralisiren mit Schwefelsäure auf ein geringes Volum eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Aetherückstand wird *in vacuo* destillirt, das Destillat zum Zweck der Reinigung nochmals in Sodalösung aufgenommen und die daraus in Freiheit gesetzte Säure von Neuem im luftverdünnten Raume übergesiedet. Unter 18 mm Druck geht dabei von 146° an Lävulinsäure über. Diese erstarrt im Kühler zu Krystallen, welche bei geringer Temperaturerhöhung wieder schmelzen. Der Schmelzpunkt der reinen Lävulinsäure liegt bei 32—33°. Die alkalische Lösung der erhaltenen Lävulinsäure scheidet auf Zusatz von Brom reichliche Mengen von Bromoform ab.

Analyse der Lävulinsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ .

Procente: C 51.72, H 6.89.

Gef. » » 51.32, » 7.49.

Noch bequemer lässt sich die Lävulinsäure nachweisen, wenn man die von flüchtigen Reactionsproducten sowie Chromverbindungen befreite Lösung auf 2 L eindampft, mit Essigsäure ansäuert und mit

<sup>1)</sup> Neufeld, Ann. d. Chem. 248, 96.

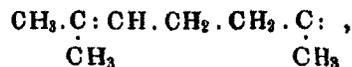




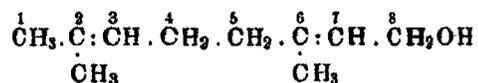
das Linalool bei der Einwirkung reducirender Agentien, so z. B. bei dem Erhitzen mit Zinkstaub oder theilweise auch bei der durch Eintragen von Natrium in Linalool erfolgenden Bildung des Natriumlinaloolats unter Austausch des Hydroxyls gegen Wasserstoff in den von dem einen von uns beschriebenen <sup>1)</sup>, zwei Aethylenbindungen enthaltenden, aliphatischen Kohlenwasserstoff Linaloolen  $C_{10}H_{18}$  übergeht.

Constitution des Geraniols, Citrals und der Geraniumsäure.

Geraniol enthält wie Linalool den zweiwerthigen Rest:



verbunden mit dem Atomcomplex  $C_2H_5O$ . Geraniol ist aber ein optisch inactiver primärer Alkohol. Es ergibt sich aus diesem Thatbestande für das Geraniol die Formel:



Geraniol ist demnach als Dimethyl-2.6-octadien-2.6-ol-8 zu registriren. Die aus unseren Versuchen folgende Auffassung des Linalools als tertiärer Alkohol erklärt auch in befriedigender Weise den mehr als  $25^\circ$  betragenden und sich selbst bei niederen Drucken erhaltenden Siedepunktsunterschied zwischen Linalool und dem primären Alkohol Geraniol. In scheinbarem Widerspruch mit der Auffassung des Linalools als tertiärer Alkohol steht die bei der Oxydation desselben mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erfolgende Bildung von Citral. Die Aldehyde siedend niedriger als die entsprechenden primären Alkohole. Das unter 15 mm Druck bei  $112^\circ$  siedende Citral kann schon aus diesem Grunde nicht der Aldehyd sein, welcher zu dem unter 15 mm Druck bei  $90^\circ$  siedenden Alkohol Linalool gehört.

Wir haben uns ausserdem durch eine Reihe von Versuchen überzeugt, dass unter einer geeigneten Einwirkung saurer Agentien der tertiäre Alkohol Linalool in den primären Alkohol Geraniol umgelagert wird <sup>2)</sup>. Es ist mithin nicht auffallend, dass bei einer in saurer Lösung ausgeführten Oxydation auch der tertiäre Alkohol Linalool gewisse Mengen von Citral liefert.

Der primäre inactive Alkohol Geraniol und die rechtsdrehende, noch mehr aber die linksdrehende Configuration des activen tertiären Alkohols Linalool finden sich zusammen mit niederen Fettsäureestern dieser Alkohole in einer Reihe von ätherischen Oelen. Der Geruch dieser Oele rührt indessen gewöhnlich nicht allein von den soeben ge-

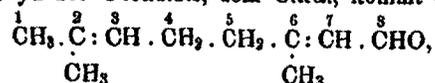
<sup>1)</sup> F. W. Semmler, diese Berichte 27, 2520.

<sup>2)</sup> Siehe auch Barbier, Compt. rend. 116, 200, welcher eine derartige Umlagerung zuerst bei dem sogenannten Licareol beobachtet hat.

nannten Verbindungen her, sondern wird meist durch andere gleichzeitig anwesende Riechstoffe mitbedingt.

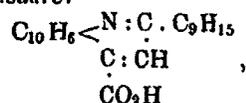
Unseres Erachtens liegt zur Zeit kein Anlass mehr vor, die aus verschiedenen ätherischen Oelen abgeschiedenen Alkohole von der Formel  $C_{10}H_{18}O$ , welche die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Linalools zeigen, als Lavendol, Nerolol, Aurantiol, Licareol u. s. f. von einander zu unterscheiden, weil sie noch etwas verschieden riechen oder auch ihre anderen physikalischen Eigenschaften noch ein wenig von einander abweichen. Nach unseren Erfahrungen sind diese Abweichungen in der Regel durch geringe Beimengungen bedingt, welche sich mittels des bislang zur Isolirung der betreffenden Alkohole fast ausschliesslich benutzten Verfahrens der fractionirten Destillation nicht abtrennen lassen. Indem wir aber einerseits die weite Verbreitung des primären Alkohols Geraniol und der linksdrehenden Configuration des tertiären Alkohols Linalool in den ätherischen Oelen besonders betonen, bestreiten wir andererseits nicht die Möglichkeit, dass neben diesen gewöhnlich vorkommenden Alkoholen in einzelnen Fällen auch Alkohole von anderer Constitution und Zusammensetzung in den ätherischen Oelen auftreten. Um diese Verhältnisse weiter aufzuklären, haben wir uns bemüht, ein geeignetes Verfahren zur völligen Reinigung der betreffenden Alkohole auszuarbeiten und die bereits bekannten Verfahren einer experimentellen Prüfung unterworfen. Wir gedenken die Ergebnisse dieser Versuche später in einer besonderen Mittheilung zu erörtern.

Dem Aldehyd des Geraniols, dem Citral, kommt die Formel



zu; derselbe ist nunmehr als Dimethyl-2.6-octadien-2.6-al-8 zu registriren.

Das Citral ist nach der vortrefflichen von O. Döbner<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift durch Umwandlung in die bei 197° schmelzende Citryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure:



mit Leichtigkeit als solches zu charakterisiren. Das Reactionsproduct scheidet sich nach kurzer Zeit ab, wenn man die alkoholische Auflösung von 20 g Citral, 20 g  $\beta$ -Naphthylamin und 12 g Brenztraubensäure kurze Zeit erwärmt, und ist durch Umkrystallisiren aus Alkohol unschwer zu reinigen.

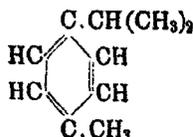
Durchaus ungeeignet zur Charakterisirung des Citrals ist dagegen das Semicarbazon dieses Aldehyds, welches leicht entsteht, wenn

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 334, 2020.

man Citral in die essigsäure Auflösung von Semicarbazid einträgt das Gemisch einige Zeit sich selbst überlässt und sodann mit Wasser fällt. Der dabei erhaltene Niederschlag zeigt nach dem Umkrystallisieren unter wenig verschiedenen Bedingungen Schmelzpunkte, welche innerhalb weiter Grenzen schwanken.

Wir haben ein bei 130—135° schmelzendes Präparat mit richtigen Zahlen analysirt, während O. Wallach (siehe die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung dieses Forschers über Isomerien innerhalb der Terpenreihe) den Schmelzpunkt von aus Citral dargestellten Semicarbazonen bei 150 und 160° beobachtet hat. Bei der Einwirkung von Semicarbazid auf Citral entsteht mithin ein Gemenge mehrerer isomerer Verbindungen.

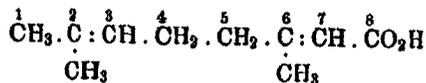
Citral geht bei der Einwirkung saurer Condensationsmittel, Kaliumhydrosulfat, Jodwasserstoffsäure, Essigsäure etc. unter Wasserabspaltung glatt in Cymol:



über.

Diese Umwandlung beweist in schlugender Weise, dass bei der Einwirkung saurer Agentien auf die Verbindungen der Geraniolreihe Verschiebungen der doppelten Bindungen stattfinden.

Die dem Citral entsprechende Säure, die Geraniumsäure, hat die Formel:



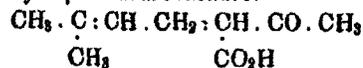
und ist nach der neuen Nomenclatur als Dimethyl-2.6-octadien-2.6-säure-8 zu bezeichnen.

Wir haben bereits darauf hingewiesen, dass im Organismus der Pflanzen der Bildung von Geraniol und Linalool möglicherweise die Bildung des Methyl-2-hepten-2-ons-6 vorausgeht. Es ist besonders interessant, dass dieses Methylheptenon durch gelinde Oxydationsmittel in Aceton und Laevulinsäure, d. h. zwei Verbindungen gespalten wird, welche die lebende Zelle leicht aus Kohlehydraten erzeugen kann<sup>1)</sup>.

Die alsbald in saurer Lösung aus den Verbindungen der Citralreihe erhaltenen Oxydationsproducte sind aus den erläuterten Gründen für die Constitution dieser Verbindungen nicht beweiskräftig. Wir

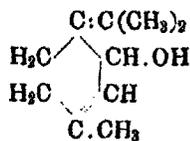
<sup>1)</sup> Anmerkung. Die Entstehung von Lävulinsäure aus Kohlehydraten ist allgemein bekannt. Was das Aceton anbetrifft, so erinnern wir an das Vorkommen der freien, so leicht in Kohlensäure und Aceton zerfallenden Acetessigsäure im Harn bei Diabetes mellitus.

wollen gleichwohl nicht unterlassen, anzuführen, dass Barbier und Bouveault<sup>1)</sup> aus dem aus Lemongrasöl isolirten Methylheptenon, welches sie irrthümlich für verschieden von dem aus Cinsolsäureanhydrid darstellbaren Methylheptenon halten, durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ebenfalls Aceton abgespalten und auf Grund dieses Befundes für dieses Methylheptenon die richtige Formel des natürlichen Methylheptenons bereits in Betracht gezogen haben. Bei der unter gleichen Bedingungen ausgeführten Oxydation des Citrals<sup>2)</sup> und sogenannten Licareols<sup>3)</sup> (Linalools) glauben die genannten Forscher eine Methylheptenoncarbonsäure:

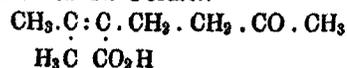


erhalten zu haben, welche einen zähen Syrup bildet, unter der Einwirkung von Natriumhypobromit und Jodkalium Jodoform abspaltet und deren Zusammensetzung sie aus der Analyse ihres Calcium- und Baryumsalzes erschlossen haben. Die angeführte Formel der Methylheptenoncarbonsäure wird durch den von uns geführten Nachweis der Constitution des Citrals und Linalools ausgeschlossen.

Man kann sich jedoch vorstellen, dass das angewandte bezw. das durch Umlagerung und Oxydation aus Linalool entstandene Citral durch die vorhandene Schwefelsäure zunächst zu der Verbindung:



condensirt wird, welche bei eintretender Oxydation in eine Methylheptenoncarbonsäure von der Formel:



zerlegt wird. Die Baryum- und Calciumbestimmungen in dem Baryum- und Calciumsalze einer syrupösen, unkrystallisirbaren Säure bieten indessen keine Gewähr dafür, dass die genannten Forscher es thatsächlich mit einem chemischen Individuum zu thun gehabt haben. Die Möglichkeit ist keinesfalls ausgeschlossen, dass sie unreine Lävulinsäure, welche sich unter den von ihnen innegehaltenen Versuchsbedingungen voraussichtlich ebenfalls bilden wird, als Methylheptenoncarbonsäure angesprochen haben.

Das von Barbier und Bouveault<sup>4)</sup> nachgewiesene Auftreten der Terebinsäure unter den in saurer Lösung erhaltenen Oxydationsproducten des Linalools, bezw. Citrals ist leicht erklärlich, da die erstere Verbindung durch saure Agentien mit grösster Leichtigkeit

<sup>1)</sup> Compt. rend. 118, 983.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 118, 1208.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 118, 1050.

<sup>4)</sup> loc. cit.

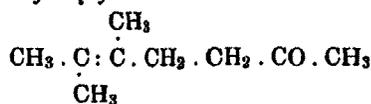
in Terpin, bezw. Terpeneol d. h. Verbindungen, welche bei der Oxydation Terebinsäure liefern, übergeführt wird, und Citral demnach eine analoge Umwandlung erleiden muss.

Es sind zwei aliphatische ungesättigte Ketone bekannt, welche sich genau ebenso wie das Methyl-2-hepten-2-on-6 verhalten und demnach voraussichtlich chemisch analog constituirt sind.

O. Wallach <sup>1)</sup> hat durch Kohlensäureabspaltung aus den sogenannten Thujaketonsäuren ein ungesättigtes aliphatisches Keton von der Formel  $C_9H_{16}O$  erhalten, das er als Methylheptylenketon bezeichnet. Dasselbe lässt sich durch Natrium und Alkohol genau wie das Methyl-2-hepten-2-on-6 zu einem linaloolartig riechenden, secundären Alkohol reduciren, welcher unter der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure ebenfalls in ein pfefferminzartig riechendes, gesättigtes cyclisches Oxyd von niederem Siedepunkt übergeführt wird. Das Wallach'sche Methylheptylenketon geht, wenn man es mit Chlorzink auf dem Wasserbade erwärmt (40 ccm Keton auf 120 g Chlorzink) in Dihydropseudocumol über, während Methyl-2-hepten-2-on-6 unter gleichen Bedingungen Dihydro-*m*-xylol liefert.

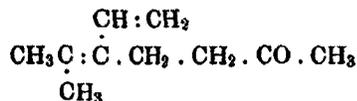
O. Wallach hat ferner <sup>2)</sup> unter sehr eigenartigen Verhältnissen, nämlich bei der Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf das aus Pinoldibromid mit Eisessigbromwasserstoffsäure dargestellte Tribromid von der Formel  $C_{10}H_{17}Br_3O$  die Bildung eines, ebenso wie Methyl-2-hepten-2-on-6, amylnacetatartig riechenden, ungesättigten, aliphatischen Ketons von der Formel  $C_{10}H_{16}O$  beobachtet. Dieses lässt sich durch Natrium und Alkohol zu einem wiederum linaloolartig riechenden secundären Alkohol reduciren und scheint bei dem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls in ein cyclisches Oxyd von durchaus verschiedenem Geruch überzugehen.

Nach den von O. Wallach beobachteten Umsetzungen und den von uns bei dem Studium des Methyl-2-hepten-2-on-6 gemachten Beobachtungen dürfte es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass das Wallach'sche Methylheptylenketon nach der Formel:



zusammengesetzt, also ein Dimethyl-2.3-hepten-2-on-6 ist.

Für das aus dem Pinol auf dem vorstehend erwähnten Wege gewonnene ungesättigte aliphatische Keton  $C_{10}H_{16}O$  wird dadurch die Formel:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 272, 116 u. 275, 164.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 281, 155.

wahrscheinlich gemacht, wonach diese Verbindung als Methyl-2-äthenyl-3-hepten-2-on-6 anzusprechen sein würde.

Wir gedenken auf die Beziehungen der beiden soeben besprochenen ungesättigten Ketone zu dem Methyl-2-hepten-2-on-6 und besonders auch auf die Beziehungen des Wallach'schen Methylheptylenketons (Dimethyl-2.3-hepten-2-on-6) zu dem Tanacetone<sup>1)</sup> in einer späteren Mittheilung zurückzukommen.

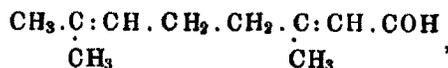
Wir sind den Herren Dr. R. Schmidt in Holzminden und Dr. J. Helle in Greifswald für die Hülfe, welche sie uns bei Ausführung auch dieser Untersuchung geleistet haben, zu verbindlichem Danke verpflichtet.

Berlin und Greifswald im Juli 1895.

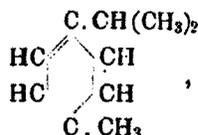
433. Ferd. Tiemann und R. Schmidt: Ueber die Umwandlung von *d*- und *l*-Linalool und Geraniol in Terpinhydrat.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Bei der durch saure Agentien bewirkten Condensation von Citral:



zu Cymol:



tritt, wie in der vorstehenden Mittheilung erläutert worden ist, eine Verschiebung einer der beiden im Linalool vorhandenen doppelten Bindungen ein. Diese Verschiebung wird voraussichtlich stattfinden, indem die Elemente des Wassers sich an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome anlagern und Wasser an einer anderen Stelle des Moleküls wieder abgespalten wird. Es ist daher von Interesse, die hydroxylierten gesättigten Verbindungen kennen zu lernen, welche unter der Einwirkung saurer Agentien durch Anlagerung von Wasser an die Verbindungen der Geraniolreihe entstehen.

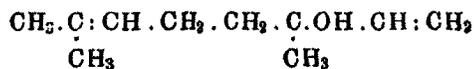
Wenn man *l*-Linalool oder auch *d*-Linalool (Coriandrol) Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur mit dem zwanzigfachen Gewichte fünfprocentiger Schwefelsäure schüttelt, so gehen beide Alkohole schliesslich vollständig in Lösung, und Aether entzieht der sauren

<sup>1)</sup> Siehe F. W. Semmler, diese Berichte 25, 3343.

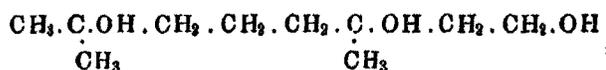
wässrigen Lösung die den angewandten Alkoholen nahezu entsprechende Menge von Terpinhydrat. Dieses kann durch Waschen mit kaltem Benzol von Spuren eines anhaftenden Oeles befreit und durch Umkrystallisiren aus warmem Benzol gereinigt werden. Man darf die Benzollösung allerdings nicht lange Zeit kochen, da sonst unter Wasseraustritt Uebergang des Terpinhydrats in Terpin stattfindet. Das erhaltene Terpinhydrat schmilzt scharf bei 117—118° und ist als solches auch durch Ueberführung in Terpin und flüssiges Terpeneol charakterisirt worden.

Die Möglichkeit war nicht ausgeschlossen, dass die optisch activen Alkohole *l*- und *d*-Linalool optisch active Terpinhydrate liefern. Das erhaltene Terpinhydrat hat sich aber als optisch inactiv erwiesen. Terpinhydrat ist das Endproduct der Hydrolyse von *d*- und *l*-Linalool. Wir haben begreiflicher Weise auch den Versuch gemacht, Zwischenproducte dieser Hydrolyse zu fassen. Zu dem Ende wurde das nach mehrtägigem Schütteln unverändert gebliebene Linalool durch den Scheidetrichter und Filtriren unter Anwendung eines nassen Filters von der wässrigen Lösung getrennt. Die letztere giebt indessen auch in diesem Falle an Aether im Wesentlichen nur Terpinhydrat ab.

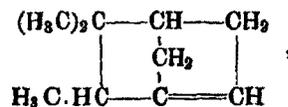
Aehnlich, aber doch etwas verschieden von *d*- und *l*-Linalool, verhält sich der optisch inactive primäre Alkohol Geraniol. Auch dieser wird bei genügend langem Schütteln vollständig von der fünfprocentigen Schwefelsäure aufgenommen. Aether entzieht der wässrigen Lösung aber einen Syrup, welcher nur allmählich zu Terpinhydrat erstarrt. Ob in dem Syrup eine durch unvollständige Hydrolyse des Geraniols gebildete Verbindung, welche an feuchter Luft langsam in Terpinhydrat übergeht, vorliegt oder enthalten ist, haben wir noch nicht zu entscheiden vermocht. Der endgültige Uebergang auch des Geraniols in Terpinhydrat ist gleichwohl sicher festgestellt. Der nahezu quantitative Uebergang des Linalools,



in Terpinhydrat fordert dazu auf, für das letztere die Formel:



in Betracht zu ziehen. Man darf indessen nicht vergessen, dass das Terpinhydrat unter der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren noch weit leichter aus dem Pinen:





welches kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält und dementsprechend immer optisch inactiv erhalten worden ist.

Dieser Umstand zeigt ebenfalls an, dass bei dem Uebergang des optisch activen Linalools in optisch inactives Terpinhydrat als Zwischenproduct Terpin entsteht.

Es ist noch nicht angezeigt, derartigen Speculationen weiter nachzugehen. Wohl aber glauben wir von Neuem betonen zu sollen, dass Terpinhydrat höchst wahrscheinlich eine gesättigte Verbindung mit offener Kohlenstoffkette ist. Die Bildung des Terpinhydrats aus dem *d*- und *l*-Linalool und dem Geraniol einerseits und aus dem Pinen andererseits lässt schon jetzt ersehen, dass man es dabei nicht nur mit einfachen Reactionen (Wasseranlagerungen an bestimmten Stellen des Moleküls), sondern in dem einen oder anderen Falle mit einer ganzen Reihe nach einander eintretender Reactionen zu thun hat. Wir folgern daraus von Neuem, dass die Beziehungen der Campherarten und Terpene, sowie der denselben nahestehenden ungesättigten aliphatischen Verbindungen (Linalool, Geraniol etc.) zu dem Cymol nicht so einfache sind, wie man bisher angenommen hat.

Die Bildung des Terpinhydrats aus *d*- und *l*-Linalool und Geraniol bietet aber auch um deswegen Interesse, weil sie das vielfach constatirte gleichzeitige Vorkommen von Verbindungen der Geraniolreihe (Geraniol, Linalool und Citral) und Terpenen (Limonen) in den Pflanzen leicht verständlich macht und weil auch die Deutung der häufig beobachteten, künstlich bewirkten Uebergänge von Linalool, Geraniol u. a. <sup>1)</sup> in Terpene nunmehr keinerlei Schwierigkeiten mehr bietet, da es bekannt ist, dass Terpinhydrat sich in Terpin und Terpeneol und dieses in die Terpene: Dipenteu, Terpinen und Terpinolen, umwandeln lässt.

Da Pinen so leicht in Terpinhydrat überzuführen ist, muss schliesslich auch der umgekehrte Uebergang vom Terpinhydrat zum Pinen zu bewirken sein.

Der Weg, welcher vom Pinen über Borneol zum Campher führt, ist bekannt und gangbar.

Durch die Klarlegung der chemischen Structur des Geraniols und Linalools <sup>2)</sup> sind die Wege zur Synthese dieser Körper geebnet.

Die Ueberführung von Linalool und Geraniol in Terpinhydrat ist in dieser Mittheilung nachgewiesen. Dadurch eröffnen sich, wie man ersieht, Ausblicke auf Wege zur Synthese des Pizens und Camphers, welche bislang nicht in Betracht gezogen werden konnten.

Berlin und Holzminden, im August 1895.

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. 45 (1892), 601.

<sup>2)</sup> Siehe die vorstehende Mittheilung von F. Tiemann und Fr. W. Semmler.

494. Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler: Ueber den  
Abbau des Dihydrocarveols und Limonens.

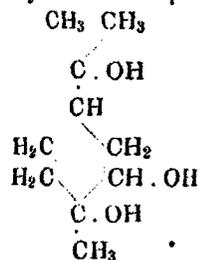
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann).

Um für die Beurtheilung der Richtigkeit der von uns aus den Abbauprodukten des Pinens, des Dihydrocampholenolactons und der beiden isomeren Campholensäuren<sup>1)</sup> auf die Constitution dieser Verbindungen gezogenen Schlüsse immer neue Anhaltspunkte zu gewinnen, haben wir in neuerer Zeit zwei vielfach studirte Verbindungen der sogen. Terpengruppe, Dihydrocarveol und Limonen, nach der gleichen Richtung untersucht. Diese Versuche haben sehr eigenartige Ergebnisse geliefert.

Abbau des Dihydrocarveols.

Das zu den folgenden Versuchen benutzte, unter 14 mm Druck bei 112° und unter gewöhnlichem Druck bei 224—225° siedende Dihydrocarveol<sup>2)</sup>, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, haben wir nach Wallach's Vorschrift durch Reduction einer alkoholischen Lösung des Carvons mittels Natrium bereitet. O. Wallach hat<sup>3)</sup> betont, dass Dihydrocarveol, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, sich ähnlich wie das isomere Terpeneol verhält und namentlich bei der Oxydation auch in ein Trioxyhexahydrocymol umgewandelt wird, welches indessen syrupförmig bleibt und durchaus verschieden von dem aus Terpeneol dargestellten, bei 122° schmelzenden Trioxyhexahydrocymol ist. Beide Trioxyhexahydrocymole spalten unter der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure 2 Moleküle Wasser ab. Das Trioxyhexahydrocymol aus Terpeneol geht dabei<sup>4)</sup> in eine eigenartige Verbindung von der Formel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O über, welche gleichzeitig die physikalischen und auch manche chemische Eigenschaften eines ungesättigten, secundären Alkohols (Carveols) zeigt, sich aber gegen Hydroxylamin wie ein Keton verhält, und welche O. Wallach neuerdings als Carvenon<sup>5)</sup> bezeichnet. Das Trioxyhexahydrocymol aus Dihydrocarveol liefert dagegen ein ungesättigtes isomeres Oxyd<sup>6)</sup>.

Das Trioxyhexahydrocymol aus Terpeneol hat die Formel:



<sup>1)</sup> Siehe die übernächste Abhandlung: F. Tiemann, Zur Kenntniss der Campholengruppe.

<sup>2)</sup> Siehe O. Wallach, Ann. d. Chem. 275, 110.

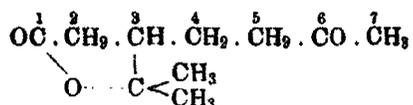
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 277, 151.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 286, 129.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 277, 122.

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 277, 152.

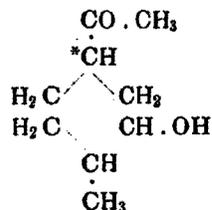
und geht bei weiterer Oxydation in ein Methoäthylheptanonid<sup>1)</sup>



über. Die Oxydation erfolgt also in diesem Falle an den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen, welche zwei Hydroxyle tragen. Einen gleichen Verlauf der Oxydation dürfte man bei dem aus Dihydrocarveol erhältlichen, isomeren Trioxyhexahydrocymol erwarten. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Das aus Dihydrocarveol dargestellte Trioxyhexahydrocymol wurde in stark verdünnter Lösung mit Chromsäure oxydirt, welcher die zur Bildung von Chromisulfat erforderliche Menge Schwefelsäure hinzugesetzt war. Auf 1 Mol.  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$  wurde etwa 1 Mol.  $\text{CrO}_3$  angewandt. Das Gemisch färbt sich auf dem Wasserbade allmählich grün. Nach beendigter Reaction wurde stark angesäuert und ausgefäthert.

Der Aetherrückstand geht unter 22 mm Druck bei 155—156° über und liefert ein farbloses Destillat, welches in einer Kältemischung erstarrt. Die von dem anhaftenden Oele abgesaugten Krystalle lassen sich aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiren. Man erhält dabei lange, weisse Nadeln, welche bei 58—59° schmelzen. Die so dargestellte Substanz ist, wie die nachstehend beschriebenen Versuche gezeigt haben, nach der Formel:



zusammengesetzt, also ein Ketonalkohol und nach der neueren Nomenclatur als Methyl-1-äthylon-4-cyclohexanol-6 zu bezeichnen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ .

Procente: C 69.23, H 10.25.

Gef. » » 68.98, 69.42, » 10.24, 10.46.

Die unter 22 mm bei 155—156° übergegangene Substanz bleibt bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit flüssig, ohne zu erstarren. Es gelingt überhaupt nicht, die gesammte Menge des Destillats zum Erstarren zu bringen, und es ist daher nicht ausgeschlossen, dass das

<sup>1)</sup> Siehe O. Wallach, diese Berichte 28, 1776: F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 28, 1778 und F. Tiemann und R. Schmidt, diese Berichte 28, 1781.

ölige Destillat aus einem Gemenge einer *cis*- und einer *cis-trans*-Con-  
figuration des Ketonalkohols besteht.

Vol.-Gew. bei 22 mm . . . . . 1.0203  
Brechungsindex  $n_D$  . . . . . 1.4734

Berechnet für einen  
Ketonalkohol von der  
Formel  $C_9H_{16}O_2$  Gefunden

Molekularrefraction . . . . 43.18 42.92

In bekannter Weise mit Hydroxylamin behandelt, liefert das be-  
schriebene Methyläthylonocyclohexanol zwei anscheinend stereoisomere  
Oxime von der Formel  $C_9H_{16}O : NOH$ , von denen das eine, in über-  
wiegender Menge gebildete, bei  $128^\circ$  schmilzt.

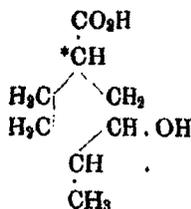
Stickstoffbestimmung: Ber. für  $C_9H_{17}NO_2$ .

Procente: N 8.18.

Gef. » » 8.26.

Methyläthylonocyclohexanol reducirt ammoniakalische Silberlösung,  
wird dadurch aber nicht in eine Säure umgewandelt. Die Ueber-  
führung des Ketonalkohols in eine Säure gelingt dagegen leicht, wenn  
man daraus durch eine alkalische Bromlösung Bromoform bezw.  
Tetrabromkohlenstoff abspaltet.

Methyl-1-cyclohexanol-6-methylsäure-4,



Zu diesem Zweck wird der Ketonalkohol (1 Mol.) mit der Auf-  
lösung von Brom (4 Mol.) in überschüssiger Natronlauge geschüttelt.  
Man entzieht der alkalischen Lösung das gebildete Bromoform durch  
Aether, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt von Neuem mit  
Aether aus. Derselbe hinterlässt beim Verdunsten eine alsbald er-  
starrende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Säure, welche,  
aus einem Gemisch von Aethylacetat und Ligroin umkrystallisirt, bei  
 $153^\circ$  schmilzt.

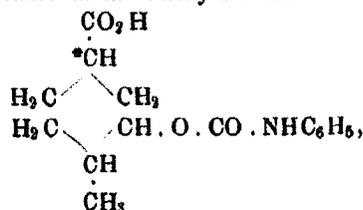
Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}O_3$ .

Procente: C 60.76, H 8.86.

Gef. » » 60.89, » 8.86.

Die Säure zersetzt Natriumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung  
und giebt ein schwer lösliches Silbersalz, welches sich rasch schwärzt.

Das in obiger Säure vorhandene alkoholische Hydroxyl wurde durch Umwandlung der Säure in ihr Phenylurethan:



nachgewiesen. Carbanil reagirt nicht bei Zimmertemperatur. Das Urethan entsteht aber leicht beim Erwärmen. Das zu einem Krystallkuchen erstarrte Reactionsproduct wurde zunächst in Chloroform aufgenommen und durch Umkrystallisiren aus Ligroin in schönen, bei 193—194° schmelzenden Krystallen gewonnen.

Stickstoffbestimmung: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ .  
 Procente: N 5.05.  
 Gef. » » 5.61.

*m*-Oxy-*p*-toluylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$ .

Die Methyl-1-cyclohexanol-6-methylsäure-4 geht in *m*-Oxy-*p*-toluylsäure über, wenn man sie nach dem von A. Einhorn und R. Willstätter<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren mit Brom (6 Atome Brom auf 1 Mol. Säure) im zugeschmolzenen Rohre einige Zeit auf 190° erhitzt. Jedoch verkohlt dabei ein Theil der angewandten Säure, während der in normaler Weise umgewandelte Theil in schönen Krystallen sublimirt. Das Reactionsproduct kann durch Erwärmen mit Wasser und Natriumamalgam von etwa gebildeten, gebromten aromatischen Säuren befreit werden. Die aus der alkalischen Lösung gefällte Säure ist, wie bereits der unregelmässige Schmelzpunkt ersehen lässt, nicht völlig einheitlich, sondern besteht aus einem Gemisch von viel *m*-Oxy-*p*-toluylsäure mit wenig *p*-Toluylsäure. Auf dieses Versuchsergebniss waren wir gefasst, da die Methyl-1-cyclohexanol-6-methylsäure-4 bei etwaiger Wasserabspaltung tetrahydrirte *p*-Toluylsäure und durch Dehydrogenisation der letzteren *p*-Toluylsäure geben muss. Das aus der alkalischen Lösung gefällte Säuregemisch gab bei der Analyse die folgenden Werthe:

Analyse: Ber. für <i>p</i> -Toluylsäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	Procente: C 70.58, H 5.88.
» » <i>m</i> -Oxy- <i>p</i> -toluylsäure $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$	» » 63.15, » 5.26.
Gef. » »	» » 64.13, » 5.55.

Durch vorsichtiges fractionirtes Fällen alkalischer Lösungen des Säuregemisches ist es schliesslich gelungen, daraus kleine Mengen der bei 180° schmelzenden *p*-Toluylsäure und grössere Mengen der bei 203° schmelzenden *m*-Oxy-*p*-toluylsäure abzuscheiden. Wenn man das Gemenge erhitzt, so sublimirt zuerst die *p*-Toluylsäure.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 280, 88.

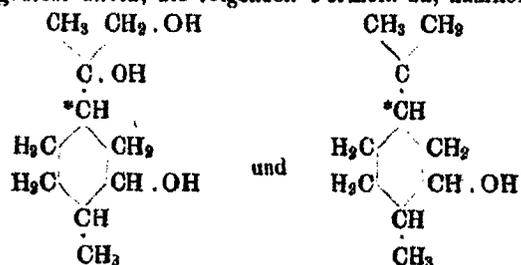
Analyse der *m*-Oxy-*p*-toluylsäure: Ber. für  $C_8H_8O_3$ .

Procente: C 63.15, H 5.26.

Gef. » » 63.31, » 5.28.

Aus den vorstehend erörterten Versuchen ergibt sich die chemische Structur der Methyl-1-cyclohexanol-6-methylsäure-4 und des Methyl-1-äthylon-4-cyclohexanols-6.

Danach kommen aber den beiden Verbindungen, welche als Ausgangsmaterialien zur Darstellung der soeben erörterten Oxydationsproducte gedient haben, die folgenden Formeln zu, nämlich:



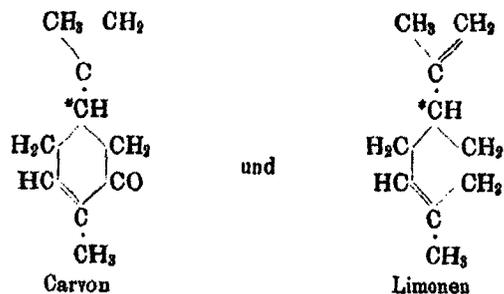
dem Trioxyhexahydrocymol aus Dihydrocarveol      dem Dihydrocarveol.

In dem Carvon,  $C_8H_{14}O$ , aus welchem das Dihydrocarveol gewonnen worden ist, steht das Carbonyl, wie aus dem Uebergang des

Carvons in Carvacrol folgt, zu der  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ -Gruppe in benachbarter Stellung.

Ferner muss im Carvonmolekül dieselbe  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ -Gruppe an das zweitbenachbarte Kohlenstoffatom des Ringes doppelt gebunden sein, da das Oxim des Carvons<sup>1)</sup> durch Salzsäureabspaltung aus dem Nitrosylchlorid des Limonens zu erhalten ist.

Die chemischen Structuren des Carvons und Limonens sind demnach durch die folgenden Formeln:



Carvon

Limonen

wiederzugeben.

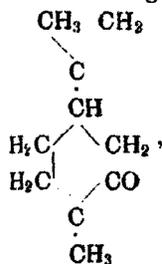
<sup>1)</sup> Siehe Goldschmidt und Zürrer, diess Berichte 18, 2220 und O. Wallach, Ann. d. Chem. 246, 227 und 268.

Die erörterten Uebergänge, nämlich vom Carvon zum Dihydrocarveol, von diesem zu dem entsprechenden Trioxyhexahydrocymol, von diesem zum Methyl-1-äthylon-4-cyclohexanol-6, vollziehen sich, ebenso wie die Umwandlung des Limonennitrosylchlorids in Carvoxim, ohne dass die gebildeten Verbindungen aufhören, optisch activ zu sein, wenn man sie aus optisch activen Ausgangsmaterialien darstellt. In allen diesen Verbindungen ist es das mit der Gruppe

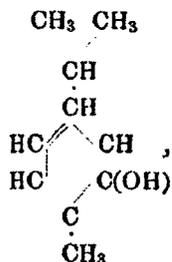
$\begin{array}{l} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \end{array}$  in Verbindung stehende, in den obigen Formeln mit einem

Stern bezeichnete Kohlenstoffatom, welches die optische Activität der betreffenden Substanzen bedingt. Im Gegensatz zu einer von A. v. Baeyer<sup>1)</sup> ausgesprochenen Ansicht bewährt sich mithin die van't Hoff-Le Bel'sche Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom auch bei den cyclischen Verbindungen, ohne dass eine Erweiterung derselben sich vorläufig als nothwendig erweist.

Dass die optische Activität bei den in dieser Mittheilung erörterten Umwandlungen erhalten bleibt, ist unseres Erachtens der sicherste Beweis dafür, dass die betreffenden Reactionen einfache sind und dass im Verlauf derselben intramolekulare Umwandlungen nicht stattfinden. Dagegen glauben wir besonders darauf aufmerksam machen zu sollen, dass ein sehr einfach erscheinender und bislang als solcher auch aufgefasster Process, nämlich die Umwandlung des optisch activen Carvons:



in das Benzolderivat Carvacrol:

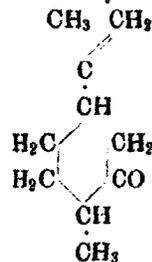


in gleicher Weise wie der ebenso einfach erscheinende Uebergang vom

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3495.

Citral in Cymol — vergleiche die vorhergehenden Abhandlungen — erst erfolgen kann, indem mehrere chemische Reactionen (wiederholte Anlagerung und Abspaltung von Wasser) nach einander eintreten.

Abbau des Dihydrocarvons.



Um den geschilderten Abbau des Dihydrocarveols zu controlliren, haben wir das bei 222° siedende Dihydrocarvon, welches zu diesem Zweck sowohl durch Oxydation des Dihydrocarveols als auch durch die in alkalischer Lösung mit Zinkstaub bewirkte Reduction des Carvons dargestellt worden war, in genau gleicher Weise zuerst mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung bei niedrigerer Temperatur dihydroxyliert und das dabei erhaltene Rohproduct alsbald durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in ein Diketon übergeführt. Dasselbe siedete unter 22 mm Druck bei 152—160° und wurde durch Umwandlung in ein Dioxim als solches charakterisirt. Das Dioxim lässt sich durch wiederholtes Aufnehmen in absolutem Aether reinigen und aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisiren. Es wird dabei eine bei 197—198° schmelzende, schwer lösliche und eine bei 175—176° schmelzende, leichter lösliche Modification des betreffenden Dioxims gewonnen.

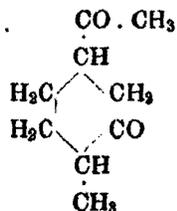
Analyse der bei 197—198° schmelzenden Modification: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{14}(\text{NOH})_2$ .

Procente: C 58.65, H 8.69, N 15.21.  
 Gef. » » 58.96, » 8.32, » 15.53.

Stickstoffbestimmung in der bei 175—176° schmelzenden Modification:  
 Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Procente: N 15.21.  
 Gef. » » 15.53.

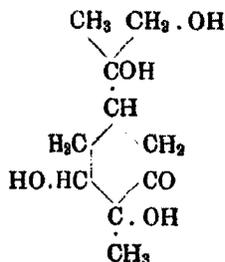
Die angeführten Zahlen genügen, um darzuthun, dass die unter 22 mm Druck bei 152—160° siedende Substanz das erwartete, nach der Formel



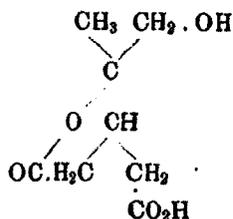
zusammengesetzte Methyl-1-äthylon-4-cyclohexanon-6 ist und dass demnach der Abbau des Dihydrocarvons unter den angegebenen Bedingungen genau ebenso wie der des Dihydrocarveols erfolgt.

#### Abbau des Carvons.

Die Oxydation des Carvons mit Kaliumpermanganat ist bereits von O. Best<sup>1)</sup> ausgeführt worden, welcher dabei eine in Aether schwerlösliche, bei 190—192° schmelzende, von ihm als Oxyterpenylsäure bezeichnete Säure von der Formel  $C_8H_{12}O_5$  erhalten und von dieser constatirt hat, dass sie unter der wasserentziehenden Wirkung alkoholischer Salzsäure in ein bei 129° schmelzendes Dilacton von der Formel  $C_8H_{10}O_4$  übergeht. O. Wallach<sup>2)</sup> hat die Resultate der von O. Best ausgeführten Untersuchung bestätigt; er betont, dass die Oxyterpenylsäure auch bei der Destillation im luftverdünnten Raume leicht in das bei 129° schmelzende Dilacton übergeht, und dass sich ausser der Oxyterpenylsäure bei der Oxydation des Carvons mit Kaliumpermanganat eine von O. Best nicht weiter beachtete, mit der Terpenylsäure  $C_8H_{12}O_4$  isomere, ausgesprochen zweibasische Säure vom Schmelzpunkt 94—95° bildet. Nach den in dieser Mittheilung erörterten Versuchsergebnissen unterliegt es keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von Chamäleonlösung auf Carvon zunächst eine Verbindung von der Formel:



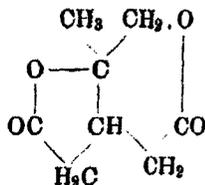
entstehen wird, welche eine Oxyterpenylsäure von der Formel:



und durch Wasserabspaltung aus derselben ein  $\gamma$ - $\delta$ -Dilacton von der Formel:

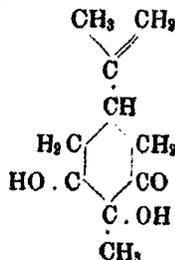
<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1218.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1496.

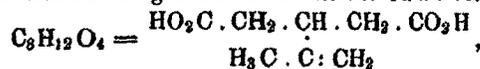


liefern wird, wenn die Oxydation des durch Anlagerung von vier Hydroxylen an das Carvon gebildeten Methyl-1-metho-4<sup>1</sup>-äthyldiols-4<sup>1</sup>, 4<sup>2</sup>-cyclohexanon-6-diols-1, 2 im Cyclohexanring erfolgt.

Es liegt ferner auf der Hand, dass durch eine nur theilweise Hydroxylierung des Carvons eine Verbindung von der Formel:

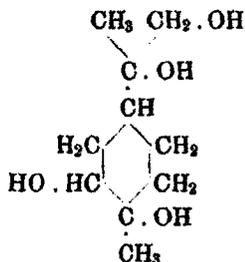


d. h. ein Methyl-1-metho-4<sup>1</sup>-äthenyl-4-cyclohexanon-6-diol-1, 2 entstehen kann, welches bei der alsbaldigen weiteren Oxydation des hydroxylierten Cyclohexanondioloringes eine zweibasische Säure von der Formel:



d. h. eine Methoäthylen-3-pentandisäure liefern kann. Wir sind daher der Ansicht, dass diese Formel für die von O. Wallach bei der Oxydation von Carvon neben Oxyterpenylsäure erhaltenen zweibasischen Säure vom Schmelzpunkt 94—95° in Betracht zu ziehen ist.

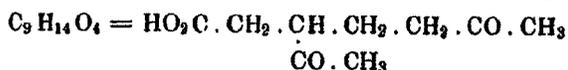
Limonen wird durch verdünnte Kaliumpermanganatlösung, wie G. Wagner<sup>1)</sup> gezeigt hat, in den vieratomigen gesättigten Alkohol Limonetril übergeführt. Die chemische Structur des Limonetrils wird nach den in dieser Mittheilung gegebenen Erläuterungen durch die Formel



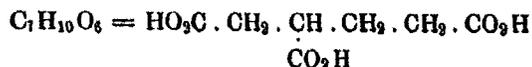
zum Ausdruck gebracht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2307.

Durch den weiteren Abbau des Limonetrils nach der von uns befolgten Methode muss daraus eine Diketosäure von der Formel:



entstehen, welche unter der Einwirkung alkalischer Bromlösung in eine Tricarbonsäure von der Formel



übergehen sollte. Die nach der soeben bezeichneten Richtung angestellten Versuche haben auch diese Voraussetzung und damit die für das Limonen aus seinen Beziehungen zum Carvon sich bereits mit Sicherheit ergebende chemische Structur von Neuem bestätigt. Wir sind damit beschäftigt, die soeben erwähnten beiden Verbindungen näher zu charakterisiren und behalten uns vor, darauf später zurückzukommen.

Unseres Erachtens giebt es kaum eine unter Zugrundelegung der durch den Cymoltypus gegebenen Anordnung der Kohlenstoffatome ableitbare Formel, welche für Limonen und Carvon nicht bereits aufgestellt worden ist. So hat, von falschen Voraussetzungen, nämlich vermeintlich directen Beziehungen der völlig verschieden construirten Verbindungen: Pinen<sup>1)</sup> einerseits und Limonen und Carvon andererseits, ausgehend, z. B. G. Wagner<sup>2)</sup> die in dieser Abhandlung als zutreffend nachgewiesenen Formeln des Limonens und Carvons bereits früher aufgestellt. Das von Hrn. G. Wagner immer von Neuem in die Discussion gezogene Pinol steht nach unseren Beobachtungen ebensowenig wie das Terpeneol zu dem Pinen in directer Beziehung. Wir werden unsere mit dem Pinol gemachten Erfahrungen in diesen Berichten erörtern, nachdem Hr. O. Wallach, welcher, wie wir von ihm wissen, diese Verbindung weiter bearbeitet, die dabei erhaltenen Resultate veröffentlicht hat.

Berlin und Greifswald, im Juli 1895.

<sup>1)</sup> Siehe die Mittheilung von F. Tiemann und Fr. W. Semmler über Pinen. Diese Berichte 28, 1344.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1636 und 27, 2270.

485. Fr. Mahla und Ferd. Tiemann: Zum Abbau der Camphersäure.

[Aus dem Berliner I. chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. August.)

Anlass zu den folgenden Versuchen ist die Aufstellung der Campherformel gewesen, welche der eine von uns<sup>1)</sup> vor wenigen Monaten veröffentlicht hat. Wir haben den Abbau der Camphersäure nach mehreren Richtungen von Neuem verfolgt, um dadurch weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der betreffenden Campherformel zu gewinnen.

Das erste Oxydationsproduct der zweibasischen Camphersäure,  $C_{10}H_{16}O_4$  ist eine von Wreden<sup>2)</sup> aus dem Bromcamphersäureanhydrid durch Kochen mit Wasser gewonnene, einbasische Lactonsäure von der Formel  $C_{10}H_{14}O_4$ , welche bei  $201^\circ$  schmilzt und als Camphansäure bekannt ist. Roser<sup>3)</sup> hat die Camphansäure unter den Producten der mit Salpetersäure bewirkten Oxydation des Camphers nachgewiesen und Bulbiano<sup>4)</sup> hat dargethan, dass kleine Mengen von Camphansäure auch bei der Oxydation der Camphersäure mit Kaliumpermanganat entstehen.

Hlasiwetz und Grabowski<sup>5)</sup> glauben, beim Schmelzen von Campher mit Kaliumhydrat neben Pimelinsäure (Isopropylbernsteinsäure) eine zähflüssige Oxycamphersäure von der Formel  $C_{10}H_{16}O_5$  erhalten zu haben. Kachler<sup>6)</sup> hat bereits constatirt, dass die vermeintliche Oxycamphersäure von Hlasiwetz und Grabowski aus einem Gemisch mehrerer, bei der Kalischmelze aus Campher bezw. Camphersäure gebildeter organischer Säuren besteht. Trotzdem ist die betreffende Oxycamphersäure weiter in den Lehrbüchern der organischen Chemie aufgeführt<sup>7)</sup>. Für die Beurtheilung der chemischen Structur des Camphers und der Camphersäure ist es von Interesse, festzustellen; ob ausser der noch nicht isolirten Oxycamphersäure, welche der Camphansäure entspricht, eine zweite Oxycamphersäure auf dem von Hlasiwetz und Grabowski eingeschlagenen Wege zu erhalten ist.

Oxydation der Camphersäure durch die Kalischmelze.

Zu dem Ende haben wir grössere Mengen der bei  $182^\circ$  schmelzenden *d*-Camphersäure mit dem sieben und einhalbfachen Gewicht mit wenig Wasser versetzten Kaliumhydrats verschmolzen und die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1079.

<sup>4)</sup> Rend. Accad. Lincei 1893, Vol. 2, p. 241.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 163, 133.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 145, 212.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 18, 3112.

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 169, 174.

<sup>7)</sup> Siehe z. B. Beilstein's Handbuch der organ. Chemie, 3. Aufl., Bd. I, S. 771.

Temperatur dabei über 400° getrieben. Wir haben das Schmelzen 20–40 Minuten fortgesetzt, bis die stürmische Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte. Die *d*-Camphersäure hat sich dabei als eine äusserst beständige Verbindung erwiesen.

Der in Wasser gelösten, mit Schwefelsäure angesäuerten Schmelze werden die vorhandenen organischen Säuren durch Aether entzogen. Wir constatirten durch einen besonderen Versuch, dass die mit Aether extrahirte wässrige Lösung nach dem Neutralisiren mit Kaliumcarbonat einen rein anorganischen, nur aus Kaliumsulfat bestehenden Rückstand hinterlässt.

Der bei Verarbeitung von 200 g Camphersäure ca. 185 g wiegende Aetherrückstand wurde durch Destillation mit Wasserdampf von flüchtigen organischen Säuren (Essigsäure und Isobuttersäure) befreit und in Wasser aufgenommen. Aus der mit Ammoniak genau neutralisirten wässrigen Lösung schieden sich auf Zusatz überschüssigen Chlorcalciums beim Kochen reichliche Mengen von pimelinsaurem Calcium ab. Das Calciumsalz gab bei dem Versetzen mit Salzsäure Krystalle, welche bei 112–113° schmolzen und sich leicht in Aether lösten. Bei dem Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wurde die Bildung von Calciumsulfat beobachtet. Die bei 113° schmelzenden Krystalle enthalten demnach noch kleine Mengen eines sauren, in Aether löslichen Calciumsalzes. Die davon durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Schwefelsäure befreite Säure wurde schliesslich in Chloroform aufgenommen, zeigte, aus dieser Lösung mit Ligroin gefällt, den Schmelzpunkt 118° und im Uebrigen alle für die Isopropylbernsteinsäure angegebenen Eigenschaften. Sie spaltet beim Sieden Wasser ab und liefert ein um 250° siedendes Anhydrid. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche scharf auf Pimelinsäure,  $C_7H_{14}O_4$  stimmen. Dieselbe ist äusserst löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und in lauwarmem Wasser. Sie ist optisch inactiv und lässt sich auf dem angegebenen Wege in wohl ausgebildeten Krystallen gewinnen. Wir führen diese Eigenschaften an, weil der Schmelzpunkt der trikline Krystallkrusten bildenden Isopropylbernsteinsäure<sup>1)</sup> neuerdings als bei 103° liegend, also entschieden zu niedrig angegeben wird. Aus 200 g *d*-Camphersäure wurden auf die angegebene Weise 28 g reine Pimelinsäure gewonnen.

Die vom pimelinsaurem Calcium abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure ausgeäthert. Den Aetherrückstand löst man in Wasser, neutralisirt mit Ammoniak und versetzt mit überschüssigem Zinkchlorid, wobei sich schon bei gewöhnlicher Temperatur *d*-camphersaures Zink abscheidet. Die daraus in

<sup>1)</sup> Siehe Beilstein's Handbuch der Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 677.

Freiheit gesetzte *d*-Camphersäure zeigte trotz des vorangegangenen Erhitzens auf ca. 400° in der Kalischmelze die normale Rechtsdrehung und ging wie die als Ausgangsmaterial benutzte *d*-Camphersäure beim Erhitzen mit Acetylchlorid in das bei 218° schmelzende *d*-Camphersäureanhydrid über, welchem durch Natriumcarbonat nur Spuren einer bei der angegebenen Anhydrisirung unverändert gebliebenen organischen Säure entzogen werden konnten. Wenn man die, von dem bei gewöhnlicher Temperatur entstandenen Zinkniederschlag abfiltrirte Lösung auf 45–70° erhitzt, krystallisiren von Neuem reichliche Mengen eines Zinksalzes aus. Dieses liefert bei der Zersetzung eine Säure, welche etwas über 140° schmilzt und diesen Schmelzpunkt zuweilen auch nach öfterem Umkrystallisiren nicht ändert. Wenn man die niedrig schmelzende Säure aber mit Acetylchlorid behandelt, das überschüssige Acetylchlorid im Luftstrome absaugt und den Rückstand mit Sodalösung auszieht, so bleibt *d*-Camphersäureanhydrid zurück und in Lösung geht die bei 172° schmelzende, linksdrehende, zur Anhydridbildung unter den angegebenen Bedingungen nicht mehr befähigte *d*-cis-trans-Camphersäure. Unseres Wissens hat zuerst Marsh<sup>1)</sup> darauf aufmerksam gemacht, dass die durch Invertirung der *d*-Camphersäure erhältliche, ein Anhydrid nicht bildende linksdrehende cis-trans-Camphersäure sich von dem Anhydrid der *d*-Camphersäure durch Sodalösung unschwer trennen lässt. O. Aschan<sup>2)</sup> hat später in Gemengen der beiden Säuren die *d*-Camphersäure durch Acetylchlorid in ihr Anhydrid übergeführt und das auf diese Weise erzeugte Anhydrid alsdann durch Sodalösung von der unverändert gebliebenen *d*-cis-trans-Camphersäure geschieden.

Durch unsere Versuche ist der Beweis erbracht worden, dass die *d*-cis-Camphersäure nicht nur durch Erhitzen mit Säuren, sondern auch durch Schmelzen mit Kaliumhydrat theilweise in die *d*-cis-trans-Camphersäure umgelagert wird. Die syrupösen bzw. niedrig schmelzenden Säuren, welche man bei der Kalischmelze der *d*-Camphersäure nach Abscheidung der Pimelinsäure als Calciumsalz und des grössten Theils der unverändert gebliebenen *d*-Camphersäure als bei Zimmertemperatur ausgefallenes Zinksalz erhält, bestehen aus einem Gemenge von *d*-cis-Camphersäure, *d*-cis-trans-Camphersäure und den nicht sofort als Calciumsalz gefällten Antheilen der bei der Kalischmelze gebildeten Pimelinsäure. Ein syrupöses Gemenge der drei genannten Säuren haben Hlasiwetz und Grabowski als Oxycamphersäure angesprochen. Dieses Gemenge lässt sich glatt in die drei genannten Bestandtheile zerlegen, indem man die neutrale wässrige Lösung der daraus erhältlichen Ammoniaksalze abwechselnd mit Zinkchlorid und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, R. 229 und Chem. News 60, 307.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2001.

Calciumchlorid fällt, so zwar, dass man die von den entstandenen Niederschlägen abfiltrirten Lösungen immer von Neuem ansäuert, mit Aether auszieht und erst die wässrige mit Ammoniak neutralisirte Lösung des Aetherrückstandes mit dem einen oder anderen Reagens versetzt, nicht aber einer z. B. Zinkchlorid-haltigen Lösung alsbald Calciumchlorid hinzufügt. Die Calciumniederschläge haben stets ein und dieselbe Pimelinsäure und die Zinkniederschläge das auf die angegebene Weise leicht zu trennende Gemenge von *d*-cis- und *d*-cis-trans-Camphersäure geliefert. Eine syrupöse, nicht durch Calciumchlorid oder Zinkchlorid aus ihrer mit Ammoniak neutralisirten wässrigen Lösung fällbare Säure bleibt dabei nicht übrig. Die Oxycamphersäure von Hlasiwetz und Grabowski ist daher, wie bereits Kachler<sup>1)</sup> beantragt hat, aus der chemischen Literatur zu streichen. Die bei der Kalischmelze der Camphersäure gebildete Isopropylbernsteinsäure (Pimelinsäure) zeigt an, dass die Camphersäure den Atomcomplex  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}$  enthält.

#### Oxydation der Camphersäure mit Salpetersäure und Chromsäuregemisch.

Bei der Oxydation der Camphersäure mit Salpetersäure<sup>2)</sup> oder Chromsäuregemisch<sup>3)</sup> entsteht die von Kachler<sup>4)</sup> zuerst durch Oxydation von Campher und Campholsäure dargestellte Camphoronsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ . Nach dem vorliegenden Beobachtungsmaterial und den von uns angestellten eigenen Versuchen unterliegt es keinem Zweifel, dass dabei als Zwischenproduct die der Camphansäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$  entsprechende Oxycamphersäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$  in einer ersten Phase des Processes gebildet wird. Wir haben Camphansäure dargestellt und constatirt, dass sie bei Anwendung von Chromsäuregemisch als Oxydationsmittel leicht in Camphoronsäure übergeht. Leider ist trotz der verbesserten Methoden zur Darstellung des Bromcamphersäureanhydrids<sup>5)</sup>, die daraus beim Kochen mit Wasser entstehende Camphansäure noch immer ein in grösseren Mengen schwierig zu beschaffendes Ausgangsmaterial.

Die Camphersäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , ist, wie die refractometrische, von J. W. Brühl<sup>6)</sup> ausgeführte Untersuchung ihrer Ester u. s. w. erwiesen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2001.

<sup>2)</sup> Kachler und Spitzer, Wiener Monatshefte 6, 175; J. Bredt, Ann. d. Chem. 226, 251.

<sup>3)</sup> W. Königs, diese Berichte 26, 2337.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 159, 286 und 162, 262.

<sup>5)</sup> H. Rupe und K. Maull, diese Berichte 26, 1200 und K. Auwers und H. Schnell, diese Berichte 26, 1517.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 25, 1797, auch 24, 3727.

hat, eine gesättigte zweibasische Säure, welche demnach einen geschlossenen Kohlenstoffatomring enthalten muss.

Die Camphoronsäure,  $C_9H_{14}O_6$ , ist eine dreibasische Säure, welche einen geschlossenen Kohlenstoffatomring nicht mehr enthalten kann und in welcher sich auch das Hydroxyl der der Camphansäure,  $C_{10}H_{14}O_4$ , entsprechenden Oxycamphersäure,  $C_{10}H_{16}O_5$ , nicht mehr vorfindet.

Bei dem Uebergang von Camphansäure in Camphoronsäure findet mithin ein Oeffnen des in ersterer noch enthaltenen Camphersäureringes statt, indem zwei Kohlenstoffatome desselben in Carboxylgruppen umgewandelt werden. An diesen beiden Kohlenstoffatomen bezw. an einem derselben müssen das Carboxyl- und Hydroxyl haften, welche bei der Oxydation der, der Camphansäure entsprechenden Oxycamphersäure zu Camphoronsäure entfernt werden.

Die dreibasische, durch Wasserabspaltung zwischen zwei Carboxylen leicht in eine einbasische Anhydrosäure übergehende Camphoronsäure,  $C_9H_{14}O_6$ , und ihre Derivate zählen dank zumal den sorgfältigen Untersuchungen von J. Bredt<sup>1)</sup> und seinen Schülern zu den genau charakterisirten organischen Verbindungen. Wir haben alle Beobachtungen Bredt's, für deren Controlle sich uns eine Gelegenheit geboten hat, bestätigt gefunden und sind diesem Forscher für die freundliche Ueberlassung reiner Camphoronsäure und mehrerer ihrer Abkömmlinge für die Zwecke unserer Untersuchung zu verbindlichem Danke verpflichtet.

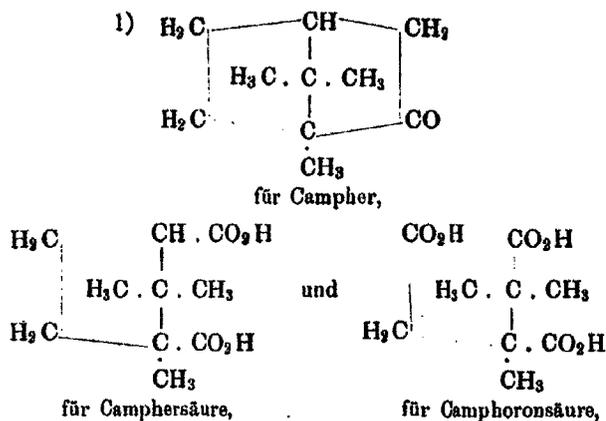
Die chemische Structur der Camphoronsäure ist trotz den angeführten Untersuchungen noch nicht mit Sicherheit ermittelt. Anlass zu einer erneuten Discussion der Constitution der Camphoronsäure, der Camphersäure und des Camphers haben besonders die von W. Koenigs<sup>2)</sup> und auch von J. Bredt<sup>3)</sup> constatirte Bildung von Trimethylbernsteinsäure bei der Oxydation der Camphersäure mit Chromsäuregemisch, sowie die Beobachtung J. Bredt's<sup>4)</sup> gegeben, dass sich bei der trockenen Destillation der Camphoronsäure neben Isobuttersäure, Kohlensäure und Kohlenstoff reichliche Mengen ebenfalls von Trimethylbernsteinsäure bezw. Trimethylbernsteinsäureanhydrid bilden. Die Feststellung dieser Thatsachen hat J. Bredt zur Aufstellung der folgenden Formeln:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 3047; 27, 2092; 28, 316, sowie die in den Ann. d. Chem. publicirten Abhandlungen von J. Bredt, siehe auch O. Aschan, diese Berichte 28, 16.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2337.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 3047.

<sup>4)</sup> loc. cit.



geführt, welche die Bildung einer grösseren Anzahl von Campherderivaten in befriedigender Weise zu interpretiren gestatten, aber, wie der eine von uns dargethan hat<sup>1)</sup>, der Umwandlung des Camphers in Verbindungen der Campholengruppe, sowie den nahen Beziehungen des Camphers zum Pinen nicht ausreichend Rechnung tragen.

Aus den soeben erwähnten Beobachtungen von J. Bredt und W. Königs ergibt sich aber mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass in den Molekülen des Camphers, der Camphersäure und der

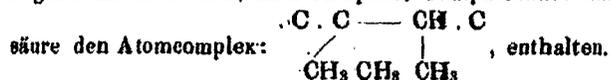
Camphoronsäure der Atomcomplex 
$$\begin{array}{c} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
 vorkommt.

Gegen diese Folgerung lässt sich nur einwenden, dass die bei der trocknen Destillation organischer Verbindungen eintretenden Reactionen wenig durchsichtig seien und dass bei der Oxydation der Camphersäure Trimethylbernsteinsäure in nur kleinen Ausbenten (2—3 pCt.) erhalten werde.

Wir haben, um den Einwand zu prüfen, dass Trimethylbernsteinsäure sich vielleicht während der Oxydation durch Condensation gebildet habe, Gemenge von Propionsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  und Oxyisobuttersäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , sowie von Milchsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  und Isobuttersäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  mit dem von W. Königs benutzten Chromsäuregemisch behandelt; wir haben diese Versuche auch auf Estergemische der genannten Säuren ausgedehnt und die letzteren schliesslich noch durch Zinkchlorid zu condensiren versucht, ohne jemals die Bildung von Trimethylbernsteinsäure bezw. Estern derselben bei diesen Versuchen constatiren zu können. Wir halten daher eine nachträgliche Condensation von Oxydations- bezw. Spaltungsproducten der Camphersäure bezw.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1079.

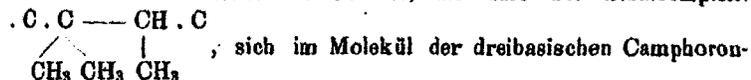
Camphoronsäure zu Trimethylbernsteinsäure für ausgeschlossen und folgern mit J. Bredt, dass Campher, Camphersäure und Camphoronsäure den Atomcomplex:



Diese Folgerung wird übrigens auch durch eine schon seit längerer Zeit in der chemischen Literatur verzeichnete Beobachtung gestützt. Kullhem<sup>1)</sup> hat bereits im Jahre 1872 durch Oxydation von Campher mit Salpetersäure die sogenannte Dinitroheptylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_2\text{O}_2$ , dargestellt, von welcher Kachler<sup>2)</sup> nachgewiesen hat, dass sie bei Einwirkung von Baryumhydrat sowie von sauren Reduktionsmitteln schliesslich den gesammten Stickstoff abspaltet und in Kohlensäure sowie Methylisopropylketon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_2$  zerfällt. Man ersieht alsbald, dass die Bildung von Isopropylketon aus Campher

auf das Vorhandensein des Atomcomplexes  $\begin{array}{c} : \text{C} \quad \quad \quad \text{C} : \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$  im Molekül des letzteren hinweist.

Ein weiterer sichererer Schluss, als dass der Atomcomplex:



#### Oxydation der Camphersäure mit Kaliumpermanganat.

Unter den geschilderten Umständen haben wir mit ganz besonderem Interesse die Verbindungen verfolgt, welche L. Albiano bei der Oxydation der Camphersäure mit Kaliumpermanganat erhalten hat. Albiano<sup>3)</sup> hat dargethan, dass in der Auflösung von 100 g Camphersäure 50 g Natriumhydrat und 220 g Kaliumpermanganat in 10 L Wasser, wenn man sie mehrere Wochen bei Zimmertemperatur sich selbst überlässt, das Kaliumpermanganat allmählich reducirt wird, und dass sich unter den dabei entstehenden Oxydationsproducten der Camphersäure kleine Mengen von der bereits erwähnten Camphersäure und auch von Camphoronsäure befinden.

Das Auftreten dieser beiden Verbindungen beweist, dass das Camphersäuremolekül durch Kaliumpermanganat an derselben Stelle wie durch Salpetersäure und Chromsäuregemisch angegriffen bezw. aufgespalten wird.

Balbiano hat ferner beobachtet, dass als Hauptproduct der von ihm ausgeführten Oxydation eine zweibasische, in Wasser, Alkohol und

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 163, 232.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 191, 173.

<sup>3)</sup> Rendiconti, Acc. Lincei 1893, Vol. I 278, Vol. II, 240.

Aether leicht lösliche Säure von der Formel  $C_8H_{12}O_3$  <sup>1)</sup> entsteht, welche, wie die von uns im Vorstehenden betonten Verhältnisse direct ersehen lassen, das Product einer etwas weiter als bis zur Camphoronsäure,  $C_9H_{14}O_6$ , fortgeschrittenen Oxydation der Camphersäure ist und mithin zur Camphoronsäure in naher Beziehung stehen muss.

Balbiano hat die bei  $120^\circ$  schmelzende Säure aus ihrem gut krystallisirenden Calciumsalze von der Formel,  $CaC_8H_{10}O_3 + 2H_2O$ , abgeschieden und die Säure auf bekanntem Wege in den unter 20 mm Druck bei  $164-165^\circ$  siedenden Dimethylester,  $C_8H_{10}O(COOCH_3)_2$ , übergeführt. Balbiano glaubt, ein Acetyl und Benzoylderivat dieses Aethers erhalten zu haben, und daraus auf die Anwesenheit eines alkoholischen Hydroxyls in der Säure  $C_8H_{12}O_3$  schliessen zu dürfen. Wir kommen auf beide Derivate später zurück.

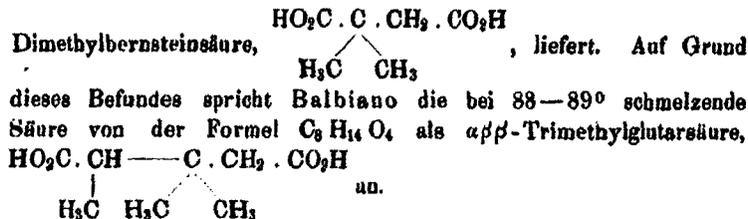
Wie Balbiano beobachtet hat, geht bei längerem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor die Säure,  $C_8H_{12}O_3$ , in eine Säure von der Formel,  $C_8H_{12}O_4$  und eine zweite von der Formel,  $C_8H_{14}O_4$ , wie ersichtlich zwei Producte einer verschieden weit fortgeschrittenen Reduction der Säure  $C_8H_{12}O_3$ , über.

Die zuletzt erwähnten beiden Säuren lassen sich durch Umwandlung in ihre Calciumsalze von einander trennen. Die Säure,  $C_8H_{14}O_4$ , bildet ein nach der Formel,  $CaC_8H_{12}O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ , zusammengesetztes, in überschüssiger Chlorcalciumlösung schwer lösliches Calciumsalz, aus welchem die freie Säure in weissen, prismatischen, aus heissem Wasser umkrystallisirbaren, bei  $88-89^\circ$  schmelzenden, leicht in Essigäther, Alkohol und Aether und wenig in Benzol und Ligroin löslichen Krystallen gewonnen wird.

Die zweite durch eine weniger weit fortgeschrittene Reduction der Säure  $C_8H_{12}O_3$  entstandene Säure von der Formel  $C_8H_{12}O_4$  hat Balbiano aus den Mutterlaugen, aus welchen das Calciumsalz der Säure  $C_8H_{14}O_4$  ankrystallisirt war, durch Ansäuern, Ausäthern und Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Essigäther, Benzol und Ligroin in abgeplatteten, bei  $163-164^\circ$  schmelzenden Prismen gewonnen, welche sich in Alkohol, Aether und warmem Wasser leicht und wenig in Benzol und Ligroin lösen. Balbiano hat constatirt, dass diese bei  $163-164^\circ$  schmelzende Säure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in die bei  $120^\circ$  schmelzende Säure von der Formel  $C_8H_{12}O_3$  zurückverwandelt wird, und hat die bei  $163-164^\circ$  schmelzende Säure von der Formel  $C_8H_{12}O_4$  neuerdings <sup>2)</sup> als Lactonsäure charakterisirt. Als ein letztes wichtiges Resultat der Balbiano'schen Versuche ist zu registriren, dass die bei  $88-89^\circ$  schmelzende Säure von der Formel  $C_8H_{14}O_4$ , welcher ein bei  $81^\circ$  schmelzendes Anhydrid entspricht, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch asymmetrische

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2133.

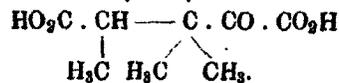
<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1507.



Die Bildung der von Balbiano beschriebenen Säuren lässt sich unter Zugrundelegung der von dem einen von uns aufgestellten Camphersäureformel ohne Schwierigkeit deuten; nur bergen die Angaben über das Hauptoxydationsproduct,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ , noch einige Unklarheiten, welche das alsbaldige Erkennen der chemischen Structur dieser Säure verhindern.

Um sicher festzustellen, ob die neue Campherformel zutrifft oder nicht, war es daher nothwendig, auch die Balbiano'schen Versuche zu wiederholen.

Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure,



Wir haben genau nach Balbiano's Vorschrift Camphersäure mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Die vom Mangan-superoxydhydrat abfiltrirte Lösung wurde eingedampft, angesäuert und angeäthert. Den Aetherrückstand versetzten wir mit Wasser, filtrirten von der sich dabei ausscheidenden, unverändert gebliebenen Camphersäure ab, behandelten die wässrige Lösung mit Wasserdampf, um daraus die gebildeten flüchtigen organischen Säuren zu verjagen, neutralisirten die zurückbleibende saure Flüssigkeit genau mit Natriumhydrat, setzten Chlorcalcium in grossem Ueberschuss hinzu und erhitzen längere Zeit zum Sieden, wobei sich das Calciumsalz der bei 120° schmelzenden Säure  $\text{CaC}_8\text{H}_{10}\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$  abschied, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde.

Die daraus durch Salzsäure abgeschiedene, in Aether aufgenommene Säure krystallisirt nach mehrtägigem Stehen und kann durch Waschen mit Chloroform unschwer von anhaftenden Verunreinigungen befreit werden. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther, wird aber von Chloroform nur wenig aufgenommen, und schmilzt bei 120°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$ .

Procente: C 51.06, H 6.33.

Gef. » » 50.99, » 6.24.

Die Säure liefert beim Titriren mit Alkalilauge Werthe, welche scharf auf die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , also auf eine zweibasische Säure stimmen.

Das neutrale, bei 172° unter Zersetzung schmelzende Ammoniak-  
salz,  $C_8H_{10}O(CO_2NH_4)_2$  verliert, wenn man es längere Zeit an der  
Luft liegen lässt oder bei 100° trocknet, 1 Mol. Ammoniak unter Bil-  
dung des sauren Salzes  $C_8H_{10}O \left( \begin{smallmatrix} CO_2H \\ CO_2NH_4 \end{smallmatrix} \right)$ .

Stickstoffbestimmung in dem sauren Salze:

Ber. Procente: N 6.83.

Gef. » » 7.06.

Das aus der wässrigen Lösung des neutralen Natriumsalzes ge-  
fällte Silbersalz gab bei der Analyse die folgenden Werthe:

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{10}O(CO_2Ag)_2$ .

Procente: Ag 53.83.

Gef. » » 53.73.

Es können mithin Zweifel nicht obwalten, dass man es in der  
Säure  $C_8H_{12}O_5$  mit einer zweibasichen Säure zu thun hat.

Die Säure kann aber nicht, wie Balbiano annimmt, ein alkoholi-  
sches Hydroxyl enthalten. Die darin vorhandene Kohlenstoffkette ist  
unzweifelhaft offen. Einer hydroxylierten zweibasichen Säure von der  
Formel  $C_8H_{12}O_5$  entspricht eine nicht hydroxylierte Säure von der  
Formel  $C_8H_{12}O_4$ . Diese würde nach dem Typus  $C_nH_{2n-4}O_4$  zusammen-  
gesetzt, also ungesättigt sein, da den gesättigten aliphatischen Dicar-  
bonsäuren die allgemeine Formel  $C_nH_{2n-2}O_4$  zukommt.

Eine ungesättigte Säure kann sich aber nicht bei der mit einem  
Ueberschuss von Kaliumpermanganat während mehrerer Wochen aus-  
geführten Oxydation der Camphersäure bilden.

Dementsprechend hat sich herausgestellt, dass die Säure von der  
Formel  $C_8H_{12}O_5$  keine Oxyssäure, sondern die nach der Formel:  
 $HO_2C \cdot CH \text{---} C \cdot CO \cdot CO_2H$

$\begin{array}{c} | \qquad \diagdown \qquad \diagup \\ H_3C \quad H_3C \quad CH_3 \end{array}$ 
, zusammengesetzte Methyl-2-dimethyl-

3-pentanon-4-disäure, also eine Ketonsäure ist. Dieselbe giebt mit Hy-  
droxylamin eine leicht zerfliessliche Oximsäure und mit Bromphenyl-  
hydrazin in Eisessiglösung eine bei 161—162° schmelzende, aus Essig-  
säure umkrystallisirbare Bromphenylhydrazonsäure.

Ueber ihre chemische Structur liefert der folgende Versuch sichere  
Auskunft.

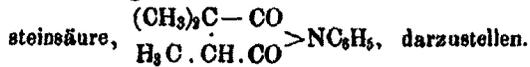
Der eine <sup>1)</sup> von uns hat wiederholt beobachtet, dass gewisse  
Ketondicarbonensäuren, welche das Ketoncarbonyl in Verbindung mit  
einer Carboxylgruppe enthalten, beim Erhitzen über ihren Schmelz-  
punkt Kohlenoxyd abspalten und in die entsprechenden Dicarbonensäuren,  
bezw. deren Anhydride übergehen. Eine ähnliche Kohlenoxydabspal-

<sup>1)</sup> Ferd. Tiemann und Paul Krüger, diese Berichte 26, 2685 u. 2698.  
Siehe den Uebergang von Iregonontricarbonsäure und Ionegonontricarbon-  
säure in Ioniregentricarbonsäure.

tung aus den Estern von Ketondicarbonsäuren ist neuerdings auch von W. Wislicenus<sup>1)</sup> und Anschütz<sup>2)</sup> constatirt worden. Die Säure von der Formel  $C_8H_{12}O_5$  verhält sich ebenso und geht, wenn man sie auf  $170 - 220^\circ$  erhitzt, unter Kohlenoxydentwicklung und Wasserabspaltung in das Anhydrid der Trimethylbernsteinsäure über.

Die geschilderte Umsetzung erfolgt nahezu quantitativ, ohne Verkohlungen oder erhebliche Bräunung. Das Trimethylbernsteinsäureanhydrid wird in Gestalt eines hellgelben Oeles gewonnen. Dieses erstarrt nicht sofort, weil ihm kleine Mengen von Isobuttersäure, vielleicht auch von Propionsäure beigemischt sind, welche von einer leicht verständlichen anderweitigen Spaltung der Säure  $C_8H_{12}O_5$  herrühren.

Auf dem von Auwers, Ostwald und Thorpe<sup>3)</sup> empfohlenen Wege, d. h. durch Kochen des erzeugten noch nicht völlig reinen Trimethylbernsteinsäureanhydrids mit Anilin, Behandlung des Reactionproductes mit Salzsäure und Umkrystallisiren der dabei ungelöst bleibenden Krystallmasse aus Alkohol gelingt es ohne Schwierigkeit, daraus das genau bei  $129 - 130^\circ$  schmelzende Anilinder Trimethylbernsteinsäure,

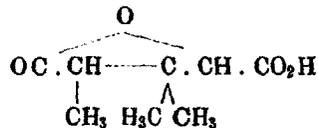


Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{15}NO_2$ .

Procente: C 71.89, H 6.91, N 6.45.

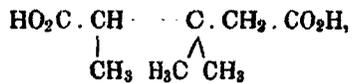
Gef. „ „ 72.00, „ 7.21, „ 7.03.

Die soeben erörterte Umwandlung der bei  $120^\circ$  schmelzenden Säure von der Formel  $C_8H_{12}O_5$  lässt noch nicht ersehen, ob die  $CO \cdot CO_2H$ -Gruppe dieser Säure dem dimethylirten oder dem monomethylirten Kohlenstoffatom der Trimethylbernsteinsäure anhaftet. Ueber diese Frage geben aber die von Albiano ausgeführten Umwandlungen der Säure  $C_8H_{12}O_5$  willkommenen Aufschluss. Das erste daraus durch Jodwasserstoffsäure erhaltene, bei  $163 - 164^\circ$  schmelzende Reductionsproduct  $C_8H_{12}O_4$  ist die nach der Formel:



zusammengesetzte Methyl-2-dimethyl-3-pentanolid-1.4-säure-5.

Durch weitere Reduction entsteht daraus die bei  $88 - 89^\circ$  schmelzende Methyl-2-dimethyl-3-pentandisäure,



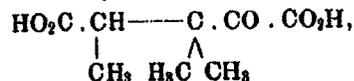
welche nur diese und keine andere Constitution haben kann, da sie

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 792.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 285, 235,

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1305.

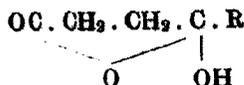
bei weiterer Oxydation in asymmetrische Dimethylbernsteinsäure (Dimethyl-2-butandisäure) übergeht. Daraus ergibt sich aber der strenge Nachweis, dass das nach der Formel  $C_8H_{12}O_6$  zusammengesetzte, bei  $120^\circ$  schmelzende, in schwach alkalischer Lösung aus Camphersäure bezw. Camphoronsäure entstehende Oxydationsproduct, wie bereits angegeben, Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure,



ist.

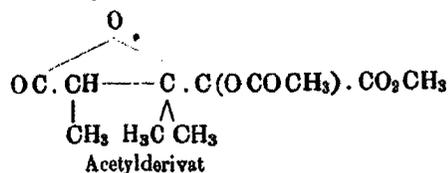
In dieser Verbindung steht das Ketoncarbonyl zu einer der beiden Carboxylgruppen in der  $\gamma$ -Stellung.

Es ist bekannt<sup>1)</sup>, dass die  $\gamma$ -Ketonensäuren sich in Oxy lactone (Oxylide) von der allgemeinen Formel:

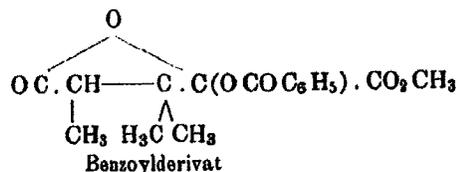


umzulagern vermögen.

Dem Acetyl- und Benzoylderivat, welche Balbiano<sup>2)</sup> durch Erhitzen von Benzoylchlorid bezw. Essigsäureanhydrid mit dem Dimethylester der Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure dargestellt hat, werden demnach die folgenden Formeln:



und



zukommen.

Die betreffenden Verbindungen sind hochsiedende ölige Flüssigkeiten. Die von Balbiano analysirten Präparate dürften nicht frei von unverändertem Dimethylester gewesen sein. Unter dieser Voraussetzung stimmen die bei der Analyse derselben gefundenen Zahlen soweit, als dies von solchen Verbindungen erwartet werden darf, mit den aus obigen Formeln berechneten Werthen überein, wie es die nachstehende Zusammenstellung ersieht lässt.

<sup>1)</sup> Siehe J. Bredt, Ann. d. Chem. 236, 228 und 256, 321.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2135.

Acetylderivat. Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{16}O_3$ .

Procente: C 54.09, H 6.56.

Gef. von Balbiano » » 53.58, » 7.47.

Benzoylderivat. Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{18}O_6$ .

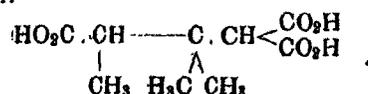
Procente: C 62.75, H 5.88.

Gef. von Balbiano: » » 63.48, » 7.16.

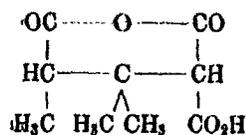
Constitution der Camphoronsäure, Camphersäure,  
Camphansäure und Lauronolsäure.

Die bei der Oxydation der Camphersäure bzw. Camphoronsäure mit Kaliumpermanganat entstehende, bei  $120^\circ$  schmelzende zwei-basische Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure,  $C_8H_{12}O_6$ , unterscheidet sich von der dreibasischen Camphoronsäure,  $C_9H_{14}O_6$ , dadurch, dass sie ein Sauerstoffatom an Stelle eines Wasserstoffatoms und einer Carboxylgruppe der Camphoronsäure enthält.

Das Sauerstoffatom des Ketoncarbonyls der Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure bezeichnet mithin den Platz, an welchem das erwähnte Wasserstoffatom und die Carboxylgruppe sich im Camphoronsäuremolekül befinden. Daraus ergibt sich aber für die Camphoronsäure die Formel:



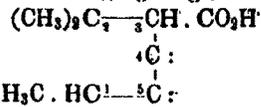
Die Camphoronsäure ist also im Sinne der neueren Nomenclatur als Methyl-2-dimethyl-3-pentandisäure-methylsäure-4 zu bezeichnen. Sie enthält allerdings den Malonsäurerest,  $\text{CH} < \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , wird aber trotzdem bei höherer Temperatur nicht alsbald unter Kohlensäureabspaltung zersetzt, weil sie bei dem Erhitzen zunächst in die verhältnissmässig beständige Anhydrosäure von der Formel:



übergeht. Steigert man die Temperatur aber schnell, so erfolgt der mehrfach erwähnte, von J. Bredt nachgewiesene Zerfall der Camphoronsäure in Trimethylbernsteinsäure, Kohlenstoff, Kohlensäure und Isobuttersäure. Bei der Bildung von Trimethylbernsteinsäure einerseits aus Camphoronsäure (Methyl-2-dimethyl-3-pentandisäure-methylsäure-4) und andererseits aus Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure hat man es, wie klar ersichtlich ist, mit analog verlaufenden Zersetzungsprozessen zu thun. Es ist bemerkenswerth, dass auch bei der trocknen Destillation der Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure die Bildung kleiner Mengen von Isobuttersäure, welche in Folge eines

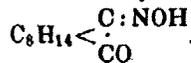
anderen Zerfalls des Moleküls entsteht, wie es scheint, nicht ganz zu vermeiden ist.

Wir haben bereits erwähnt, dass bei dem Uebergang der Camphersäure in Camphoronsäure der in der Camphersäure vorhandene Kohlenstoffatomring sich öffnet, indem 2 Kohlenstoffatome desselben zu Carboxylgruppen oxydiert werden. Rückwärts lässt sich der Camphersäurering also construieren, indem man die Kohlenstoffatome von zwei, an verschiedenen Kohlenstoffatomen des Camphoronsäuremoleküls haftenden Carboxylgruppen mit einander verbindet. Der Camphersäurering, zu welchem man auf diesem Wege gelangt, ist der folgende:



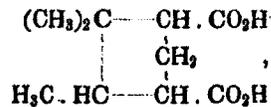
Derselbe ist fünfgliedrig, und es fragt sich nun, an welchem der beiden, im obigen Schema noch nicht mit Wasserstoff besetzten Kohlenstoffatome die zweite Carboxylgruppe der Camphersäure haftet.

Campher geht unter geeigneten Bedingungen<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von salpetriger Säure in Isonitrosocampher über:



Dieser erleidet, wenn man ihn mit starken Mineralsäuren erwärmt, die Beckmann'sche Umlagerung<sup>2)</sup> und wird in das Imid der Camphersäure,  $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{NH}$ , verwandelt.

Aus diesen Umsetzungen ist besonders deutlich ersichtlich, dass die reactionsfähige Methylengruppe des Camphers direct mit dem Ketoncarbonyl des Camphers verbunden ist und dass das letztere einer der beiden Carboxylgruppen der Camphersäure entspricht. In der folgenden Mittheilung<sup>3)</sup> ist nachgewiesen, dass das Ketoncarbonyl des Camphers an dem im obigen Camphersäurering mit 5 bezeichneten Kohlenstoffatom haftet. Der gesättigten zweibasischen Camphersäure kommt also die Formel:



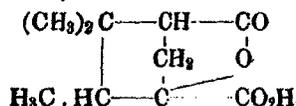
zu; sie ist nach der neuen Nomenclatur als Methyl-1-dimethyl-2-cyclopentandimethylsäure-3.5 zu bezeichnen und kann auch als eine substituirte Glutarsäure aufgefasst werden, was bekanntlich ihrem gesammten chemischen Verhalten entspricht.

<sup>1)</sup> Claisen und Manasse, Ann. d. Chem. 274, 71.

<sup>2)</sup> Angeli, diese Berichte 26, 58 und Claisen und Manasse, Ann. d. Chem. 274, 81.

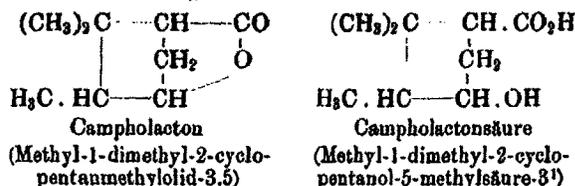
<sup>3)</sup> Siehe F. Tiemann: Zur Kenntniss der Campholengruppe.

Aus der Umwandlung von Camphansäure in Camphoronsäure folgt, wie wir bereits erläutert haben, dass auch das Alkoholhydroxyl der der Camphansäure entsprechenden Oxycamphersäure mit einem der beiden Kohlenstoffatome verbunden ist, welche bei Sprengung des Camphersäurerings zu Carboxylgruppen oxydiert werden. Da die betreffende freie Oxysäure sofort in die Lactonsäure übergeht, muss das Kohlenstoffatom 5 des obigen Schemas auch das betreffende Alkoholhydroxyl tragen. Der Camphansäure kommt also die Formel:

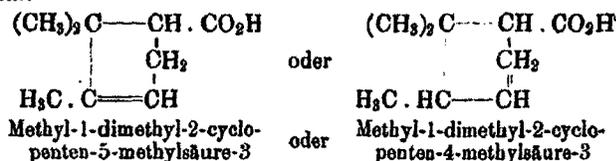


zu; dieselbe ist Methyl-1-dimethyl-2-cyclopentanmethyloid-3.5-methylsäure-5.

Die Camphansäure geht bei der Destillation<sup>1)</sup> unter Kohlensäureabspaltung in Campholacton und das letztere durch Umlagerung in die isomere Lauronolsäure über. Campholacton und Campholactonsäure sind mithin wie folgt constituirt:



und für Lauronolsäure kann nur eine der beiden nachstehenden Formeln:



noch in Frage kommen.

Unter Berücksichtigung der Erfahrungen, welche bei dem in der folgenden Mittheilung erläuterten Abbau der isomeren Campholensäuren gemacht worden sind, dürfte durch einige einfache Aboxydationsversuche die Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln der Lauronolsäure schnell herbeizuführen sein.

Abgesehen von der Lage der Aethylenbindung im Molekül der Lauronolsäure erachten wir die chemische Structur der vorstehend abgehandelten Camphersäurederivate aus den eingehend von uns erörterten Gründen nunmehr als mit Sicherheit nachgewiesen.

<sup>1)</sup> Fittig und Woringen, Ann. d. Chem. 227, 7.

## 436. Ferd. Tiemann: Zur Kenntniss der Campholengruppe.

(Aus dem Berliner I. chemischen Universitäts-Laboratorium.)

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einigen Monaten habe ich eine Mittheilung über Campher gemacht<sup>1)</sup> und darin auch Versuche besprochen, welche von mir in der Campholengruppe angestellt worden sind.

Ich habe mir dadurch in etwas den Unwillen von Hrn. A. Béhal<sup>2)</sup>, welcher dieselbe Körperklasse bearbeitet, zugezogen, obschon aus meiner Abhandlung ersichtlich ist, dass die darin erörterten Versuchsergebnisse einer seit längerer Zeit durchgeführten grösseren Untersuchung entstammen. Ich habe alle einschlägigen Beobachtungen, welche Hr. Béhal vor mir veröffentlicht hat, sorgfältig citirt. Der Sachverhalt ist für Jeden, der daran Interesse nimmt, aus den erschienenen Publicationen ohne Weiteres klar ersichtlich. Hr. Béhal wird mit mir der Ansicht sein, dass, wer sich vorgesetzt hat, die chemische Structur des Camphers und seiner zahlreichen Abkömmlinge zu ermitteln, dabei die wichtige Klasse der Campholenverbindungen nicht ausser Betracht lassen darf. Ich habe also keinen Anlass, auf die Reclamationen des Hrn. Béhal einzugehen.

Meine in der Campholengruppe ausgeführte Untersuchung ist inzwischen bis auf die Ausarbeitung von Einzelheiten, welche noch einige Zeit in Anspruch nehmen wird, zum Abschluss gekommen. Ich will über ihre wesentlichen Ergebnisse zumal deshalb schon heute berichten, weil dieselben zur weiteren Begründung der neuen Campherformel erforderlich sind. Ich benutze diese Gelegenheit, um an geeigneter Stelle einige Ausstellungen zu erörtern, welche Hr. Béhal an meinen Beobachtungen gemacht hat.

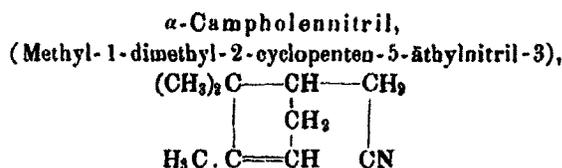
Die von mir vor Kurzem veröffentlichte Campherformel ist durch die in der Camphersäurereihe<sup>3)</sup> angestellten und die nachstehend beschriebenen, in der Campholengruppe ausgeführten Versuche als zutreffend nachgewiesen. Dabei hat sich aber herausgestellt, dass die Lage der Aethylenbindung in den Verbindungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholenreihe umgekehrt ist, wie ich sie früher angenommen habe<sup>4)</sup>, dass also die für die Körper der  $\alpha$ -Reihe aufgestellten Formeln die der  $\beta$ -Verbindungen sind, und dass die für die Glieder der  $\beta$ -Reihe mitgetheilten Formeln den Isomeren der  $\alpha$ -Reihe zukommen.

Da die Uebergänge aus der  $\alpha$ -Reihe in die  $\beta$ -Reihe etwaswickelter Natur sind, führe ich die einzelnen Glieder beider Reihen mit den zugehörigen Formeln und ihren nach der neuen Nomenclatur gebildeten Namen nochmals auf.

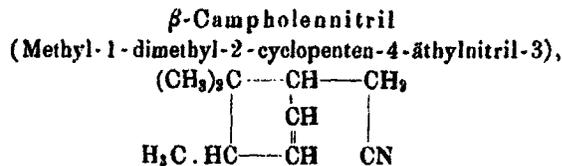
<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1079.<sup>2)</sup> Compt. rend. 120, 1167.<sup>3)</sup> Siehe die vorstehende Mittheilung von Fr. Mahla und F. Tiemann.<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 1088.

Umwandlung des *d*-Campheroxims in Campholennitril.

Das *d*-Campheroxim wird von allen stärkeren Mineralsäuren, in denen es sich löst, unter Wasserabspaltung zuerst in das optisch active  $\alpha$ -Campholennitril umgewandelt, welches unter der andauernden Einwirkung starker Säuren und besonders von Jodwasserstoffsäure in das  $\beta$ -Campholennitril umgelagert wird. Der Uebergang des Campheroxims in Campholennitril giebt sich dadurch zu erkennen, dass der starke Geruch der Lösung nach Campheroxim in den nicht minder charakteristischen Geruch der Campholennitrile übergeht. Campheroxim ist gegen verschiedene Mineralsäuren natürlich verschieden beständig. Man kann es z. B. aus nicht allzu concentrirter Salzsäure umkrystallisiren bezw. beim Verdampfen der Salzsäure aus seiner salzsauren Lösung auf dem Wasserbade als krystallisirten Rückstand gewinnen. Daher habe ich die Beständigkeit des Campheroxims gegen Salzsäure in meiner ersten Mittheilung<sup>1)</sup> betont. Aber auch Hr. Béhal<sup>2)</sup> hat mit der Behauptung Recht, dass man Campheroxim durch Salzsäure ebenfalls in Campholennitril überführen kann. Der Uebergang erfolgt bei schnellem Erhitzen ziemlich glatt, wenn man genügend concentrirte Salzsäure anwendet.



bildet sich bei kurzem Erhitzen des  $\alpha$ -Campheroxims mit 20—50 procentiger Schwefelsäure. Es ist ein in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Oel, welches bei 225° siedet und die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach rechts dreht. Durch concentrirte Mineralsäuren und besonders durch Jodwasserstoffsäure wird es schnell in Verbindungen der  $\beta$ -Campholenreihe umgewandelt.



entsteht besonders leicht bei längerem Erhitzen des Campheroxims mit Jodwasserstoffsäure. Es ist ein in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches, optisch inactives Oel von einem um 220° liegenden Siedepunkt.

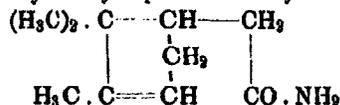
Die Siedepunkte des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrils, und besonders des letzteren, haben bei den angestellten Versuchen noch immer Schwankungen ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1080.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 120, 1167.

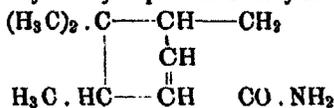
zeigt. Aus diesem Grunde habe ich von beiden grössere Mengen darstellen lassen, welche zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Nitrile dienen sollen. Ueber die dabei erhaltenen Resultate werde ich in der ausführlichen Mittheilung berichten.

$\alpha$ -Campholensäureamid,  
(Methyl-1-dimethyl-2-cyclopenten-5-äthylsäureamid-3),



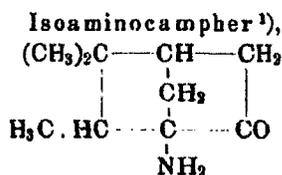
lässt sich aus  $\alpha$ -Campholennitril durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge oder durch Schmelzen mit Kaliumhydrat und durch Wasserabspaltung aus  $\alpha$ -campholensaurem Ammoniak erhalten. Es stellt wohlausgebildete, bei 130° schmelzende, wenig in Wasser und leicht in Alkohol und Aether lösliche Krystalle dar. Seine Lösungen drehen die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach links. Durch starke Mineralsäuren wird es schnell in  $\beta$ -Campholenamid übergeführt und kann daher nicht durch Verseifen des entsprechenden Nitrils in saurer Lösung dargestellt werden.

$\beta$ -Campholenamid  
(Methyl-1-dimethyl-2-cyclopenten-4-äthylsäureamid-3),



entsteht, wenn man  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Campholennitril in saurer Lösung oder das  $\beta$ -Campholennitril mit alkoholischer Kalilauge verseift, wenn man auf das  $\alpha$ -Campholenamid concentrirte Mineralsäuren einwirken lässt, wenn man dem  $\beta$ -campholensauren Ammoniak durch Erhitzen ein Molekül Wasser entzieht und wenn man die wässrige Lösung des Isoaminocampherchlorhydrats erhitzt.

Es bildet weisse, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 86° und ist optisch inactiv.



bildet sich, wenn man starke Mineralsäure auf  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Campholennitril, sowie auf  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Campholenamid einwirken lässt, ist also

<sup>1)</sup> Die Verbindung ist in der ersten Mittheilung als Isoamidocampher bezeichnet. Dieser Name ist behufs möglichster Anpassung an die neuere Nomenclatur in obiger Weise abgeändert worden.

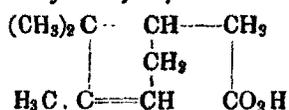
das Endproduct der unter diesen Umständen erfolgenden Umsetzungen der genannten vier Verbindungen.

Die Substanz ist, wie die Bestimmungen ihres Volumgewichts und ihres Brechungsindex ausweisen, ein Aminoderivat des gesättigten Campherringes und eine starke primäre Base von widerlichem Geruch. Sie siedet unter Atmosphärendruck bei 254—256° und unter 65 mm Druck bei 152° und erstarrt beim Abkühlen zu Krystallen, welche schon um 39° wieder schmelzen. Sie ist optisch inactiv. Wenn man wässrige Lösungen des neutralen oder nahezu neutralen Chlorhydrats der Base erhitzt, so scheiden sich daraus reichliche Mengen des isomeren  $\beta$ -Campholenamids ab. Ueberlässt man aber die wässrige Lösung des Chlorhydrats bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so setzt sich am Boden des Gefäßes ein Oel ab, welches aus dem nach der Gleichung:



daraus entstandenen, weiter unten abgehandelten Dihydrocampholenolacton besteht.

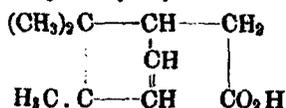
$\alpha$ -Campholensäure  
(Methyl-1-dimethyl-2-cyclopenten-5-äthylsäure-3),



wird erhalten, wenn man entweder  $\alpha$ -Campholennitril direct oder  $\alpha$ -Campholenamid mit alkoholischer Kalilauge verseift. Der Process geht nur langsam von Statten, und bei Verarbeitung des Nitrils scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser selbst nach längerem Erhitzen in der Regel noch erhebliche Mengen von  $\alpha$ -Campholenamid ab.

Die  $\alpha$ -Campholensäure bildet ein in Wasser nahezu unlösliches, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel, welches unter Atmosphärendruck bei 251—255° und unter 10 mm Druck bei 142—144° siedet und die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach rechts ablenkt.

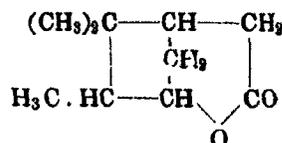
$\beta$ -Campholensäure  
(Methyl-1-dimethyl-2-cyclopenten-4-äthylsäure-3),



gewinnt man, indem man entweder das  $\beta$ -Campholennitril direct oder das  $\beta$ -Campholenamid mit alkoholischer Kalilauge verseift. Ein Theil des hierunter beschriebenen Dihydrocampholenolactons geht immer in die isomere  $\beta$ -Campholensäure über, wenn man das Lacton

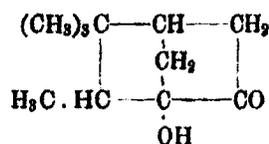
unter Atmosphärendruck einige Zeit zum Sieden erhitzt. Die  $\beta$ -Campholensäure bildet glänzende, weisse, in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin lösliche Krystalle, welche bei  $52^{\circ}$  schmelzen und bei  $245^{\circ}$  unzersetzt sieden. Sie ist optisch inactiv.

Dihydrocampholenolacton  
(Methyl-1-dimethyl-2-cyclopentanäthylolid-3.5)



entsteht, wie bereits erläutert, wenn eine wässrige Lösung des Isoaminocampherchlorhydrats sich bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Das Lacton ist noch leichter zu erhalten, indem man  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Campholensäure einige Zeit mit Säuren erhitzt. Auch bei längerer Einwirkung von überschüssigem Alkalihydrat auf  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Campholensäure wird immer ein Theil dieser Säuren in Dihydrocampholenolacton umgewandelt. Das Dihydrocampholenolacton kann von beigemengten Campholensäuren befreit werden, indem man das Gemisch in Aether aufnimmt und aus dieser Lösung die Campholensäuren als Ammoniaksalze fällt. Die davon abfiltrirte ätherische Lösung des Dihydrocampholenolactons ist durch kurzes Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure von gelöstem Ammoniak leicht zu befreien. Das Dihydrocampholenolacton zeigt, aus Isoaminocampher oder aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Campholensäure bereitet, genau dieselben Eigenschaften. Es ist ein in Wasser unlösliches, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin lösliches Oel, welches unter Atmosphärendruck um  $260^{\circ}$  unter theilweiser Umlagerung in  $\beta$ -Campholensäure siedet. Dihydrocampholenolacton ist eine ungemein schwierig zu reinigende Substanz, welcher  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure mit grösster Hartnäckigkeit anhaften. Die oben erwähnte Reinigung des Dihydrocampholenolactons durch Einleiten von Ammoniak in seine ätherische Lösung muss fünf bis sechs Male wiederholt werden, ehe daraus die letzten Reste von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure als Ammoniaksalze ausgefällt werden. Das völlig reine Dihydrocampholenolacton lässt sich, wie neuere Versuche gezeigt haben, unter stark vermindertem Druck unzersetzt übersieden und erstarrt in der Vorlage zu einer Krystallmasse, welche bei  $25-30^{\circ}$  wieder schmilzt. Die letzten bei der Destillation übergegangenen Antheile zeigen einen von dem Geruch des Dihydrocampholenolactons etwas verschiedenen, mehr campherartigen Geruch, geben aber dieselben Umsetzungen wie das Dihydrocampholenolacton. Es erscheint gleichwohl nicht ausgeschlossen, dass Dihydrocampholenolacton sich bei höherer Temperatur theilweise in den dem Isoamino-

campher entsprechenden, sich voraussichtlich äusserst leicht in Dihydrocampholenolacton zurückverwandelnden Isooxycampher:

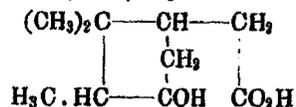


umlagert.

Ich habe die letztere Verbindung aus dem Chlorhydrat des Isoaminocampfers durch Umsetzung mit Natriumnitrit darzustellen versucht, dabei aber nur Dihydrocampholenolacton erhalten. Béhal<sup>1)</sup> glaubt, bei der Zersetzung eines in Benzollösung dargestellten Additionsproductes von Jodwasserstoffsäure an  $\alpha$ -Campholenamid mit Wasser auf ein optisch actives Dihydrocampholenolacton gestossen zu sein. Ich habe schon einmal betont<sup>2)</sup>, dass sich aus  $\alpha$ -Campholenamid unter diesen Bedingungen das Jodhydrat des Isoaminocampfers bildet, welches sich mit Wasser zu den beiden von Béhal beobachteten Verbindungen,  $\beta$ -Campholenamid und Dihydrocampholenolacton, umsetzt. Der Isoaminocampher ist optisch inactiv, und nach den vorliegenden bezüglichen Erfahrungen ist es ausgeschlossen, dass daraus bei der Zersetzung mit Wasser ein optisch actives Dihydrocampholenolacton entsteht. Die Rechtsdrehung des Béhal'schen Dihydrocampholenolactons dürfte von beigemengter  $\alpha$ -Campholensäure herrühren, zu welcher das als Ausgangsmaterial benutzte  $\alpha$ -Campholenamid durch die vorhandene Jodwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur theilweise verseift worden ist.

Das Dihydrocampholenolacton enthält drei asymmetrische Kohlenstoffatome. Von dieser Verbindung müssen also mehrere optisch active Configurationen existiren. Ich hatte gehofft, einer derselben in dem aus  $\alpha$ -Campholensäure mit überschüssiger Alkalilauge dargestellten Dihydrocampholenolacton zu begegnen; allein auch das dieser Quelle entstammende Dihydrocampholenolacton hat sich nach völliger Abtrennung der hartnäckig anhaftenden  $\alpha$ -Campholensäure als optisch inactiv erwiesen.

Oxydihydrocampholensäure  
(Methyl-1-dimethyl-2-cyclopentanol-5-äthylsäure-3)



bildet sich, wenn man Dihydrocampholenolacton mit Alkalilauge verseift, und scheidet sich bei vorsichtigem Neutralisiren der alkalischen

<sup>1)</sup> Compt. rend. 120, 1167.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1091.

Lösung mit Schwefelsäure in weissen Krystallen ab. Die Oxyssäure ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und kann durch Fällen der Benzollösung mit Ligroin gereinigt werden. Sie schmilzt im reinen Zustande bei 105°, ist optisch inactiv und geht mit grösster Leichtigkeit in Dihydrocampholenolacton zurück, wenn man sie der Einwirkung überschüssiger Mineralsäuren aussetzt oder sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Sie ist gegen Kaliumpermanganat ungewein beständig. Man kann ihre alkalische Lösung mit Kaliumpermanganat längere Zeit kochen, ohne dass dieses Salz zu Mangansuperoxydhydrat reducirt wird. Erzwingt man die Abscheidung des letzteren durch starkes Erhitzen, so lassen sich neben unverändert gebliebener Oxydihydrocampholensäure nur Producte eines weitfortgeschrittenen Abbaus derselben, wie Essigsäure, Kohlensäure etc., in der Lösung nachweisen.

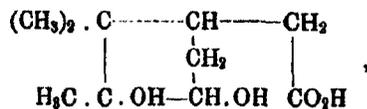
#### Abbau der Campholengruppe.

Wenn man aus den Abbauproducten der Campholengruppe zuverlässige Schlüsse auf die Structur einzelner Glieder derselben ziehen will, so hat man die Oxydationsproducte 1) der  $\alpha$ -Campholensäure, 2) des Dihydrocampholenolactons und 3) der  $\beta$ -Campholensäure scharf auseinander zu halten.

#### 1) Oxydationsproducte der $\alpha$ -Campholensäure.

Wenn man  $\alpha$ -Campholensäure bei niederer Temperatur mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydirt und von letzterem soviel anwendet, dass auf 1 Mol.  $\alpha$ -Campholensäure 1 Atom zur Oxydation verfügbaren Sauerstoffs kommt, so wird die Aethylenbindung der  $\alpha$ -Campholensäure in bekannter Weise aufgehoben, indem sich einerseits alsbald 2 Hydroxylgruppen und andererseits zunächst die Elemente des Wassers an die beiden doppeltgebundenen Kohlenstoffatome der  $\alpha$ -Campholensäure anlagern und im letzteren Falle das hydroxylierte Kohlenstoffatom weiter oxydirt wird. Die Producte dieser beiden Reactionen sind:

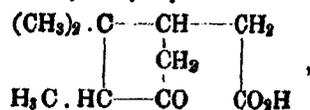
1) die bereits von O. Wallach <sup>1)</sup> aus  $\alpha$ -Campholensäure erhaltene, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, aus der Benzollösung durch Ligroin fällbare, bei 144° schmelzende  $\alpha$ -Antidioxydihydrocampholensäure (Methyl-1-dimethyl-2-cyclopentandiol-1.5-äthylsäure-3)  $C_{10}H_{18}O_4 =$



welche optisch stark rechtsdrehend ist und nicht unter Wasserabspaltung in ein Oxylacton übergeht, sowie

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 269, 338.

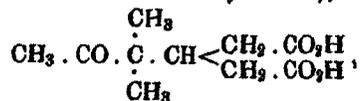
2) Pinonsäure <sup>1)</sup>, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> =  
(Methyl-1-dimethyl-2-cyclopentanon-5-äthylsäure-3)



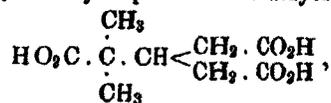
welche durch Ausäthern der Mutterlauge der  $\alpha$ -Antidioxidihydrocampholensäure und Destillation des Aetherrückstandes *in vacuo* gewonnen wird. Sie ist durch mehrmaliges Aufnehmen in Sodalösung von einem, wahrscheinlich erst bei der Destillation gebildeten, neutralen, eigenartig riechenden Oele zu trennen.

Die bei 144° schmelzende  $\alpha$ -Antidioxidihydrocampholensäure geht bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäuregemisch in die bei 129° schmelzende, optisch inactive Isoketocamphersäure <sup>2)</sup>

(Dimethyl-3-hexanon-2-säureäthylsäure-4), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> =

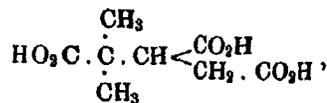


über, welche durch alkalische Bromlösung unter Bromoform- bzw. Tetrabromkohlenstoffabscheidung in die ebenfalls optisch inactive Isocamphoronsäure (Dimethyl-2-pentandisäureäthylsäure-3), C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> =

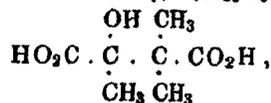


vom Schmelzpunkt 167° umgewandelt wird.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man aus  $\alpha$ -Campholensäure ein Gemenge der genannten Verbindungen, welchem sich noch die Producte einer weiteren Aboxydation der Pinonsäure, nämlich: Dimethyltricarballysäure (Dimethyl-2-pentandisäuremethylsäure-3) C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> =



vom Schmelzpunkt 147° und Oxytrimethylbernsteinsäure (Dimethyl-2-methyl-3-butanol-3-disäure), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> =



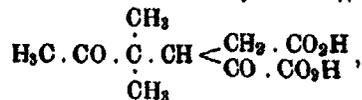
<sup>1)</sup> Siehe F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 28, 1344.

<sup>2)</sup> Siehe die soeben citirte Mittheilung von F. Tiemann und Fr. W. Semmler.

vom Schmelzpunkt 141° etc. zugesellen, wenn man  $\alpha$ -Campholensäure sofort mit überschüssigem Kaliumpermanganat oxydirt.

Bei sehr vorsichtiger Oxydation der bei 144° schmelzenden  $\alpha$ -Antidioxidihydrocampholensäure mit Salpetersäure wird daraus die zweibasische, bei 197° schmelzende, beim Kochen mit Säuren und Alkalien ziemlich beständige Isodiketocamphersäure

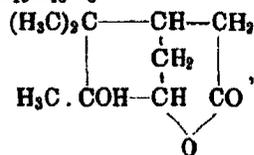
(Dimethyl-4-hexandion-2.5-säureäthylsäure-3),  $C_{10}H_{14}O_6 =$



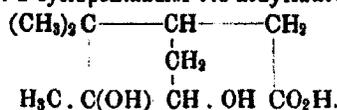
gebildet. Es hat mir bislang an Zeit gefehlt, die angeführte, sich aus ihrer Bildungsweise ergebende Constitution dieser Säure durch weitere Versuche zu kontrolliren.

## 2) Oxydationsproducte des Dihydrocampholenolactons.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure gehen bei dem Erwärmen mit Säuren schnell in Dihydrocampholenolacton über. Wenn man daher  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Campholensäure oder Dihydrocampholenolacton mit Chromsäure und Essigsäure unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure oder auch mit dem gewöhnlichen Chromsäuregemisch oxydirt, so entsteht als erstes Product immer das neutrale, ebenfalls bei 144° schmelzende Oxydihydrocampholenolacton (Methyl-1-dimethyl-2-cyclopentanol-1-äthylid-3.5),  $C_{10}H_{16}O_3 =$



welches durch Kochen mit Alkalilauge und vorsichtiges Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in  $\alpha$ -Syndioxydihydrocampholensäure (Methyl-1-dimethyl-2-cyclopentandiol-1.5-äthylsäure-3),  $C_{10}H_{16}O_4 =$



übergeführt wird.

Diese schmilzt um 91° und spaltet unter Rückbildung des bei 144° schmelzenden Oxydihydrocampholenolactons mit grösster Leichtigkeit Wasser ab.

Wenn man Dihydrocampholenolacton mit grösseren Mengen von Chromsäuregemisch oxydirt, oder wenn man Oxydihydrocampholenolacton mit demselben Mittel vorsichtig weiter oxydirt, so entstehen Isoketocamphersäure  $C_{10}H_{16}O_3$ , Isocamphoronsäure  $C_9H_{14}O_4$  und Terebinsäure  $C_7H_{10}O_4$  nebeneinander. Diese Säuren können

auf die von Semmler und mir<sup>1)</sup> beschriebene Weise von einander getrennt werden.

Als ich die erste Mittheilung über die Verbindungen der Campholengruppe niederschrieb, war mir noch nicht bekannt, dass die Campholensäuren in saurer Lösung mit so grosser Leichtigkeit in Dihydrocampholenolacton übergehen; ich habe daher die Oxydationsproducte des Dihydrocampholenolactons als von  $\beta$ -Campholensäure herrührend ausgesprochen und aus diesem Grunde die Aethylenbindung in der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure an falscher Stelle angenommen.

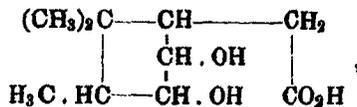
Bei langem Erhitzen mit starken Oxydationsmitteln scheint übrigens das Dihydrocampholenolacton theilweise in die  $\beta$ -Campholensäure umgelagert zu werden; denn unter diesen Bedingungen treten neben den soeben erwähnten Oxydationsproducten des Dihydrocampholenolactons auch die hierunter erörterten Oxydationsproducte der  $\beta$ -Campholensäure auf.

### 3. Oxydationsproducte der $\beta$ -Campholensäure.

Die Oxydation der  $\beta$ -Campholensäure mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung verläuft genau ebenso wie die Oxydation der  $\alpha$ -Campholensäure, liefert aber völlig verschiedene Oxydationsproducte.

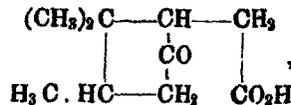
Es entstehen dabei:

1. die optisch inactive, bei  $146^\circ$  schmelzende  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure (Methyl-1-dimethyl-2-cyclopentandiol-4.5-äthylsäure-3),  $C_{10}H_{18}O_4 =$



welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst und aus der Benzollösung durch Ligroin in Krystallen gefällt wird, und

2. eine mit der Pinonsäure isomere Säure  $C_{10}H_{16}O_3$ , welche um  $40-50^\circ$  niedriger siedet und wahrscheinlich nach der Formel:

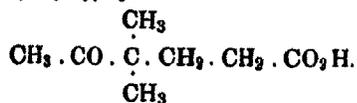


zusammengesetzt ist. Bei der Destillation auch dieser Säure wurde das Auftreten kleiner Mengen eines neutralen, eigenartig riechenden Oeles beobachtet, welches noch nicht näher untersucht worden ist.

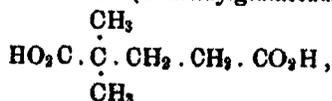
Wenn man die aus  $\beta$ -Campholensäure dargestellte, bei  $146^\circ$  schmelzende, optisch inactive  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure vorsichtig mit Chromsäuregemisch weiter oxydirt, so werden die beiden mit Hydroxylgruppen behafteten Kohlenstoffatome dieser Säure als Oxal-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1347.

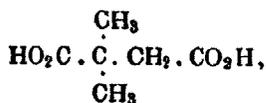
säure abgespalten, und gleichzeitig bildet sich die bei 48—49° schmelzende, in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin leicht lösliche, aus Ligroin umkrystallisirbare, einbasische Dimethyl-3-hexanon-2-säure,  $C_8H_{14}O_2 =$



Diese wird durch alkalische Bromlösung unter Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoffabspaltung in die zweibasische, bei 85° schmelzende Dimethyl-2-pentandisäure (Dimethylglutarsäure)  $C_7H_{12}O_4$



übergeführt, welche, wenn man sie mit Salpetersäure etc. weiter aboxydirt, die bei 141—142° schmelzende Dimethyl-2-butandisäure,  $C_6H_{10}O_4 =$



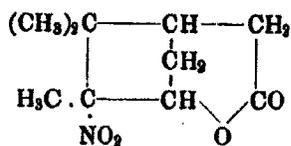
d. h. asymmetrische Dimethylbernsteinsäure liefert.

Wer mit dem Dache beginnend ein Haus allmählich abträgt, hat ausgiebige Gelegenheit, sich mit allen baulichen Einrichtungen desselben genau vertraut zu machen. Wer aber das Haus einschiesst, wird aus der Besichtigung seiner Trümmer nur Rückschlüsse von begrenzter Tragweite auf die Construction des betreffenden Hauses machen können. Den letzteren Weg hat gleichwohl Hr. Béhal<sup>1)</sup> eingeschlagen, um Anschluss über die chemische Constitution der  $\beta$ -Campholensäure zu erlangen, indem er 150 g derselben während ca. 72 Stunden mit 2 L Salpetersäure von 1.26 Vol. Gew. erhitzt hat. Hr. Béhal hat unter den dabei erhaltenen Oxydationsproducten die bei 167° schmelzende dreibasische Isocamphoronsäure  $C_9H_{14}O_6$ , sowie die zweibasische bei 83.5° (85° T.) schmelzende Dimethyl-2-pentandisäure (Dimethylglutarsäure)  $C_7H_{12}O_4$  und die bei 144° (141—142° T.) schmelzende zweibasische Dimethyl-2-butandisäure (asymmetrische Dimethylbernsteinsäure)  $C_6H_{10}O_4$  aufgefunden. Der eingeschlagene Weg hat Hrn. Béhal verhindert, die chemische Natur der zuletzt erwähnten Säuren, von denen die erstere meines Wissens allerdings noch nicht beschrieben ist, sofort zu erkennen. Aus den vorstehenden Erläuterungen wird Hr. Béhal ersehen, dass sich unter der Einwirkung von Salpetersäure auf  $\beta$ -Campholensäure bezw. auf

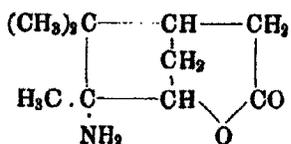
<sup>1)</sup> Compt. rend. 121, 214.



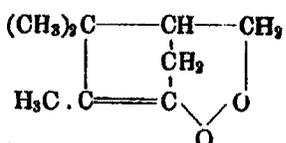
Aus der Mitteilung von Béhal und Blaise ist nicht ersichtlich, ob die Umlagerung der Säure in das entsprechende Lacton bereits bei der Substitution von Wasserstoff gegen die Nitrosogruppe erfolgt; über die tertiäre Stellung der letzteren lassen bei der blauen Farbe des Nitrosoderivats die von A. v. Baeyer und O. Wallach mit anderen Nitrosoderivaten gemachten Erfahrungen keinen Zweifel.



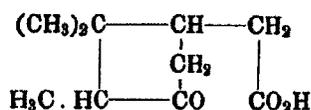
Nitrodihydrocampholenolacton  
(Methyl-1-nitro-1-dimethyl-2-cyclopentanäthylolid-3.5)  
Schmp. 175° nach Béhal und Blaise.



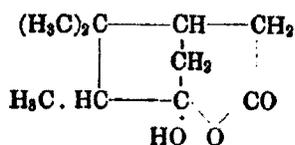
Aminodihydrocampholenolacton  
(Methyl-1-amino-1-dimethyl-2-cyclopentanäthylolid-3.5)  
Schmelzpunkt des Acetats bei 97° nach Béhal und Blaise.



Methyl-1-dimethyl-2-cyclopenten-5-äthylolid-3.5  
Schmelzpunkt 31.5°, Siedepunkt 193° unter 17 mm Druck  
nach Béhal und Blaise.



Ketonsäure, welche bei der Verseifung des Methyl-1-dimethyl-2-cyclopenten-5-äthylolids-3.5 entsteht vom Schmelzpunkt 126° nach Béhal und Blaise. Durch Umlagerung sollte daraus zuerst:





säure und Camphersäureabkömmlinge der eine Campherring zwischen der erwähnten Methylengruppe und dem Ketoncarbonyl des Camphers gesprengt wird und dass die eine Carboxylgruppe der zweibasischen Camphersäure durch Oxydation des reaktionsfähigen Methylens, die zweite durch Hydroxylanlagerung an das Ketoncarbonyl des Camphers entstanden ist.

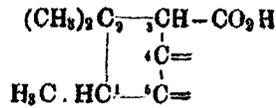
Die Bildung von Verbindungen der Campholengruppe erfolgt, da dabei das Ketoncarbonyl des Camphers ebenfalls betheilt ist, durch Sprengung desselben Campherringes, welcher sich bei der Oxydation des Camphers zu Camphersäure öffnet. In diesem Falle erfolgt aber die Sprengung desselben Campherringes an einer anderen Stelle. Das Kohlenstoffatom des Ketoncarbonyls bleibt mit der reaktionsfähigen Methylengruppe des Camphers verbunden und trennt sich von dem anderen Kohlenstoffatom, an welchem es im Campher-molekül haftet. Diese Art der Ringsprengung bei der Bildung der Campholenverbindungen ergibt sich mit absoluter Sicherheit aus dem Umstande, dass die Glieder der Campholenreihe Abbauprodukte liefern, welche von denen der Camphersäure völlig verschieden sind.

Aus dem unter Wasserabspaltung mit grösster Leichtigkeit eintretenden Uebergang von Campheroxim in  $\alpha$ -Campholennitril folgt, wie ich bereits in der ersten Mittheilung über Campher betont habe<sup>1)</sup>, dass das Kohlenstoffatom des Campherdoppelringes, von welchem sich das Kohlenstoffatom des Campherketoncarbonyls bei der Bildung von  $\alpha$ -Campholennitril trennt, ein leicht bewegliches Wasserstoffatom tragen muss. Bei dem Uebergang des Camphers in Camphersäure einerseits und des Campheroxims in  $\alpha$ -Campholennitril andererseits öffnet sich von dem Doppelring des Camphers ein und derselbe Ring, aber, wie dargethan worden ist, an verschiedenen Stellen. Der in beiden Fällen bestehende bleibende Campherring ist also der nämliche und enthält die einzelnen Glieder in gleicher Weise angeordnet. Bei dem Uebergang von Campheroxim in  $\alpha$ -Campholennitril wird eine Kohlenstoffaffinität durch Ringöffnen und eine zweite Kohlenstoffaffinität durch Abgabe eines Wasserstoffatoms zur Wasserabspaltung frei. Die Campholenverbindungen müssen demnach eine Aethylenbindung enthalten. Da der Abbau der ungesättigten organischen Verbindungen durch Ueberführung der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome in Carboxylgruppen bewirkt werden kann, muss sich die Stelle der doppelten Bindung in den  $\alpha$ -Campholenverbindungen durch Aboxydation derselben bestimmen lassen.

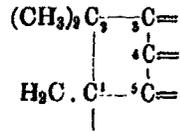
Der bei der Oxydation des Camphers zu Camphersäure bestehende bleibende einfache gesättigte Campherring zeigt, wie in der vorste-

<sup>1)</sup> Siehe diese Berichte 28, 1079.

henden Mittheilung <sup>1)</sup> nachgewiesen worden ist, die folgende Anordnung der Kohlenstoffatome:

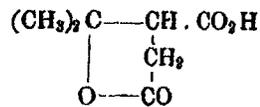


In den Campholenverbindungen ist, wie erläutert, ebenfalls der Ring

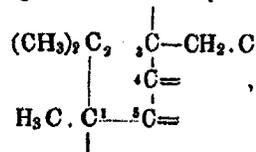


vorhanden, aber es ist zunächst noch ungewiss, an welcher Stelle dieses Ringes die Gruppe:  $-\text{CH}_2 \cdot \text{C}^2$ , welche die Campholenverbindungen, wie oben dargethan wurde, enthalten, haftet und an welcher Stelle desselben Ringes sich die in den Gliedern der Campholenreihe vorhandene doppelte Bindung befindet. Beide Fragen lassen sich aus der chemischen Natur der Producte des Abbaus der Campholenverbindungen unschwer beantworten.

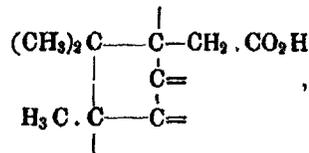
Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch oder Salpetersäure entsteht aus Dihydrocampholenolacton und anderen Campholenverbindungen Terebinsäure:



Daraus ergibt sich, dass die Gruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  an dem im Campholenring mit 3 bezeichneten Kohlenstoffatom haftet, dass also die Campholenverbindungen den Atomcomplex:



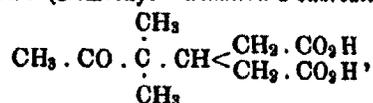
enthalten. In der  $\alpha$ -Campholensäure findet sich also der Atomcomplex:



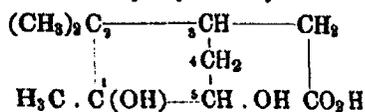
vor. Nach Feststellung dieser Thatsache lässt sich aber aus den Oxydationsproducten der  $\alpha$ -Campholensäure und den Umwandlungen dieser Oxydationsproducte, gleichgültig ob man dabei auf bekannte

<sup>1)</sup> Siehe Fr. Mahla und Ferd. Tiemann, zum Abbau der Camphersäure.

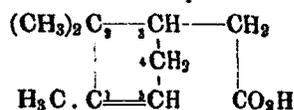
oder unbekante Verbindungen stösst, ersehen, wo sich die doppelte Bindung in der  $\alpha$ -Campholensäure befindet. Ich erinnere daran, dass die doppelte Bindung der  $\alpha$ -Campholensäure durch Anlagerung von zwei Hydroxylen unter Bildung der bereits von Wallach erhaltenen, bei  $144^\circ$  schmelzenden, stark rechtsdrehenden  $\alpha$ -Antidioxidydrocampholensäure aufgehoben wird.<sup>1)</sup> Bei vorsichtiger Oxydation dieser Verbindung mit Chromsäuregemisch entsteht die bei  $129^\circ$  schmelzende Isoketocamphersäure (Dimethyl-3-hexanon-2-säureäthylsäure 4)



welche durch Umwandlung der Gruppe  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$  in  $\text{CO}_2\text{H}$  in die bei  $167^\circ$  schmelzende Isocamphoronsäure (Dimethyl-2-pentandisäureäthylsäure 3) übergeht. Die Constitution beider Säuren ergibt sich aus der Atomanordnung des obigen in der  $\alpha$ -Campholensäure nachgewiesenen Atomcomplexes. Aus der Bildung dieser Verbindungen folgt sodann, dass der  $\alpha$ -Antidioxidydrocampholensäure die Formel:

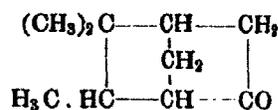


zukommt und weiter, dass die  $\alpha$ -Campholensäure nach der Formel:

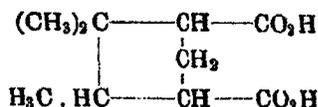


zusammengesetzt ist.

Die vorstehende Formel der  $\alpha$ -Campholensäure lässt ersehen, dass bei der Ueberführung von Campheroxim in  $\alpha$ -Campholennitril das Kohlenstoffatom des Campherketoncarbonyls sich von dem im obigen Ring mit 5 bezeichneten Kohlenstoffatom trennt, und dass demnach dem Campher die Formel:



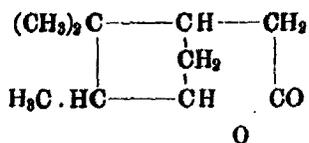
und der Camphersäure die Formel



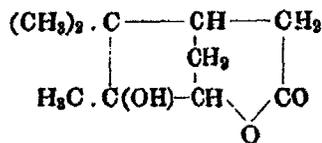
zukommt.

<sup>1)</sup> Anmerkung. Ich versehe den Namen dieser Dioxysäure mit dem Praefix »anti«, weil sie kein Oxy lacton liefert.

Dihydrocampholenolacton kann nicht ein  $\gamma$ - sondern muss ein  $\delta$ -Lacton sein, weil das daraus unter der Einwirkung von Chromsäuregemisch entstehende Oxydihydrocampholenolacton bei der weiteren Oxydation Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure und Terebinsäure liefert. Der Bildung der Isoketocamphersäure und der Isocamphoronsäure aus den genannten beiden Verbindungen tragen nur die folgenden Formeln derselben Rechnung:

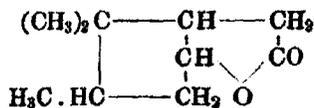


Dihydrocampholenolacton  
Siedepunkt um  $260^\circ$



Oxydihydrocampholenolacton  
Schmelzpunkt  $144^\circ$ .

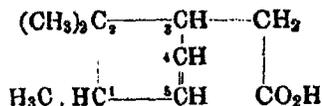
In mehreren Fällen habe ich beobachtet, dass das um  $260^\circ$  siedende  $\delta$ -Lacton bei langem Erhitzen, bezw. nach vielfachem Sieden in ein zwischen  $230$ — $240^\circ$  siedendes Lacton übergeht. Merkwürdiger Weise ist bei dem Verseifen mit Alkalilauge sowohl aus dem höher, als auch niedriger siedenden Lacton bisher nur ein und dieselbe bei  $105^\circ$  schmelzende Oxydihydrocampholensäure erhalten worden, welche unter Wasserabspaltung zunächst immer das höher siedende Lacton liefert. Bei alledem ist das erwähnte Sinken des Siedepunktes so auffallend, dass der Uebergang des  $\delta$ -Lactons unter gewissen Bedingungen in ein  $\gamma$ -Lacton von der Formel:



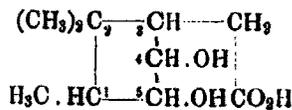
nicht völlig ausgeschlossen zu sein scheint.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure gehen leicht in ein und dasselbe Dihydrocampholenolacton über. Die Anordnung der Atome in den Molekülen beider Verbindungen muss demnach dieselbe sein. Ich war anfangs geneigt, beide Säuren für cis-trans-Isomere zu halten. Allein diese Auffassung wird durch das Verhalten der  $\beta$ -Campholensäure bei der Oxydation völlig ausgeschlossen. Beide Säuren unterscheiden sich danach durch die verschiedene Lage der doppelten Bindung. Die Aethylenbindung der  $\beta$ -Campholensäure muss der der  $\alpha$ -Campholensäure benachbart sein, da beide Campholensäuren ein und dasselbe Dihydrocampholenolacton liefern.

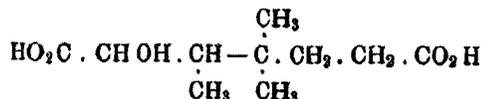
Der  $\beta$ -Campholensäure kommt demnach die Formel zu:



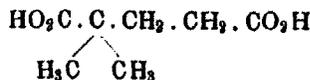
Aus der glatten Bildung von Oxalsäure und der bei 49° schmelzenden Dimethyl-3-hexanon-2-säure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  bei der Oxydation der  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure:



ergibt sich, dass der geschlossene Ring der letzteren sich leicht zwischen den im obigen Schema mit 3 und 4 bezeichneten Kohlenstoffatomen öffnet. Möglicherweise entsteht dabei als Zwischenproduct eine Verbindung von der Formel:



Die Constitution der bei 49° schmelzenden Dimethyl-3-hexanon-2-säure folgt aus der Umwandlung derselben in die bei 85° schmelzende Dimethyl-2-pentandisäure (Dimethylglutarsäure),



und in die bei 141–142° schmelzende Dimethyl-2-butandisäure (asymmetrische Dimethylbernsteinsäure).

Die Bildung der genannten Umwandlungsproducte der  $\beta$ -Campholensäure ist, wie man aus obigen Formeln ersieht, leicht verständlich.

Bildung des Kohlenwasserstoffs Campholen,  $\text{C}_9\text{H}_{16}$ , aus den Campholensäuren.

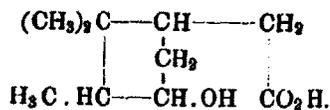
Noch nicht ausreichend durchsichtig ist dagegen die Reaction, welche zu der unter Kohlensäureabspaltung erfolgenden Bildung des Kohlenwasserstoffs Campholen aus den Campholensäuren führt. Ich habe die Bildung von dem bei 135° siedenden Campholen zumal bei längerem Sieden von Gemischen aus Campholensäuren und Dihydrocampholenolacton beobachtet, womit Thiel's<sup>1)</sup> Beobachtungen übereinstimmen, wenn man berücksichtigt, dass das von Thiel als Campholensäure angesprochene Oel ein Gemenge von Campholensäuren und Dihydrocampholenolacton gewesen ist. Die Ausbeuten an Campholen werden gesteigert, wenn man dem siedenden Gemisch etwas Natriumhydrat hinzufügt. Auch bei dem Erhitzen alkoholischer

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

Lösungen derartiger Gemische mit Natriumalkoholat tritt zuweilen Campholenbildung ein. Bei verschiedenen, anscheinend unter denselben Bedingungen angestellten Versuchen wurden aber sehr wechselnde Mengen von Campholen erhalten.

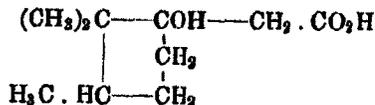
Wenn man  $\alpha$ -Campholensäure unter Zusatz von etwas Natriumhydrat übersiedet, so tritt, abgesehen von der unter Wasserabspaltung stattfindenden geringen Salzbildung, keine sichtbare Veränderung ein, das Destillat erweist sich als reine  $\alpha$ -Campholensäure.

Wenn man geschmolzene  $\beta$ -Campholensäure auf gleiche Weise behandelt, so bemerkt man Kohlensäureentwicklung, sowie das Auftreten von Campholengeruch. Siedet man schnell ab, so erstarrt das Destillat alsbald und besteht im Wesentlichen aus  $\beta$ -Campholensäure, welcher nur kleine Mengen von Campholen anhaften. Béal hat aber darin Recht, dass grössere Mengen von Campholen unter Kohlensäureabspaltung entstehen, wenn man  $\beta$ -Campholensäure unter Zusatz von etwas Natriumhydrat längere Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Ich habe bereits erwähnt, dass sich auch bei Einwirkung alkalischer Agentien eine theilweise Hydrolyse der Campholensäuren, d. h. also eine partielle Umwandlung derselben in Oxydihydrocampholensäure:

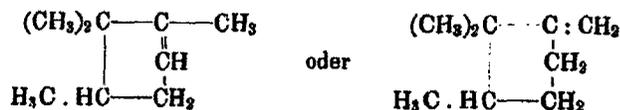


vollzieht.

Möglicher Weise findet unter den vorstehend besprochenen Bedingungen eine Wanderung des Hydroxyls nach der Richtung der Carboxylgruppe der Campholensäuren statt, wie sie auch R. Fittig bei den von ihm nachgewiesenen, ebenfalls immer nur theilweise erfolgenden Umwandlungen von  $\beta\gamma$  in  $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren annimmt. Eine Oxydihydrocampholensäure von der Formel:



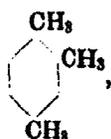
sollte beim Erhitzen in Kohlensäure, Wasser und einen Kohlenwasserstoff von einer der beiden folgenden Formeln:



zerfallen. Der Abbau des Campholens wird Aufschluss darüber geben, ob diese Vermuthung zutrifft.

## Schlussbemerkung.

Hr. Béhal hat die von mir abgeleitete Campherformel vor wenigen Monaten für undiscutirbar, weil im Widerspruch mit bekannten, sicher festgestellten Thatsachen, z. B. der Umwandlung von

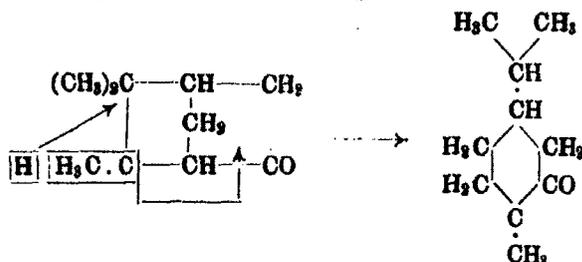
Campholsäure,  $C_9H_{14} < \begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$  in Pseudocumol, , stehend, er-

klärt. Nachdem die betreffende Campherformel sich nunmehr bei mehreren grösseren, in den Gruppen der Camphersäure,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure und des Pinens durchgeführten Versuchsreihen als zutreffend erwiesen hat, liegt für mich kein Grund vor, auf Hrn. Béhal's theoretische Ansichten über den Campher einzugehen. Der Umstand aber, dass die aus den Ergebnissen der von meinen Mitarbeitern und mir angestellten Versuche sich ergebenden Schlüsse im scheinbaren Widerspruch zu den Uebergängen gewisser Verbindungen der Campher- und Terpengruppe in Benzolderivate stehen, veranlasst mich zu den folgenden Bemerkungen:

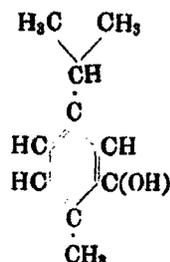
Die Atome befinden sich in dem Benzol und seinen Derivaten in einem sehr stabilen, in den Camphern, Terpenen u. s. f. aber in einem sehr labilen Gleichgewichtszustande. Es ist deshalb natürlich, dass die Campher und Terpene und ihre Abkömmlinge, insoweit dies die Anzahl, Art und Anordnung der darin vorhandenen Atome und Atomgruppen gestatten, unter geeigneten Bedingungen in Benzolderivate übergehen. Bisher hat man angenommen, dass bei dem Uebergang der Campher und Terpene in Benzolderivate sehr einfache, leicht übersichtbare Reactionen stattfinden, und aus diesem Grunde die Constitution der Campher und Terpene im Wesentlichen von der Zusammensetzung der Benzolderivate hergeleitet, welche daraus zu erhalten sind. Von meinen Mitarbeitern und mir ist eine Reihe von Versuchen angestellt worden, welche alle darauf abzielen, zu ermitteln, ob zwischen den Camphern, den Terpenen und den ungesättigten aliphatischen Verbindungen, welche leicht in Terpene übergehen, einerseits und dem Benzol, bezw. Cymol andererseits so einfache Beziehungen bestehen, wie man bisher geglaubt hat. Die mit Campher, Pinen, Carvon, Limonen, Geraniol, Linalool, Citral u. s. f. ausgeführten Versuche haben ergeben, dass man es bei der Umwandlung alle dieser Verbindungen in Benzolderivate keineswegs mit einem einfachen chemischen Process, sondern mit einer Mehrheit von chemischen Reactionen zu thun hat, welche nach einander eintreten.

Insbesondere bei der Umwandlung von Campher in Carvacrol hat man, wie ich schon in meiner ersten, oben citirten Mittheilung

über Campher hervorgehoben habe, anzunehmen, dass zunächst eine Atomumlagerung im Sinne etwa der folgenden Formeln eintritt:

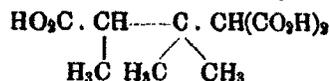


Die letztere Verbindung kann durch Entziehung von 2 Wasserstoffatomen, wie ersichtlich, leicht in Carvacrol:

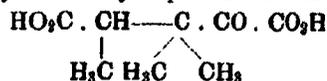


übergehen.

Auf den ersten Blick erscheint diese Atomumlagerung allerdings ausserordentlich merkwürdig. Bei näherer Betrachtung und weiterer Ueberlegung verliert aber die betreffende Atomverschiebung viel von ihrem auffälligen Charakter. Es ist nunmehr bekannt, dass in organischen Verbindungen, welche direct mit einander verbunden ein dimethylirtes und ein monomethylirtes Kohlenstoffatom enthalten, diese beiden Kohlenstoffatome sich unschwer von einander trennen. Die Camphoronsäure (Methyl-2-dimethyl-3-pentandisäuremethylsäure-4),



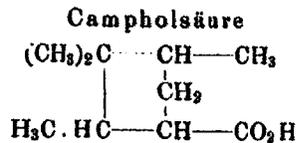
liefert z. B. bei der trocknen Destillation immer Isobuttersäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , und auch bei dem Erhitzen der in der vorstehenden Mittheilung<sup>1)</sup> erörterten, von *Balbiano* dargestellten, bei 120° schmelzenden Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure,



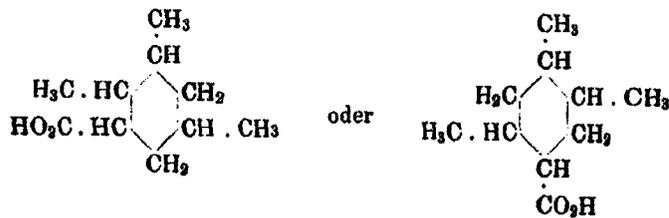
ist die Bildung von Isobuttersäure nicht vollständig zu vermeiden.

<sup>1)</sup> Siehe *Fr. Mahla und Ferd. Tiemann*, zum Abbau der Camphoronsäure.

Es ist ferner bekannt, dass die Erweiterung des unbeständigen fünfgliedrigen Pyrrolringes zu dem beständigen sechsgliedrigen Pyridinring nicht mehr zu den auffälligen Erscheinungen in der Chemie gezählt werden kann<sup>1)</sup>. Man darf mithin erwarten, dass den fünfgliedrigen Kohlenstoffringen die Fähigkeit nicht abgeht, sich in ähnlicher Weise in die beständigeren sechsgliedrigen Kohlenstoffringe umzulagern. Die Bildung von Benzolderivaten aus Campher und anderen Verbindungen der Camphergruppe erfolgt aber keineswegs ausschliesslich im Sinne des für die Umwandlung von Campher in Carvacrol angegebenen Schemas. Bei dem Uebergange von Verbindungen der Camphersäurereihe in Benzolderivate mass sich vielmehr eine der in diesen Substanzen vorhandenen Methylgruppen und wahrscheinlich eine Methylgruppe des dimethylirten Kohlenstoffatoms an der Ringerweiterung betheiligen.



wird, wie die folgenden beiden Formelbilder:



zeigen, auf diesem Wege zunächst immer das Carboxylderivat eines hexahydrirten Pseudocumols liefern. Ich gedenke, in einem der nächsten

<sup>1)</sup> Siehe z. B. 1) Darstellung von  $\beta$ -Chlorpyridin aus Pyrrolkalium und Chloroform und von  $\beta$ -Brompyridin aus Pyrrolkalium und Bromoform. Ciamician und Dennstedt, diese Berichte 14, 1153, 15, 1172, Ciamician und Silber, diese Berichte 18, 724; Ciamician und Anderlini 21, 2855. 2) Darstellung von Pyridin aus Pyrrol, Natriummethylat und Methyljodid. Dennstedt und Zimmermann, diese Berichte 18, 3316. 3) Darstellung von  $\beta$ -Phenylpyridin aus Pyrrol, Natriumalkoholat und Benzalchlorid. Ciamician und Silber, diese Berichte 20, 192. 4) Die Ueberführung alkylirter Pyrrole in Pyridine durch Salzsäure. Dennstedt und Zimmermann, diese Berichte 19, 2196. 5) Die durch erschöpfende Methylierung des Indols und seiner Methyl-derivate bewirkte Bildung von methyilirten Dihydrochinolinen. E. Fischer und A. Steche, diese Berichte 20, 818 und 2199, Wolff, diese Berichte 21, 125, Dennstedt, diese Berichte 21, 3437, Ciamician, diese Berichte 19, 3029, E. Fischer und J. Meyer, diese Berichte 23, 2628 und Ciamician, diese Berichte 27, 3077.

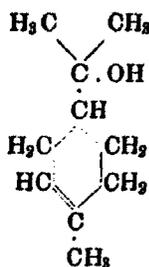
Hefte dieser Berichte die chemische Structur der Sulfocamphylsäure, der campholytischen Säure, der dihydroaminocampholytischen Säure, der Aminolauronsäure u. s. f. zu erörtern, und werde bei dieser Gelegenheit auf die Bildung von Pseudocumol aus Camphersäurederivaten nochmals zurückkommen.

Hr. Dr. Georg Lemme hat die Trennung der in der vorstehenden Abhandlung erwähnten complicirten Säuregemische mit ausserordentlichem Geschick und geduldigster, anerkennenswertheater Ausdauer durchgeführt. Ich sage dafür Hrn. Dr. Lemme auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

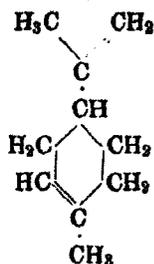
487. Fr. W. Semmler: Ueber ein optisch actives Terpeneol.

(Eingegangen am 15. August.)

Terpeneol ist nach der Formel:



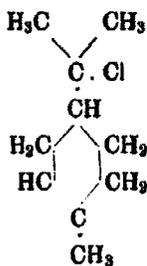
zusammengesetzt<sup>1)</sup>. Es enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und muss demnach in optisch activen Configurationen zu erhalten sein. Dem Limonen kommt die Formel<sup>2)</sup>:



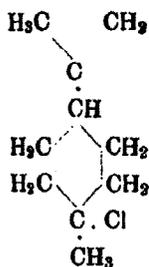
<sup>1)</sup> O. Wallach, diese Berichte 28, 1775; F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 28, 1780 und F. Tiemann und R. Schmidt, diese Berichte 28, 1781.

<sup>2)</sup> Siehe die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung von F. Tiemann und Fr. W. Semmler: »Ueber Hydrocarveol und Limonen«.

zu. O. Wallach<sup>1)</sup> hat durch Einwirkung von Salzsäure auf die bis 70° erwärmte Essigsäurelösung desselben ein rechtsdrehendes, unter 11 mm bei 90° siedendes Limonenmonochlorhydrat dargestellt. Bei der Anlagerung von Halogenwasserstoffen an Aethylenbindungen treten die Halogene, wo dies möglich ist, an tertiäre Kohlenstoffatome. Die optische Activität des Wallach'schen Limonenmonochlorhydrats lässt ersehen, dass dasselbe nach der Formel



constituirt sein muss; denn lagerte sich die Salzsäure an die doppelte Bindung des Limonenringes an, so würde, wie das Formelbild:



zeigt, eine symmetrische, also optisch inactive Substanz entstehen.

In dem obigen optisch activen Limonenmonochlorhydrat entspricht die Stellung des Chlors der der Hydroxylgruppe im Terpeneol. In der That erhält man auch ein optisch actives, bei 215° siedendes Terpeneol von charakteristischem, an Maiblumen und Flieder zugleich erinnerndem Geruch, wenn man in dem optisch activen Monochlorhydrat des Limonens das Chlor nach bekannten Methoden gegen Hydroxyl austauscht. Das so gewonnene Terpeneol dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach der gleichen Richtung wie das Limonen, aus welchem es dargestellt worden ist.

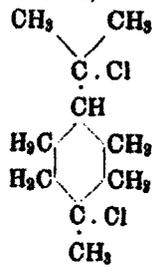
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ .

Procente: C 77.95, H 11.69.

Gef. » » 78.25, » 11.81.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 245, 259.

Bei Addition von 2 Mol. Salzsäure bezw. anderen Halogenwasserstoffen an Limonen entstehen, wie das Formelbild:



ersehen lässt, völlig symmetrische Gebilde; die neue Limonenformel macht es mithin verständlich, dass in den zuletzt erwähnten Fällen immer optisch inactive Dipentenderivate aus dem optisch activen Limonen erhalten werden.

Die Versuche zur Charakterisirung der optisch activen Terpeneole werden fortgesetzt.

Greifswald, im August 1895.

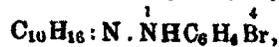
498. Ferd. Tiemann: Ueber das Bromphenylhydrazon und Semicarbazon des *d*-Camphers.

[Aus dem Berliner I. chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Darstellung der in der Ueberschrift genannten beiden Derivate des *d*-Camphers habe ich neuerdings veranlasst, weil sie charakteristisch und noch nicht in der chemischen Literatur verzeichnet sind.

*d*-Campher-*p*-bromphenylhydrazon,



entsteht, wenn man die Auflösung äquimolekularer Mengen von Campher und *p*-Bromphenylhydrazin in starker Essigsäure 24 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlässt. Man verdünnt mit Wasser, extrahirt mit Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit Sodalösung, um sie von Essigsäure zu befreien, und behandelt das beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel mit wenig Wasser und Wasserdampf. Dabei geht das unangegriffene Bromphenylhydrazin in Lösung, während der nicht umgewandelte Campher überdestillirt. Das *p*-Bromphenylhydrazon des *d*-Camphers erstarrt beim Erkalten und wird durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol gereinigt. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in den übrigen gewöhnlich angewandten Lösungsmitteln. Die Lösungen färben sich bei längerer Berührung mit der

Luft dunkel. Die Verbindung bildet schwach-gelb gefärbte, bei 101° schmelzende Blättchen, welche sich an der Luft nach einiger Zeit zersetzen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{21}N_3Br$ .

Procente: C 59.81, H 6.54, N 8.72, Br 24.92.

Gef. » » 60.54, 59.78, » 7.92, 7.00, » 8.84, » 25.35.

Die Essigsäurelösung darf man nicht erwärmen, da sonst das bei 167° schmelzende Acetyl-*p*-bromphenylhydrazin gleichzeitig entsteht<sup>1)</sup>.

*d*-Camphersemicarbazon,  $C_{19}H_{16} : N . NH . CO . NH_2$ ,

wird erhalten, indem man 12 g Semicarbazidchlorhydrat und 15 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser löst und damit die Auflösung von 15 g *d*-Campher in 20 ccm Eisessig vermischt. Eine eintretende Trübung wird durch gelindes Erwärmen oder Zusatz von einigen Tropfen Eisessig beseitigt. Beim Erkalten scheidet sich das gebildete Semicarbazon in weissen Nadeln aus; der Rest wird durch Wasser gefällt. Die Verbindung lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol leicht reinigen. Sie schmilzt bei 236—238°, ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Aether, Ligroin, Chloroform und Aceton und wird von heissem Alkohol oder Benzol leichter aufgenommen.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{19}N_3O$ .

Procente: C 63.16, H 9.09, N 20.09.

Gef. » » 63.44, 63.16, 63.18, » 8.84, 10.08, 9.36, » 20.33.

Ich bin Hrn. Felix Joseph, welcher die vorstehenden Versuche ausgeführt hat, dafür zu Dank verpflichtet.

#### 439. A. Michaelis und G. Erdmann: Ueber die Thionylamine der Amidoazoverbindungen und der Naphtylendiamine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Michaelis und Schumacher<sup>2)</sup> haben früher gezeigt, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Amidoazobenzol in glatter Reaction das entsprechende Thionylamin,  $C_6H_5N : N . C_6H_4N : SO$ , entsteht. Weitere damals von Hrn. Dr. Schumacher ausgeführte Versuche mit dem von Bamberger und Schieffelin<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf  $\alpha$ -Naphtylamin erhaltenen und als Benzolazo- $\alpha$ -Naphtylamin bezeichneten Farbstoff ergaben jedoch, dass mit diesem keine Thionylverbindung zu erhalten ist. Um diese Verhältnisse aufzuklären, haben wir zunächst untersucht, ob andere

<sup>1)</sup> Siehe F. Tiemann und Paul Krüger, diese Berichte 28, 1756.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 274, 250.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 1381.

sicher als Amidoazokörper anzusprechende Verbindungen Thionylamine liefern und zu diesem Zwecke die Einwirkung des Thionylchlorids auf Amidoazotoluole untersucht. Die Nomenclatur dieser Verbindungen bereitet einige Schwierigkeiten, wie schon R. Nietzki<sup>1)</sup> hervorhebt und ist in ziemlicher Verwirrung.

Wir bezeichnen im Folgenden diejenigen Azoamidverbindungen, bei denen die Azogruppe zur Amidogruppe in Parastellung sich befindet als Paraazoamido-, diejenigen in denen diese Gruppen in Orthostellung stehen als Orthoazoamidverbindungen. Die Stellung des Methyls zur Amido- bzw. Azogruppe soll dagegen durch die Bezeichnung *o*-, *p*- oder *m*-Amidotoluol ausgedrückt werden. Die von Nietzki aus *o*-Toluidin erhaltene und von ihm als *o*-Amido-*o*-azotoluol bezeichnete Verbindung nennen wir also *p*-Azo-*o*-amidotoluol, diejenige aus *p*-Diazotoluol und *o*-Toluidin, von Nietzki Orthoamido-paraazotoluol genannt, *p*-Azo-*o*-*p*-amidotoluol und endlich das von Noeltling und Witt aus Paratoluidin erhaltene Amidoazoparatoluol *o*-Azo-*p*-amidotoluol.

Es ergab sich nun, dass die beiden *p*-Azoamidotoluole leicht beständige Thionylamine bildeten, während das *o*-Azoamidotoluol zwar auch eine solche, jedoch schwieriger lieferte und diese beim Erhitzen unter Entwicklung von Schwefeldioxyd leicht in die von Zincke anfangs als Azimido-<sup>2)</sup> später als Pseudoazimidotoluol<sup>3)</sup> bezeichnete Verbindung überging. Genauere Untersuchungen des von Bamberger und Schieffelin aus Diazobenzolchlorid und  $\alpha$ -Naphthylamin erhaltenen Farbstoffs zeigten ferner, dass in diesem nicht das freie Benzol-*p*-azo- $\alpha$ -naphthylamin, sondern dessen salzsaures Salz vorlag<sup>4)</sup>, das nur unter bestimmten Bedingungen ein Thionylamin lieferte, während dies mit der schon von Griess kurz angeführten freien Base leicht erhalten wurde. Dasselbe war bei dem *p*-Azoamidonaphthalin der Fall, während das Benzol-*o*-azo- $\beta$ -naphthylamin und das  $\beta$ -Naphthyl-*o*-azo- $\beta$ -naphthylamin nur Spuren einer Thionylverbindung ergaben, der Hauptmenge nach aber unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Abscheidung von Schwefel ein Pseudoazimid,  $C_{10}H_8 \left\langle \begin{smallmatrix} N \\ N \end{smallmatrix} \right\rangle NC_6H_5$  bzw.  $C_{10}H_8 \left\langle \begin{smallmatrix} N \\ N \end{smallmatrix} \right\rangle NC_{10}H_7$  bildeten.

Die Thatsache, dass aus dem *o*-Azoamidotoluol ein Thionylamin entsteht, ist für die Constitution desselben von Wichtigkeit. Bekanntlich sind für die *o*-Azoamidverbindungen verschiedene Constitutions-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 664.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 3142.

<sup>3)</sup> Zincke und Campbell, Ann. d. Chem. 255, 339.

<sup>4)</sup> Vielleicht ist dies auch die Meinung von Bamberger gewesen und die Formel der Base nur ein Druck- oder Schreibfehler.

formeln aufgestellt worden; Meldola sieht in denselben Verbindungen, welche die Gruppe  $\begin{matrix} \cdot\text{NH} \\ \cdot\text{NH} \end{matrix}$ ; Zincke solche, welche das Radical

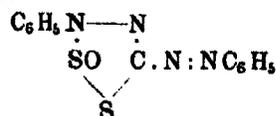
$\begin{matrix} \cdot\text{NH} \\ \cdot\text{N} \end{matrix}$  bzw.  $\begin{matrix} \text{NH} \\ \text{N.NH} \end{matrix}$  <sup>1)</sup> enthalten. Für die Zincke'sche Formel

spricht die leichte Ueberführbarkeit derselben durch Oxydation in Pseudoazimide, gegen dieselbe die Bildung von Diazoverbindungen, welche die Anwesenheit des Radicals  $\text{NH}_2$  fordert. Zincke und Lawson <sup>2)</sup> suchten allerdings dagegen geltend zu machen, dass solche Diazoverbindungen sich abweichend verhalten und z. B. bei der Reduction ein eigenthümliches Diazohydrür liefern, in denen eine ringförmige Verbindung der Atome  $\text{X} < \begin{matrix} \text{N.NH} \\ \text{N.NY} \end{matrix}$  anzunehmen ist, und auch Goldschmidt und

Rossel geben, gestützt auf das Verhalten des Phenyleyanats zu den *o*-Azoamidverbindungen der Zincke'schen Formel (in der Chinonform) den Vorzug. Demgegenüber halten jedoch Nietzki und O. Witt an der normalen Constitution dieser Verbindungen als *o*-Azoamidverbindungen fest und erklären das abweichende Verhalten durch die *o*-Stellung der Amidogruppe zur Azogruppe. Die Bildung der Thionylverbindung spricht ebenfalls für diese Constitution; bei Annahme der Formel  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2$  ist die Entstehung derselben

ein normaler Vorgang, während die Formel  $\text{C}_7\text{H}_6 < \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{N.NH} \end{matrix} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$  eine ringförmige Anordnung der Atome bei der Einwirkung von Thionylchlorid voraussetzen würde unter Bildung einer Verbindung von der Constitution  $\text{C}_7\text{H}_6 < \begin{matrix} \text{N.SO} \\ \text{N.N.NC}_7\text{H}_7 \end{matrix}$ . Dies ist jedoch durchaus

nicht wahrscheinlich. Eine ähnliche von Goldschmidt und Rossel <sup>3)</sup> durch Einwirkung von Carbonylchlorid auf Benzolazo- $\beta$ -naphthylamin erhaltene Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_8 < \begin{matrix} \text{N.CO} \\ \text{N.N.C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  war eine gegen Säuren beständige, basische Substanz und auch ein Thionyl enthaltender (sonst anders constituirter) Ring, der von Freund und Wischewiansky <sup>4)</sup> durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Diphenylsulcarbazon erhalten wurde:



erwies sich gegen wässriges Alkali ziemlich beständig.

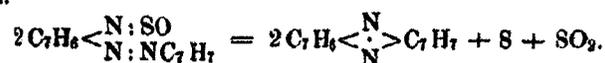
<sup>1)</sup> Chinonformel, Goldschmidt und Rossel, diese Berichte 28, 497.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 1452.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 504.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 2495.

Die Entstehung des Azimide aus dem Thionylamin erklärt sich leicht. Dasselbe zerfällt unter Abspaltung von Schwefel und Schwefeldioxyd.

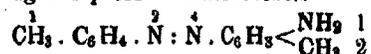


*Experimenteller Theil.*

1. Einwirkung von Thionylchlorid auf *p*-Azoamidoverbindungen.

a) Einwirkung auf *p*-Azo-*o*-amidotoluol.

Die Darstellung des *p*-Azo-*o*-amidotoluols



aus *o*-Toluidin geschah nach dem von Nietzki<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren. Zu unseren Versuchen verwandten wir das salzsaure Salz der Base. 10 g derselben wurden in 30 ccm wasserfreien Benzols suspendirt und mit 5 g Thionylchlorid versetzt. Zuerst und in der Kälte machte sich keine Reaction bemerkbar, beim Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erfolgte jedoch eine lebhaftes Salzsäureentwicklung, die nach 24 stündigem Kochen nachliess, während zugleich fast nichts Ungelöstes mehr im Kolben zurückblieb. Vom Filtrat wurde das Benzol sowie überschüssige Thionylchlorid abdestillirt und der beim Erkalten krystallinisch erstarrende Rückstand auf Thonscherben von anhängenden harzigen Substanzen befreit. Durch wiederholtes Auskochen der so erhaltenen Masse mit niedrig siedendem wasserfreien Petroläther und Verdunsten des Filtrats im Vacuum wurde die Thionylverbindung leicht in reichlicher Menge rein erhalten.

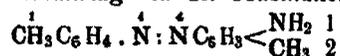
Analyse: Ber. Procenle: S 11.80, N 15.49.

Gef. » » 11.62, » 15.57.

Das Thionyl-*p*-azo-*o*-amidotoluol,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{N} : \text{SO}$  krystallisirt in goldgelben Nadeln, die bei 89° schmelzen und in Benzol leicht, in Petroläther schwer löslich sind. Es haucht an feuchter Luft Schwefeldioxyd aus und wird beim Kochen mit Wasser allmählich, mit Säuren schneller und mit Alkalien sofort unter Regenerirung der Base zersetzt. In Alkohol ist die Thionylverbindung zunächst unzersetzt löslich, beim Erwärmen erfolgt jedoch schnell Zersetzung. Alle Lösungen färben die Haut intensiv gelb.

b) Einwirkung auf *p*-Azo-*o*-*p*-amidotoluol.

Die genannte Verbindung von der Constitution



wurde ebenfalls nach den Angaben von R. Nietzki<sup>2)</sup> erhalten. Wir

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 662.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 10, 664.

bemerken dazu, dass es in Bezug auf die Ausbeute zweckmässig ist, wenn man nach Zusatz von salzsaurem *o*-Toluidin zu dem unter Alkohol sich befindenden Diazoparatoluol und nachdem die Umsetzung eingeleitet ist, das Ganze in Eiswasser stellt. Es erwärmt sich sonst die Mischung unter Stickstoffentwicklung und es bilden sich ziemlich viel harzige Substanzen.

Das Thionylamin wurde in derselben Weise wie beim *p*-Azo-*o*-amidotoluol angegeben unter Anwendung von je 10 g des salzsauren Salzes dargestellt und leicht völlig rein erhalten.

Analyse: Ber. Procente: S 11.80, N 15.49.

Gef. » » 11.71, » 15.69.

Das Thionyl-*p*-azo-*o*-*p*-amidotoluol,  $C_7H_7N:N C_7H_6N:SO$  krystallisirt aus Benzol in stahlblau schimmernden Nadelchen, aus Petroläther in breiten Nadeln von hellblau-bräunlichem Glanze, die bei  $86^\circ$  schmelzen. Gegen Wasser Säuren und Alkalien verhält es sich wie die vorhergehende Verbindung.

c) Einwirkung auf Benzol-*p*-azo- $\alpha$ -naphthylamin.

Wie schon oben angegeben wirkt Thionylchlorid auf den durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkoholische Lösung von  $\alpha$ -Naphthylamin erhaltenen und von Bamberger und Schieffelin<sup>1)</sup> als Amidoazoverbindung von der Formel  $C_6H_5N_2C_{10}H_6NH_2$  bezeichneten Farbstoff direct nicht ein. Als derselbe jedoch etwa 48 Stunden auf  $95 - 100^\circ$  erwärmt war, wodurch er seinen violetten Oberflächenschimmer verloren und in ein röthlich-braunes Pulver übergegangen war, reagirte derselbe mit dem genannten Chlorid unter Salzsäureentwicklung. Durch Erhitzen von 10 g des beschriebenen Pulvers mit 30 ccm Benzol und 5 g Thionylchlorid entstand nach etwa 12 Stunden eine dunkelrothe Flüssigkeit, die filtrirt und durch Destillation vom Benzol befreit einen beim Erkalten fast fest werdenden Rückstand lieferte, der durch Absaugen auf einer Thonplatte gereinigt wurde. Da derselbe auch von siedendem Petroläther nicht gelöst wurde, nahmen wir ihn mit Benzol auf und versetzten die klare Lösung mit der gleichen Menge Petroläther. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich eine reichliche Menge dunkel-orangerother Nadeln abgeschieden, die von der Mutterlauge befreit, mit Petroläther gewaschen und auf Thonplatten im Exsiccator neben Paraffin getrocknet wurden. Sie ergaben sich als die Thionylverbindung des Benzol-*p*-azo- $\alpha$ -naphthylamins:

Analyse: Ber. Procente: S 10.92, N 14.33.

Gef. » » 10.73, » 14.53.

Das

Thionylbenzol-*p*-azo- $\alpha$ -naphthylamin,  $C_6H_4N_2C_{10}H_6N:SO$ , schmilzt bei  $136^\circ$  und verhält sich gegen Reagentien wie die übrigen Thionylamidoazoverbindungen. Es musste sich also aus der-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1381.

selben leicht die wahre Amidoazoverbindung durch Zersetzung erhalten lassen. Zu diesem Zweck wurden 5 g der Thionylazoverbindung mit 30 g Alkohol so lange gekocht, bis keine schweflige Säure mehr entwich und dann zu der dunkelrothen Lösung soviel kochendes Wasser gesetzt, bis Trübung eintrat. Beim langsamen Erkalten schieden sich schöne rothe Krystalle ab, die der Analyse zufolge die reine Amidoazoverbindung darstellten.

Analyse: Ber. Procente: C 77.78, H 5.26, N 17.00.

Gef. » » 77.76, » 5.44, » 17.02.

Das Benzol-*p*-azo- $\alpha$ -naphthylamin,  $C_6H_5N_2C_{10}H_7NH_2$ , bildet prachtvoll rothglänzende breite Krystallnadeln, die bei 123° schmelzen. In Alkohol, Aether und Benzol löst es sich ziemlich leicht mit dunkelrother Farbe, in verdünnten Säuren nur wenig mit rubinrother Farbe. Wir glaubten anfangs dass der von Bamberger und Schieffelin erhaltene Farbstoff mit dieser Verbindung isomer sei, derselbe ergab sich jedoch als das salzsaure Salz der vorliegenden Base.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_7 \begin{matrix} NH_2HCl \\ \diagdown \\ N:NC_6H_5 \end{matrix}$

Procente: Cl 12.52.

Gef. » » 12.25.

Das salzsaure Benzol-*p*-azo- $\alpha$ -naphthylamin schmilzt bei 204–206° und ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter, in Aether und in Benzol gar nicht löslich. Die bläulich-rothen Lösungen werden auf Zusatz von Säuren rein roth, von Alkalien gelb unter Freiwerden der Base. Diese letztere kann durch Behandeln mit Natronlauge leicht in grosser Menge erhalten werden und ergab sich mit der aus der Thionylverbindung abgeschiedenen völlig identisch.

Das freie Benzolazo- $\alpha$ -naphthylamin ist schon früher von Griess<sup>1)</sup> kurz angeführt, aber nicht näher beschrieben worden. Derselbe hat auch das Nitrat erhalten, das dem von Bamberger dargestellten Chlorid ganz ähnlich ist und auch ganz entsprechend erhalten wird.

Zur näheren Charakterisirung der Base haben wir noch die Acetyl- und Benzoylverbindung dargestellt.

Das

Acetyl-Benzolazo- $\alpha$ -naphthylamin,  $C_6H_5N_2C_{10}H_7NH.COCH_3$  bildet sich leicht durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid, Ausziehen des festen Reactionsproductes mit heissem Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: N 14.53.

Gef. » » 14.80.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 187, 60. In Beilstein's Lehrbuch ist die Verbindung erwähnt, in anderen ausführlichen Lehr- und Handbüchern nicht, z. B. nicht in Ladenburg's und in Fehling-Hell's Handwörterbuch der Chemie.

Die Verbindung bildet blassgelbe, zu Büscheln angeordnete Krystallblättchen, die bei 233° schmelzen und in Alkohol und in Essigsäure leicht, in Benzol schwer und in Wasser nicht löslich sind.

Das Benzoyl-Benzolazo- $\alpha$ -naphthylamin,  $C_6H_5N_2 \cdot C_{10}H_7NHCO C_6H_5$  wurde durch Versetzen der freien Base mit Benzoylchlorid und Behandeln mit heisser verdünnter Natronlauge erhalten. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in bräunlich schillernden Nadeln, die bei 201° schmelzen und sich in Alkohol beim Kochen langsam, in Benzol wenig, in Wasser gar nicht lösen.

Analyse: Ber. Procente: N 11.96.

Gef. » » 11.98.

Durch Thionylchlorid lässt sich die freie Base in derselben Weise, wie oben angegeben, in die beschriebene Thionylverbindung überführen.

d) Einwirkung auf  $\alpha$ -Naphthyl-*p*-azo- $\alpha$ -naphthylamin.

Diese Amidoazoverbindung von der Zusammensetzung  $C_{10}H_7N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$  wurde nach den Angaben von Perkin und Church<sup>1)</sup> und von Lecco<sup>2)</sup> dargestellt. Letzterer sagt, dass sich bei der Darstellung leicht Schmierer bilden und dass sich Genaueres über den Konzentrationsgrad der angewandten Lösungen nicht sagen lässt. Es folgt daher genau der Gang, den wir eingeschlagen haben und bei dem wir fast quantitative Ausbeute erhielten.

35.9 g salzsaures  $\alpha$ -Naphthylamin wurden in 2 L Wasser gelöst und zu der auf 0° abgekühlten Lösung 5.6 g Kalihydrat und 7.9 g Natriumnitrit, in 200 ccm Wasser gelöst, unter Umrühren hinzugesetzt. Sofort fiel ein braunrother Niederschlag aus, der zunächst wohl etwas schmierig war, nach einiger Zeit aber völlig krystallinisch und fest wurde. Nach 2 Stunden wurde er auf einem Filter gesammelt, mit Wasser abgewaschen und in einer Mischung von 200 g Alkohol und 50 g Aether in der Wärme gelöst. Zu der filtrirten Lösung wurde dann soviel heisses Wasser gesetzt, bis Trübung eintrat und dieselbe langsam erkalten lassen. Die Amidoazoverbindung schied sich dabei in reichlicher Menge in braunrothen Nadeln ab, die nach dem Trocknen den richtigen Schmelzpunkt von 174° zeigten. Aus der Mutterlauge schied sich bei weiterem Zusatz von Wasser nur noch wenig harzig verunreinigte Substanz aus.

Zur Darstellung der Thionylverbindung wurde die freie Base angewandt. 10 g derselben wurden in 30 ccm trockenem Benzol gelöst und mit 5 g Thionylchlorid versetzt. Der Kolbeninhalt wurde zunächst durch die Bildung des salzsauren Salzes fast fest, nach 20stündigem Kochen war jedoch unter Salzsäureentwicklung wieder vollständige Lösung eingetreten. Es wurde filtrirt, das Benzol und

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 129, 108.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 7, 1292.

überschüssige Thionylchlorid abdestillirt und versucht, den in der Kälte festen Rückstand aus Petroläther umzukrystallisiren. Derselbe nahm jedoch auch bei längerem Kochen nur wenig auf und die Lösung hinterliess beim Verdunsten keine Krystalle. Ein Versuch, aus Benzol allein zu krystallisiren, misslang ebenfalls, da sich beim Verdunsten immer Harze mit abschieden, welche die Krystallbildung verhinderten. Beim Versetzen einer Benzollösung mit Petroläther trat sofort Trübung ein und nach längerem Stehen hatte sich ein braunes Pulver am Boden abgesetzt. Dasselbe wurde abfiltrirt, nochmals in Benzol gelöst und wiederum mit Petroläther gefällt und mit diesem ausgewaschen. Das so erhaltene Product erwies sich nach dem Trocknen als die reine Thionylverbindung.

Analysen: Ber. Procente: N 12.24, S 9.32.

Gef. » » 12.07, » 9.04.

Das Thionyl- $\alpha$ -naphthylazo- $\alpha$ -naphthylamin,  $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_7N:SO$  schmilzt bei 156—157° und verhält sich analog den übrigen Thionylverbindungen.

## 2. Einwirkung von Thionylchlorid auf *o*-Azoamidoverbindungen.

### a) Einwirkung auf *o*-Azo-*p*-amidotoluol.

Wie schon oben angeführt, konnte die Einwirkung des Thionylchlorides auf das *o*-Azoamidotoluol anders verlaufen wie bei den *p*-Azoamidoverbindungen. Enthielten die *o*-Azoamidokörper wirklich die Amidogruppe, so war vorauszusetzen, dass sich Thionylamine bilden würden, enthielten sie dagegen die Zincke'sche Hydrazimid-

gruppe  $\begin{matrix} \cdot NH \\ \cdot N \cdot NH \cdot \end{matrix}$ , so war es möglich, dass das Thionylchlorid ent-

weder gar nicht oder oxydirend wirkte, indem sich das entsprechende

Pseudoazimid bildete, denn ein Ring von der Formel  $\begin{matrix} \cdot N \cdot SO \\ \cdot N \cdot N \end{matrix}$  war

nicht wahrscheinlich, wie es auch der Ansicht Zincke's, dass das

Wasserstoffatom in der  $\begin{matrix} \cdot NH \\ \cdot N \cdot \end{matrix}$ -Gruppe sich nicht substituiren liesse,

widersprochen haben würde.

Zu unseren Versuchen wandten wir das aus Alkohol umkrystallisirte freie *o*-Azo-*p*-amidotoluol an, wie es nach der Vorschrift von E. Noetling und O. Witt<sup>1)</sup> leicht darzustellen ist.

10 g der Base wurden in 30 ccm trocknen Benzols gelöst und nach Zusatz von 5 g Thionylchlorid bis zur vollkommenen Lösung des ausgeschiedenen salzsauren Salzes gekocht. Die Einwirkung verlief genau so, wie bei den *p*-Amidokörpern: unter Salzsäureentwick-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 78.

lung war sie nach ca. 20 Stunden beendet. Es wurde nun filtrirt und das Benzol vorsichtshalber im Vacuum bei 45—50° abdestillirt. Der Rückstand, welcher beim Erkalten krystallinisch erstarrte, wurde mit Petroläther ausgekocht und das Filtrat im Vacuum verdunstet. Es hinterblieben so zu Wäzchen angeordnete braunrothe Krystalle, welche die Eigenschaften eines Thionylamins zeigten.

Analyse: Ber. Procente: S 11.80.

Gef.       "       " 11.00.

Das Thionyl-*o*-azo-*p*-amidotoluol schmilzt unter Erweichen zwischen 95 und 105° und zersetzt sich leicht mit Alkali oder mit Alkohol unter Bildung von Schwefeldioxyd resp. schwefligsaurem Salz und der *o*-Azoamidoverbindung. Die Zersetzung erfolgt so leicht, auch durch die Luftfeuchtigkeit, dass ein nochmals aus Petroläther umkrystallisirter Theil derselben bei der Analyse nur noch 1.87 pCt. Schwefel enthielt. Durch Erhitzen der Thionylverbindung im Oelbade zerfiel sie glatt unter Bildung von Schwefeldioxyd, Schwefel und dem von Zincke erhaltenen Pseudoazimid. Zum Nachweis dieser Reaction wurden 5 g der Thionylverbindung im Destillationskölbchen im Oelbade und bei einem Druck von 30 mm auf 170° erhitzt. Unter fortwährender Entwicklung von Schwefeldioxyd stiegen hierbei beständig Gasbläschen aus der geschmolzenen Masse auf, indem nur wenige Tropfen einer öligen Flüssigkeit übergingen, die den Charakter eines Thionylamins zeigten. Nach beendeter Gasentwicklung hinterblieb ein beim Erkalten sofort erstarrender Rückstand, der die Thionylaminreaction nicht mehr zeigte, jedoch noch Schwefel enthielt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurde aus demselben leicht ein in blassgelben Blättchen oder Nadeln krystallisirender Körper erhalten, der schwefelfrei war und sich als

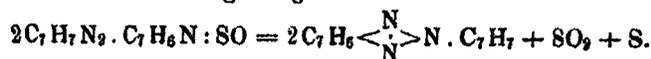
das Zincke'sche Pseudoazimid  $C_7H_6\left\langle \begin{array}{c} N \\ \cdot \\ N \end{array} \right\rangle N \cdot C_7H_7$  ergab.

Analyse: Ber. Procente: N 18.83.

Gef.       "       " 19.08.

Die Verbindung schmolz bei 125—126° und war gegen Säuren und Alkalien völlig indifferent. Sie löste sich in Alkohol und in Benzol, jedoch am leichtesten in Eisessig, aus welchem sie in hellen Krystallen mit grünlichem Reflex erhalten wurde. Beim Erhitzen im Reagensglas schmolz sie erst und destillirte dann unzersetzt in den kälteren Theil des Rohres. Durch Reductionsmittel jeglicher Art, selbst durch Natrium und Alkohol, wurde sie nicht verändert, jedoch konnte sie aus den angewandten Lösungsmitteln rein weiss erhalten werden. Dies ganze Verhalten beweist zur Genüge, dass in der That das Zincke'sche Pseudoazimid vorlag. Sämmtlicher in dem anfänglichen Erhitzungsrückstand enthaltene Schwefel war in die harzigen, beim Umkrystallisiren in Lösung bleibenden Producte übergegangen.

Es ist danach sehr wahrscheinlich, dass der Zerfall des Thionylamins nach der Gleichung erfolgt ist:



Das *o*-Azo-*p*-amidotoluol enthält also eine Amidogruppe wie die *p*-Azoamidverbindungen und bildet wie diese ein Thionylamin, das nur leichter und in anderer Weise zerfällt wie die Thionylamine der *p*-Azoamidkörper.

b) Einwirkung auf Benzol-*o*-azo- $\beta$ -naphthylamin.

Zu unseren Versuchen benutzten wir die freie, nach dem Verfahren von Bamberger und Schieffelin<sup>1)</sup> dargestellte Base  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ . 10 g derselben lösten wir in 30 ccm Benzol, setzten 5 g Thionylchlorid hinzu und kochten bis zur Lösung des anfänglich sich ausscheidenden salzsauren Salzes. Die Reaction, die nach etwa 20 Stunden beendet war, verlief insofern anders, wie in den früheren analogen Fällen, als sich neben Salzsäure auch viel Schwefeldioxyd bildete. Nach dem Abdestilliren des Benzols vom Filtrat im luftverdünnten Raum bei 45—50° hinterblieb ein beim Stehen krystallinisch erstarrender Rückstand, der die Thionylaminreaction nur schwach zeigte. Durch Ausziehen mit Petroläther wurden fast alle schwefelhaltigen Substanzen entfernt und so eine noch braune Masse erhalten, die fast ganz aus dem Benzolpseudoazimidonaphthalin bestand. Dasselbe wird am besten rein erhalten, indem man die heisse braune alkoholische Lösung mit Zinn und Salzsäure erhitzt, bis sie blassgelb geworden ist und dann filtrirt. Aus der bläulich-grün fluorescirenden Lösung scheiden sich sofort in reichlicher Menge rein weisse Krystallnadelchen aus, die nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen die reine Pseudoazimidoverbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_5\left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \cdot \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_5$  darstellen.

Analyse: Ber. Procente: C 78.36, H 4.49, N 17.14.

Gef. » » 78.35, » 4.61, » 17.37.

Die Verbindung zeigte den richtigen Schmelzpunkt 107° und erwies sich in allen ihren Eigenschaften mit der von Zincke erhaltenen identisch. Wir fügen hinzu, dass die Verbindung unzersetzt bei 260—265° und 20 mm Druck siedet.

Der oben angeführte petrolätherische Auszug hinterliess beim Abdestilliren des Lösungsmittels wenig einer dicken braunen Flüssigkeit, die beim Stehen zum Theil fest wurde und noch etwas des Pseudoazimids enthielt, das durch nochmaliges Behandeln mit Petroläther grösstentheils entfernt wurde. Nach Abdestilliren des Aethers

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1374.

hinterblieb nun eine Flüssigkeit, die deutlich die Thionylaminreaction zeigte, bei der Analyse aber einen viel höheren Schwefelgehalt, nämlich 31.86 pCt. Schwefel ergab, während ein Thionylbenzol-*o*-azo- $\beta$ -naphthylamin nur 10.92 pCt. Schwefel verlangt. Es lag hier offenbar eine unreine Thionylverbindung vor, die viel freien Schwefel gelöst enthielt.

Das Hauptproduct der Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzol-*o*-azo- $\beta$ -naphthylamin war also die Pseudoazimidoverbindung neben viel Schwefeldioxyd, Schwefel und wenig eines unreinen Thionylamins. Nach dem Verhalten des Thionyl-*o*-azo-*p*-amidotolnols ist wohl anzunehmen, dass auch hier zuerst eine Thionylverbindung entsteht, die aber schon bei der zur Einwirkung des Thionylchlorides nöthigen Temperatur in die Pseudoazimidoverbindung, Schwefeldioxyd und Schwefel zerfällt:



c) Einwirkung auf  $\beta$ -Naphthyl-*o*-azo- $\beta$ -naphthylamin.

Die Base wurde analog dem bei der  $\alpha$ -Verbindung angegebenen Verfahren dargestellt und zur Untersuchung der Einwirkung des Thionylchlorides 10 g derselben mit 30 ccm Benzol und 5 g Thionylchlorid bis zur Lösung des ausgeschiedenen Salzes gekocht. Eine vollständige Lösung tritt indessen nicht ein, da das der Hauptsache nach sich bildende Pseudoazimid in Benzol nicht sehr leicht löslich ist, und deshalb zum Theil schon beim Erkalten des Filtrats auskristallisirt. Die beim Abdestilliren des Benzols hinterbleibende Masse wurde in heissem Alkohol gelöst, wie bei der vorhergehenden Verbindung mit Zinn und Salzsäure erhitzt und die hell gewordene, bläulich-grün fluorescirende Flüssigkeit filtrirt. Beim Erkalten schied sich das Pseudoazimid in reichlicher Menge rein aus:

Analyse: Ber. Procente: C 81.35, H 4.41, N 14.24.  
Gef. » » 81.18, » 4.71, » 14.44.

Das früher noch nicht dargestellte Naphthalinpseudoazimidonaphthalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ , bildet weisse, bei 186° schmelzende Nadelchen, die in Benzol, Alkohol und Petroläther schwer, in Eisessig leichter löslich sind, und sich sonst ganz analog den übrigen Pseudoazimidkörpern verhalten.

Neben der beschriebenen Verbindung hatte sich noch Schwefeldioxyd und eine viel Schwefel enthaltende harzige Substanz gebildet, so dass also auch hier wie bei dem Benzol-*o*-azo- $\beta$ -naphthylamin geschlossen werden muss, dass zuerst ein Thionylamin entsteht, das unter Bildung der genannten Substanzen zerfällt.

Im Anschluss an die obigen Untersuchungen haben wir noch die Einwirkung des Thionylchlorides auf die beiden Naphtylendiamine untersucht, welche man durch Reduction des Benzol-*p*-azo- $\alpha$ -naphtylamins und des Benzol-*o*-azo- $\beta$ -naphtylamins erhält.

#### Einwirkung von Thionylchlorid auf *p*-Naphtylendiamin.

Da die freie Base ziemlich leicht veränderlich ist, so wandten wir zu unseren Versuchen das salzsaure Salz an. Dasselbe wurde aus dem nach Bamberger und Schieffelin<sup>1)</sup> erhaltenen Sulfat dargestellt, indem letzteres mit Aether übergossen und soviel alkoholische Ammoniakflüssigkeit hinzugesetzt wurde, bis sich eine Probe des entstandenen, aus Ammoniumsulfat bestehenden Niederschlages klar in Wasser löste, also alles Naphtylendiaminsulfat zersetzt war. Die Lösung der Base in Aetheralkohol wurde im Exsiccator verdunstet und der Rückstand sofort wieder mit Aether aufgenommen. Durch Einleiten von trockener gasförmiger Salzsäure in diese Lösung schied sich dann das salzsaure Salz als röthlich-weisses Pulver ab. 10 g desselben wurden mit 30 ccm Benzol übergossen und nach Zusatz von 10 g Thionylchlorid am Rückflusskühler gekocht. Die Reaction beginnt schon in der Kälte und ist nach 10stündigem Erhitzen beendet. Man thut gut, wenn man, ebenso wie dies beim *p*-Phenylendiamin<sup>2)</sup> zweckmässig ist, nicht bis zur vollständigen Lösung des salzsauren Salzes kocht, da sich sonst harzige Nebenproducte bilden, die eine Reinigung der Thionylverbindung unmöglich machen. Das nach der angegebenen Zeit erhaltene Filtrat wird durch Destillation von Benzol und überschüssigem Thionylchlorid befreit, der in der Kälte langsam erstarrende Rückstand auf Thonscherben gestrichen und dann zweimal aus heissem Petroläther umkrystallisirt. Die Analyse ergab dann, dass das reine Thionylamin vorlag:

Analyse: Ber. Proc.: S 26.00.  
Gef. » » 25.76.

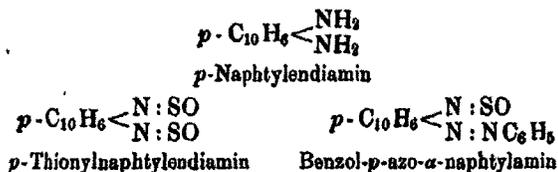
Das *p*-Thionylnaphtylendiamin,  $C_{10}H_8(N:SO)_2$ , bildet bis zu 1 cm lange, glänzende, hellbräunliche Nadeln, die bei 126° schmelzen und sich ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Petroläther lösen. Die Lösungen sind rothgelb und färben intensiv. Alkohol nimmt die Verbindung zunächst unzersetzt auf; nach einiger Zeit, beim Erhitzen sofort, erfolgt Zersetzung. Wasser färbt sich beim Kochen mit der Verbindung gelb; eine Zersetzung tritt sehr langsam ein und wird durch Zusatz von Säuren beschleunigt. Durch Alkalien wird sofort die freie Base regenerirt.

Das *p*-Thionylnaphtylendiamin steht insofern zu dem oben beschriebenen Benzol-*p*-azo- $\alpha$ -naphtylamin in naher Beziehung, als beide

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1374.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 274, 262.

Substitutionsproducte des *p*-Naphtylendiamins sind: bei der ersten Verbindung sind beide Amidogruppen durch Thionyl, bei der zweiten ist eine durch Thionyl, die andere durch den Anilinrest :NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ersetzt:



In derselben Beziehung stehen das früher beschriebene *p*-Thionylphenylendiamin und das Thionylamidoazobenzol zu dem Phenylendiamin.

#### Einwirkung von Thionylchlorid auf *o*-Naphtylendiamin.

Analog der Einwirkung von Thionylchlorid auf *o*-Phenylendiamin<sup>1)</sup> war zu erwarten, dass sich bei vorliegendem Versuch das Naphtylpiazthiol bilden würde, welches schon von Hinsberg<sup>2)</sup> durch Einwirkung von schwefeliger Säure auf *o*-Naphtylendiamin in der Hitze dargestellt war.

Es wurde in diesem Falle die freie Base angewandt, die im trocknen Zustande beständig ist und die ebenfalls nach der Angabe von Bamberger und Schieffelin erhalten war. 10 g derselben wurden mit 30 g Benzol und 11 g Thionylchlorid gekocht, so lange noch Salzsäure und Schwefeldioxyd entwich, alsdann das Benzol abdestillirt und der Rückstand nach Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure mit Wasserdämpfen überdestillirt. Das Naphtylpiazthiol,

$\text{C}_{10}\text{H}_7 \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \text{S}$  schied sich in der Vorlage in weissen Blättchen ab

und wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol in harten weissen Krystallen vom richtigen Schmelzpunkt 81° erhalten.

Rostock, 11. August 1893.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 274, 262.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 1393.

440. A. Michaelis und K. Luxembourg: Ueber *n*-Phosphine und *n*-Phosphoniumverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

In einigen früheren Abhandlungen<sup>1)</sup> hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit einer Reihe von Mitarbeitern gezeigt, dass Phosphor und Stickstoff in ihren organischen Verbindungen eine erhebliche Affinität zu einander besitzen. Durch Einwirkung aromatischer Amine auf die Chloride, das Oxychlorid und Sulfochlorid des Phosphors wurden wohl charakterisirte, zum Theil sehr beständige Körper erhalten, die zahlreiche Derivate lieferten und interessante Umsetzungen zeigten. Nur die Einwirkung der freien aromatischen Amine z. B. von Anilin auf Phosphortrichlorid erscheint noch nicht hinreichend aufgeklärt, während die des salzsauren Anilins zu dem Phosphazobenzolchlorid geführt hatte. Die Einwirkung des freien Anilins auf Phosphortrichlorid ist wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen<sup>2)</sup>, ohne jedoch zu ganz sicheren Resultaten zu führen. Wir haben deshalb die Einwirkung eines sehr reaktionsfähigen secundären Amins, des Piperidins, auf das genannte Chlorid untersucht, da hierbei die Bildung complicirter Verbindungen, wie sie in Folge des asymmetrischen Verhaltens der Chloratome gegenüber den beiden Amidowasserstoffatomen des Anilins bei diesem entstehen können, ausgeschlossen ist.

In dieser Weise erhielten wir in der That sehr leicht ein Tripiperidid  $(C_5H_{10}N)_3P$  als festen gut krystallisirenden und völlig analysenreinen Körper, der das erste *n*-Phosphin darstellt, während *n*-Phosphinoxyde schon in grosser Zahl bekannt sind. Dies *n*-Phosphin ist für sich ein nicht sehr beständiger Körper, der schon allmählich durch Wasser, rascher durch Säuren gespalten wird, bildet aber sehr beständige Verbindungen und ist sehr reaktionsfähig.

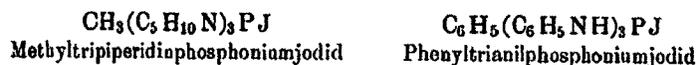
Es ist bekannt, dass die wahren Phosphine, d. h. solche bei denen der Kohlenstoff des Radicals mit dem Phosphor verbunden ist, sich sehr leicht mit Alkyljodiden zu Phosphoniumverbindungen vereinigen. Genau dasselbe ist bei diesem *n*-Phosphin der Fall. Uebergiesst man dasselbe mit Jodmethyl, so löst es sich im ersten Moment in diesem

<sup>1)</sup> Michaelis und v. Soden, Ann. d. Chem. 220, 334; P. Rudert, diese Berichte 26, 565; Michaelis und Schulze, daselbst 26, 2937; 27, 2572; Michaelis und Schröter, daselbst 27, 490; P. Otto, daselbst 28, 613, 616.

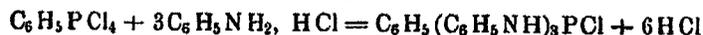
<sup>2)</sup> Tait, Zeitschr. f. Chem. 1865, 648; Jackson und Menke, Americ. Chem. Journ. 6, 39; zusammengestellt und besprochen: Michaelis, Ann. d. Chem. 270, 111.

klar auf, im Folgenden tritt jedoch schon sehr lebhaft Reaction unter heftigem Aufkochen und Spritzen ein und beim Erkalten oder auf Zusatz von Aether scheidet sich sofort die Phosphoniumverbindung  $(C_5H_{10}N)_3PCH_3J$  als feste Masse aus, die sich leicht in heissem Wasser löst und beim Erkalten sehr schön auskrystallisirt. In ähnlicher Weise, jedoch etwas weniger leicht, verbindet sich das *n*-Phosphin auch mit Aethyljodid, Isobutyljodid, Benzylchlorid u. s. w. Diese Verbindungen zeigen völlig den Charakter wahrer Phosphoniumverbindungen. Durch Silberoxyd lassen sich daraus Phosphoniumhydroxyde als stark alkalisch reagirende Substanzen erhalten, die mit Salzsäure die Chloride, mit Platinchlorwasserstoffsäure Platindoppelsalze bilden.

Es ist oben angeführt, dass die Einwirkung von Anilin auf Phosphortrichlorid noch nicht zu wohlcharakterisirten einfachen Umsetzungsproducten geführt hat; es ist daher auch ein Trianilin-*n*-phosphin nicht bekannt. Dagegen sind von Kuhlmann und dem Einen von uns (s. d. folgende Abhandlung) Trianilinphosphoniumverbindungen erhalten worden, die sich von einem solchen *n*-Phosphin ableiten lassen und den eben beschriebenen Piperidinphosphoniumverbindungen vollkommen entsprechen. Es sind Abkömmlinge eines Phenyl- bzw. Tolylphosphoniumjodides  $C_6H_5PH_3J$ ,  $C_7H_7PH_3J$ , in denen die drei Wasserstoffatome durch Anilinreste ersetzt sind:



Die Chloride dieser Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Phenyl- bzw. Tolyltetrachlorphosphin auf salzsaures Anilin:



Diese Anilphosphoniumverbindungen sind allerdings von denen des Piperidins insofern in ihren Eigenschaften verschieden, als das Halogenatom schon durch Einwirkung von Alkali durch Hydroxyl ersetzt wird und das gebildete Hydroxyd in Wasser schwer löslich ist und keine alkalische Reaction mehr zeigt. Durch Halogenwasserstoffsäuren wird es wieder in die entsprechenden Salze übergeführt. Auch Platindoppelsalze z. B.  $[C_6H_5(C_6H_5NH)_3PCl]_2$ ,  $PtCl_4$  lassen sich erhalten.

Ebenso leicht wie ein wahres Phosphin vereinigt sich ferner das *n*-Phosphin mit den Halogenen und mit Schwefel zu Verbindungen, von denen wir bis jetzt nur die letztere näher untersucht haben. Dieselbe bildet sich leicht, indem man Schwefel in das geschmolzene Phosphin einträgt und ist durch grosse Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Eine weitere charakteristische Eigenschaft der Phosphine ist die, sich mit Schwefelkohlenstoff zu intensiv roth gefärbten krystallisirten Verbindungen zu vereinigen. Ganz ähnlich verhält sich auch das *n*-Phosphin. Bringt man dasselbe mit Schwefelkohlenstoff zusammen, so erhält man sofort eine intensiv rothe Lösung.

deren Farbe jedoch nach kurzer Zeit erblasst und in Hellgelb übergeht. Aus dieser Lösung scheiden sich dann farblose Krystalle einer Verbindung aus, bei denen auch der Stickstoff mit den Elementen des Schwefelkohlenstoffs in Verbindung getreten ist. Hier reagiert also zuerst das *n*-Phosphin als Phosphin und dann erst macht der Stickstoff unter Umlagerung der zuerst gebildeten Substanz seine Rechte geltend.

Das Verhalten des Tripiperidin-*n*-phosphins sowie der übrigen unten angeführten *n*-Phosphine kann man dahin zusammenfassen:

Ein *n*-Phosphin, bei dem das kohlenstoffhaltige Radical durch Stickstoff mit dem Phosphor verbunden ist, verhält sich ganz wie ein wahres Phosphin, d. h. wie ein solches, bei dem der Kohlenstoff mit dem Phosphor direct vereinigt ist.

In ganz ähnlicher Weise wie das Tripiperidin-*n*-phosphin lassen sich zahlreiche andere *n*-Phosphine erhalten. Nach den Untersuchungen von Hrn. Schlüter liefert z. B. das Phenylchlorphosphin  $C_6H_5PCl_2$  sehr leicht ein solches, das ebenfalls sehr beständige gut krystallisierende Phosphoniumverbindungen liefert. Auch andere Chlorphosphine, wie z. B. Monochlorphenylchlorphosphin, das Anisylchlorphosphin u. s. w. geben krystallisierte *n*-Phosphine, während höhere Chlorphosphine wie z. B. das des Pseudocumols zwar auch solche bilden, dieselben aber dicke ölige Flüssigkeiten darstellen. Hr. Grossheim hat ferner gezeigt, dass auch das Tetrahydrochinolin sich ähnlich verhält und z. B. mit Phosphortrichlorid das sehr schön krystallisierende *n*-Phosphin  $(C_9H_{10}N)_3P$  bildet.

#### Experimenteller Theil.

##### Tripiperidin-*n*-phosphin, $(C_3H_{10}N)_3P$ .

Lässt man zu 20 g Piperidin (6 Mol.), die in 150—200 g absolut wasserfreien Aether gelöst sind und durch Eiswasser gekühlt werden, aus einem Tropftrichter langsam 5.4 g (1 Mol.) in ungefähr 20 g Aether gelöstes Phosphortrichlorid fließen, so tritt eine anfangs lebhaft, allmählich schwächer werdende Reaction ein, die nach der Gleichung:



verläuft. Das salzsaure Piperidin scheidet sich als weisse dichte Masse ab, während das Phosphin in Lösung bleibt.

Um die Reaction zu beenden, erwärmt man das Ganze am Rückflusskühler unter häufigem Umschütteln noch  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde auf dem Wasserbade, filtrirt dann das salzsaure Salz ab und wäscht es wiederholt mit wasserfreiem Aether. Vom Filtrat wird der Aether im Wasserbade abdestillirt und der wasserhelle Rückstand in einer Krystallisirschale in den Vacuumexsiccator gebracht, worin er nach kurzer

Zeit, bei niedriger Aussentemperatur häufig unter lebhaftem Spritzen, zu einer festen weissen Krystallmasse erstarrt. Dieselbe wird auf Thonplatten von einer geringen Menge eines anhaftenden, nicht erstarrenden öligen Körpers befreit und ist dann meistens analysenrein, andernfalls wird sie aus trockenem Aether umkrystallisirt. Die Ausbeute müsste theoretisch aus obigen Mengen Ausgangsmaterials 22.2 g betragen; man erhält 18 bis 20 g Rohproduct und 14 bis 15 g reine Substanz.

Analyse: Ber. Procente: C 63.60, H 10.60, N 14.84, P 10.95.  
Gef. » » 63.23, » 10.84, » 14.57, » 11.34.

Das Tripiperidin-*n*-phosphin  $(C_5H_{10}N)_3P$ , bildet eine harte weisse Krystallmasse, welche bei 37—38° schmilzt und in Aethyläther, Petroläther, Benzol leicht und unverändert löslich ist, von Alkohol unter Zersetzung und von Wasser nicht gelöst wird. Säuren lösen das Phosphin ebenfalls leicht. Sind dieselben stark verdünnt und wird bei der Lösung jede Erwärmung vermieden, so fällt beim Neutralisiren mit Alkali, wobei ebenfalls gekühlt werden muss, ein kleiner Theil des Phosphins unverändert wieder aus, der grösste ist jedoch in phosphorige Säure und Piperidin gespalten. Auch Wasser allein bewirkt diese Zersetzung allmählich, so dass das Phosphin vor der Luftfeuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden muss. Dieses Verhalten beweist hinlänglich, dass in der That der Stickstoff an den Phosphor gebunden ist.

Tripiperidinmethyl-*n*-phosphoniumjodid,  $(C_5H_{10}N)_3PCH_3J$ .

Jodmethyl wirkt wie schon oben angeführt sehr energisch auf das *n*-Phosphin ein. Man löst letzteres daher zweckmässig in nicht zu viel Aether und setzt etwa die doppelte der berechneten Menge Jodmethyl hinzu, wobei sich unter lebhafter Erwärmung, die sich häufig bis zum Sieden des Aethers steigert und Kühlung erfordert, das Phosphoniumjodid als krystallinisches Pulver ausscheidet. Dasselbe wird aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt, wobei sich nach dem Erkalten fast die ganze Menge in schön ausgebildeten Krystallen abscheidet.

Analyse: Ber. Procente: J 29.80, P 7.30.  
Gef. » » 29.93, » 7.36.

Das Jod wurde wie bei allen Phosphoniumjodiden durch directes Ausfällen der angesäuerten Lösung mit Silbernitrat bestimmt; zur Phosphorbestimmung musste die Substanz im Sauerstoffstrom mit Kalk geglüht werden, da beim Erhitzen derselben mit conc. Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180—220° viel zu wenig Phosphorsäure gefunden wurde.

Der Phosphor ist also sehr fest gebunden und geht wahrscheinlich beim Erhitzen mit Salpetersäure in Methylphosphinsäure über.

Das Tripiperidinmethyl-*n*-phosphoniumjodid,  $(C_5H_{10}N)_3PCH_3J$ , bildet dicke würfelförmliche weisse oder farblose Krystalle, die bei 251–255° schmelzen und in Alkohol und in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, in Aether unlöslich sind.

Aus den wässrigen Mutterlaugen des Phosphoniumjodides, die nach längerem Stehen dick ölig geworden waren, schieden sich allmählich compacte Krystalle einer zweiten, in Wasser sehr leicht löslichen Verbindung aus, die erheblich mehr Jod enthielt als das beschriebene Phosphoniumjodid und durch Vereinigung von 1 Mol. des *n*-Phosphins mit 3 Mol. Jodmethyl entstanden zu sein scheint. Dieselbe wird augenblicklich noch näher untersucht.

Versetzt man die wässrige Lösung des Tripiperidinmethyl-*n*-phosphoniumjodides mit überschüssigem feuchten Silberoxyd und erhitzt ein Zeit lang, so bildet sich Jodsilber und im Filtrat ist das dem Jodid entsprechende:

Tripiperidinmethyl-*n*-phosphoniumhydroxyd,  $(C_5H_{10}N)_3PCH_3.OH$ , enthalten. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt dasselbe als anfangs ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse, die stark alkalisch reagiert und Kohlensäure aus der Luft anzieht. Setzt man zu der Lösung derselben Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, so erhält man die entsprechenden Halogenverbindungen,  $(C_5H_{10}N)_3PCH_3Cl$ ,  $(C_5H_{10}N)_3PCH_3Br$  als weisse, in Wasser leicht lösliche Salze. Das Chlorid giebt mit Platinchloridlösung das Platindoppelsalz, das anfangs als sehr voluminöser fast weisser, flockiger Niederschlag ausfällt, der in der Kälte allmählich, in der Hitze rasch in gelbrothe Kryställchen übergeht.

Analyse: Ber. Procente: Pt 19.38.

Gef. » » 19.58.

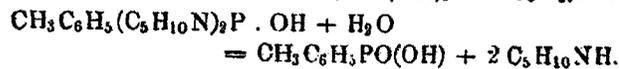
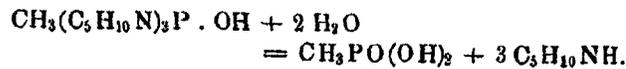
Das Platindoppelsalz,  $[(C_5H_{10}N)_3PCH_3Cl]_2PtCl_4$ , krystallisiert aus Alkohol und wenig Salzsäure in grossen rothen Krystallen vom Schmelzp. 175°.

Da in dem Tripiperidin-*n*-phosphin die Piperidinreste nur lose gebunden sind, so erschienen Versuche aus der Phosphoniumverbindung die Piperidinreste abzuspalten und durch Sauerstoff bzw. Hydroxyl zu ersetzen und so zur Methylphosphinsäure zu gelangen nicht aussichtslos. Es ist uns aber noch nicht gelungen, dies Ziel bestimmt zu erreichen.

Dampft man das Phosphoniumjodid wiederholt auf dem Wasserbade mit Salpetersäure ein, so wird sämtliches Jod als solches abgetrennt und man erhält zuletzt eine fast neutral reagierende Flüssigkeit, die mit Ammoniak völlig neutralisiert und mit Silbernitrat gefällt wurde. Das so erhaltene Silbersalz war stickstofffrei und hatte das Aussehen des methylphosphinsauren Silbers. Es war aber jedenfalls noch nicht rein, da es bei der Analyse 62.60 pCt. Ag ergab, während

das oben genannte Salz 69.58 pCt. Ag verlangt. Ein ähnliches Salz, aber jedenfalls auch nicht reiner, wurde erhalten als das Tripiperidinmethyl-*n*-phosphoniumhydroxyd im Oelbad auf 150° erhitzt wurde, wobei sich Piperidin abspaltet, und die Lösung mit Silbernitrat versetzt wurde. Dagegen gelang, wie wir hier mittheilen wollen, Hrn. Schlüter mittelst des Dipiperidinphenyl-*n*-phosphins bezw. dessen Methylphosphoniumjodids unter Abspaltung von Piperidin die schön krystallisirende Methylphenylphosphinsäure,  $C_6H_5CH_2PO \cdot OH$ , zu erhalten.

In beiden Fällen vollziehen sich die Reactionen entsprechend den Gleichungen:



Tripiperidinäthyl-*n*-phosphoniumjodid,  $(C_5H_{10}N)_3PC_2H_5J$ .

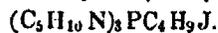
Jodäthyl wirkt noch unter Selbsterwärmung auf das *n*-Phosphin ein, jedoch bei Weitem weniger lebhaft als das Jodmethyl. Man kann entweder die Substanzen direct oder in ätherischer Lösung zusammenbringen, in welchem letzterem Falle sich das gesammte Phosphoniumjodid in 2 bis 3 Stunden als weisses Pulver anscheidet. Es wird wie die Methylverbindung aus nicht zu viel heissem Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: J 28.85.

Gef. » » 29.14, 28.96.

Das Tripiperidinäthyl-*n*-phosphoniumjodid bildet weisse würfelähnliche Krystalle, die bei 178—179° schmelzen und sich gegen Lösungsmittel ähnlich der Methylverbindung verhalten.

Tripiperidinisobutyl-*n*-phosphoniumjodid,



Tripiperidin-*n*-phosphin löst sich in Isobutyljodid ohne Reaction unter Abkühlung klar auf; erst beim Erwärmen über freier Flamme erfolgt Vereinigung und es fällt nun auf Zusatz von Aether das gebildete Phosphoniumjodid als zähe, halb ölige Masse aus, die in viel heissem Wasser gelöst wird, wobei etwas Harz hinterbleibt. Beim Erkalten scheidet sich das Phosphoniumjodid zuerst als helles Oel aus, das bald zu weissen Krystallen erstarrt.

Analyse: Ber. Procente: J 27.12.

Gef. » » 27.15.

Die Verbindung schmilzt bei 172°.

Mit Benzylchlorid vermag sich das *n*-Phosphin ebenfalls zu vereinigen, wenn beide Substanzen im Reagensglas (Benzylchlorid im Ueberschuss) mit einander erhitzt werden. Auf Zusatz von Aether

fällt das Phosphoniumchlorid als zähe Masse aus, die aus wenig Wasser umkrystallisirt wird. Nach längerem Stehen der Lösung im Exsiccator erhält man das Phosphoniumchlorid,  $(C_5H_{10}N)_3PCl_7$ , in dicken Krystallen, die so leicht in Wasser löslich sind, dass sie an der Luft zerfliessen.

**Tripiperidin-*n*-phosphinsulfid,  $(C_5H_{10}N)_3PS$ .**

Schwefel vereinigt sich, wie schon oben angeführt, direct mit dem Phosphin beim Zusammenschmelzen, oder wenn man beide Substanzen in Benzollösung mit einander kocht. Da der erhaltenen Verbindung leicht Schwefel anhängt bezw. derselbe bei der Analyse zu viel Schwefel ergiebt, wurden zur Darstellung 2 g Phosphin mit 0.15 g Schwefel, also mit etwas weniger als der berechneten Menge von 0.22 g, im Oelbad auf 120—130° erhitzt, wobei der Schwefel unter vorübergehender Rothfärbung sehr rasch aufgenommen wird. Das nach dem Erkalten harte, gelblich-weiße Product wurde aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, wobei die ersten, noch freien Schwefel enthaltenden Antheile unberücksichtigt blieben.

Analyse: Ber. Procente: S 10.16, N 13.37.  
Gef. » » 10.76, 10.78, » 12.71.

Das Tripiperidin-*n*-phosphinsulfid,  $(C_5H_{10}N)_3PS$ , krystallisirt in weissen glänzenden Blättchen, die sich in Aether und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol ziemlich schwer lösen. Es ist eine schwache Base, löst sich daher in concentrirter Salzsäure und wird durch Wasser aus dieser Lösung wieder gefällt. Eine Spaltung der Verbindung findet nur schwierig statt

Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 117—118°, scheint jedoch, wenn sie völlig rein ist, noch etwas höher zu sein. Das Sulfid ist völlig identisch mit demjenigen, das durch Einwirkung von Piperidin auf Phosphorsulfochlorid erhalten wird. Man kann so die Verbindung, welche von Hrn. Steinkopf näher untersucht wird, sehr leicht in grosser Menge erhalten. Sie schmilzt bei 120°.

Das Piperidin-*n*-phosphinoxyd,  $(C_5H_{10}N)_3PO$ , über das von dem Einen von uns schon früher vorläufig berichtet wurde<sup>1)</sup>, ist von Hrn. Werner aus Piperidin und Phosphoroxychlorid erhalten und wird von diesem genauer beschrieben werden.

Auch mit den Halogenen vermag sich das Piperidin-*n*-phosphin leicht zu verbinden; die so erhaltenen, zum Theil leicht veränderlichen Verbindungen sind noch nicht genauer untersucht und werden später beschrieben werden.

Rostock, den 12. August 1895.

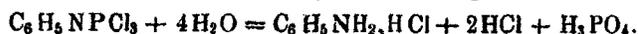
<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1018. Einige der dort gemachten Angaben bedürfen der Berichtigung.

441. A. Michaelis und Fritz Kuhlmann: Ueber Toluyl- und Phenylanilphosphoniumverbindungen.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.)

(Eingegangen am 15. August.)

J. E. Gilpin<sup>1)</sup> erhielt im Jahre 1892 durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf salzsaures Anilin eine Verbindung  $C_6H_5NPCl_3$  welche er als Trichlorphosphanil bezeichnete. Er stellte dieselbe durch Erhitzen eines Gemisches der genannten Verbindungen auf  $170^\circ$  während einer Zeit von 6 bis 8 Stunden dar, bis keine Salzsäureentwicklung mehr stattfand. Das Trichlorphosphanil sublimirte in den Hals des angewandten Kolbens und in den oberen Theil des Kühlers. Das aus weissen Nadeln bestehende Sublimat wurde dann gepulvert und im Exsiccator neben Natronkalk gebracht, um die anhängende Salzsäure zu entfernen. Die sehr leicht zersetzliche Substanz war aus keinem Lösungsmittel unzersetzt umzukrystallisiren und wurde auch beim Versuch, sie umzusublimiren, verändert. Von Wasser wurde sie in Anilin, Salzsäure und Phosphorsäure übergeführt:



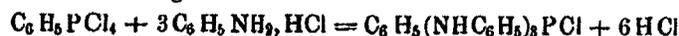
In Anilin war sie klar auflöslich; aus der gesättigten Lösung wurden beim Abkühlen weisse Krystalle erhalten, die aus Alkohol umkrystallisirt zwei Verbindungen ergaben, deren eine, welche schön ausgebildete monokline Krystalle bildete, die eigenthümliche Zusammensetzung  $P_2Cl(NHC_6H_5)_6$  besass, während die der anderen nicht ermittelt werden konnte. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anilin wurde auch die Verbindung  $P_2Cl(NHC_6H_5)_6$  erhalten, neben einer zweiten, welche Gilpin »Chlorphostetranilide«  $PCl(NHC_6H_5)_4$  nennt. Letztere bildet monokline Krystalle, welche in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich sind und von concentrirter Schwefelsäure in die Sulfosäure,  $P(OH)(NHC_6H_4SO_3OH)_4$  übergeführt werden.

Diese von Gilpin erhaltenen Verbindungen sind für das von dem Einen von uns seit einiger Zeit bearbeitete Gebiet der organischen Phosphorstickstoffverbindungen von grossem Interesse. Das Trichlorphosphanil z. B. steht in nächster Beziehung zu dem von Schröter und dem Einen<sup>2)</sup> von uns entdeckten Phosphazobenzolchlorid,

<sup>1)</sup> Orcin-Sulphon-Phthalein and the Action of Phosphorous Pentachloride of Aniline and its Salts Dissertation by J. E. Gilpin, Baltimore 1892. Vom Verf. mir freundlichst zugesandt. Ein Auszug aus der genannten Dissertation in deutschen Zeitschriften scheint nicht vorzuliegen. Der Inhalt derselben war mir daher bis zur Uebersendung der Dissertation des Hrn. Gilpin völlig unbekannt.  
Michaelis.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 490.

$C_6H_5N:PCl_3$ , indem es sich zu diesem wie Phosphorpentachlorid zu Phosphortrichlorid oder wie Diazobenzolperbromid zu Diazobenzolbromid verhält. Es hat, da es mit Wasser salzsaures Anilin und Phosphorsäure bildet, wahrscheinlich die Constitution  $C_6H_5N:PCl_3$ . Wir haben uns daher in Ergänzung der Arbeit des Hrn. Gilpin veranlasst gesehen, die Einwirkung der Tetrachlorphosphine einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie z. B. des *p*-Tolyl- und Phenyltetrachlorphosphins  $C_7H_7PCl_4$  bzw.  $C_6H_5PCl_4$  auf salzsaures Anilin zu untersuchen. Wie schon in der vorhergehenden Abhandlung angeführt, erhält man auf diese Weise nicht die Phenyl- oder Tolylderivate des Trichlorphosphanils wie z. B.  $C_6H_5N:PCl_2C_6H_5$ , sondern direct die Phenyl- bzw. Tolyltrianilphosphoniumchloride, indem die Reaction nach der Gleichung:



verläuft<sup>1)</sup>. Durch Einwirkung der Tetrachlorphosphine auf freies Anilin, die sehr heftig verlief, liess sich keine krystallisirbare Substanz erhalten.

In den Anilphosphoniumchloriden sind die Anilinreste sehr fest gebunden; das Chloratom ist dagegen leicht ersetzbar. Durch Alkali entsteht in alkoholischer Lösung ein Hydroxyd, durch Brom oder Jodkalium entstehen die entsprechenden Halogenverbindungen und durch Silbernitrat wird ein Phosphoniumnitrat gebildet. Versuche, durch Erhitzen mit Anilin das letzte Chloratom auch noch durch einen Anilinrest zu ersetzen, führten zu keinem Resultat. Das Phosphoniumchlorid ist vielmehr völlig unverändert, in dem Anilin löslich und krystallisirt daher aus der heiss gesättigten Lösung als solches wieder aus.

In ihren physikalischen Eigenschaften sind diese Anilphosphoniumverbindungen von den gewöhnlichen Phosphoniumverbindungen völlig verschieden, was namentlich bei dem in Wasser fast unlöslichen Hydroxyd zum Ausdruck kommt.

#### Experimenteller Theil.

Tolyltrianilphosphoniumchlorid,  $C_7H_7(NHC_6H_5)_3PCl$ .

Das *p*-Tolyltetrachlorphosphin,  $C_7H_7PCl_4$  wurde entsprechend den Angaben von Michaelis und Panneck<sup>2)</sup> durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf *p*-Tolylechlorphosphin erhalten.

1 Mol. desselben wurde alsdann in einem Kolben, der mit einem Luftkühlrohr und einem Chlorcalciumrohr zur Abhaltung von Feuch-

<sup>1)</sup> Auch wenn man gleiche Moleküle des Tetrachlorphosphins und salzsaures Anilin auf einander wirken lässt, wird eine Verbindung  $C_6H_5N:PCl_2C_6H_5$  nicht erhalten.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 212, 213.

tigkeit versehen war, mit 3 Mol. trockenem salzsaurem Anilin gemischt und dieses Gemisch im Graphitbade auf etwa 200° bezw. so hoch erhitzt, dass ein Zusammenschmelzen der Substanzen stattfindet. Sobald die Salzsäureentwicklung aufgehört und sich ein ruhiger Schmelzfluss gebildet hat, ist die Reaction beendet. Nach dem Erkalten wird die hart gewordene Masse mit Alkohol aufgenommen und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird alsdann mit einer reichlichen Menge Benzol  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, wodurch die klebrigen Bestandtheile in Lösung gehen, so dass ein graues körniges Pulver zurückbleibt. Dieses wird von der Benzollösung durch Absaugen getrennt und mit heissem Benzol ausgewaschen. Den auf einem Thonteller getrockneten Rückstand behandelt man dann noch einmal in gleicher Weise mit Benzol. Man erhält so ein krystallinisches Gemisch von Tolyltrianilphosphoniumchlorid und salzsaurem Anilin, welches in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Zu dieser Lösung wird nun verdünnte Salzsäure in grosser Menge hinzugefügt, worauf die Phosphoniumverbindung schön krystallinisch ausfällt, während das salzsaure Anilin in Lösung bleibt. Nachdem die saure Flüssigkeit abfiltrirt ist, wird der Rückstand auf dem Filter zuerst längere Zeit mit verdünnter Salzsäure, dann kurze Zeit mit Wasser ausgewaschen und im Exsiccator über Natronkalk getrocknet.

Die Analyse der Verbindung ergab:

Ber. Procente: C 69.20, H 5.77, N 9.69, Cl 8.10.  
Gef. » » 69.00, » 5.83, » 9.90, » 8.10.

Das Tolyltrianilphosphoniumchlorid,  $C_7H_7(NHC_6H_5)_3P Cl$  bildet weisse feine Nadeln, die bei 245° schmelzen und in Alkohol und Chloroform mässig leicht, in den meisten andern allgemeinen Lösungsmitteln dagegen unlöslich sind. In Wasser ist es allerdings etwas löslich, jedoch vollkommen unlöslich in säurehaltigem Wasser, so dass es aus seinen Lösungen durch verdünnte Säuren völlig ausgefällt werden kann.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Chlorides mit Wasserstoffplatinchloridlösung und erwärmt gelinde, so scheidet sich beim Erkalten das Platindoppelsalz,  $(C_7H_7(NHC_6H_5)_3P Cl)_2PtCl_4$ , in goldgelben glänzenden Blättchen aus. Kochen ist zu vermeiden, da sonst leicht etwas metallisches Platin gebildet wird. Nachdem die Lösung abfiltrirt ist, wird der Niederschlag zuerst mit heissem Alkohol und dann mit Wasser ausgewaschen.

Analyse: Ber. Procente: Pt 16.36.  
Gef. » » 16.20.

Tolyltrianilphosphoniumhydroxyd,  $C_7H_7(NHC_6H_5)_3P \cdot OH$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man die alkoholische Lösung des Chlorides mit Natronlauge in Ueberschuss, erwärmt eine

Zeit lang unter häufigem Umschütteln gelinde und versetzt mit einer reichlichen Menge von Wasser. Das Hydroxyd fällt alsdann als weisser pulvriger Niederschlag, der abfiltrirt, mit kaltem Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Chloride und des Natrons gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde.

Analyse: Ber. Procente: C 72.80, H 6.26.  
Gef. » » 72.00, » 6.43.

Das Tolyltrianilphosphoniumhydroxyd bildet ein weisses, mikrokristallinisches Pulver, das in Alkohol bei weitem schwerer löslich ist als das Chlorid und sich in Wasser gar nicht löst. Es schmilzt bei 240°. Die Zusammensetzung desselben zeigt, dass das ursprüngliche Chlorid nicht etwa das salzsaure Salz einer Base



ist, da sonst diese durch die Einwirkung von Natronlauge entstehen müsste. Dieselbe würde die procentische Zusammensetzung  $C=76.14$ ,  $H=6.10$  besitzen, welche nicht mit den gefundenen Zahlen übereinstimmt. Auch kann das Hydroxyd nicht als die Verbindung einer solchen Base mit Wasser betrachtet werden ( $C_7H_7P(NHC_6H_5)_3OH = C_7H_7P \left\langle \begin{array}{l} N C_6H_5 \\ (NHC_6H_5)_2 \end{array} \right\rangle + H_2O$ ), da es beim Erhitzen keinen Gewichtsverlust zeigt.

Tolyltrianilphosphoniumjodid,  $C_7H_7(NHC_6H_5)_3PJ$ .

Versetzt man die alkoholische Lösung des Chlorides mit einem Ueberschuss von Jodkaliumlösung und kocht etwa 15 Minuten lang am Rückflusskühler, so erfolgt Austausch des Chlors des Phosphoniumchlorides gegen Jod. Auf Zusatz von Wasser oder besser jodkaliumhaltigen Wasser, fällt das Jodid als kristallinischer Niederschlag aus, der abfiltrirt und mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen wurde.

Analyse: Ber. Procente: J 24.20.  
Gef. » » 24.07.

Das Tolyltrianilphosphoniumjodid bildet kleine, schwach gelbgefärbte Nadelchen, die bei 235° schmelzen und sich in Alkohol und Chloroform mässig leicht, wenig in Wasser, nicht in wässriger Jodkaliumlösung lösen.

Tolyltrianilphosphoniumbromid,  $C_7H_7(NHC_6H_5)_3PBr$ .

Das Brom wird ganz entsprechend der vorhergehenden Verbindung durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des Chlorides mit Bromkaliumlösung und Ausfällen mit bromkaliumhaltigem Wasser erhalten.

Analyse: Ber. Procente: Br 16.8.  
Gef. » » 16.5.

Die Verbindung bildet bei 238° schmelzende Nadelchen, die ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Chlorid und Jodid zeigen.

**Tolyltrianilphosphoniumnitrat,  $C_7H_7(NHC_6H_5)_3P \cdot NO_3$ .**

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Tolyltrianilphosphoniumhydroxydes mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure und kocht eine Zeit lang, so fällt auf Zusatz einer grösseren Menge der verdünnten Säure ein Niederschlag, in dem die angewandte Säure nicht nachzuweisen ist, der also auch kein Salz derselben darstellt.

Da es also auf diese Weise nicht gelang, ein Nitrat oder Sulfat zu erhalten, so wurde versucht, diese Verbindungen durch Wechselwirkung des Chlorides mit den Silbersalzen darzustellen.

Zu diesem Zweck wurde zunächst die alkoholische Lösung des Chlorides mit einer Lösung von salpetersaurem Silber versetzt, eine Zeit lang am Rückflusskühler gekocht, heiss vom abgeschiedenen Chlor-silber abfiltrirt und das erkaltete Filtrat mit einem grossen Ueberschuss von verdünnter Salpetersäure gefällt. Der erhaltene krystallinische Niederschlag wurde zur Entfernung einer geringen Menge einer anhängenden dunkelen Silberverbindung nochmals in Alkohol gelöst und das Filtrat wiederum mit verdünnter Salpetersäure gefällt. Der jetzt, erst mit derselben Säure, dann mit wenig Wasser, gewaschene Niederschlag erwies sich nach dem Trocknen im Exsiccator neben Natronkalk als chlorfrei und gab deutlich Reaction auf Salpetersäure.

Die Analyse führte zu der Formel  $C_7H_7(NHC_6H_5)_3P \cdot NO_3$ .

Analyse: Ber. Procente: N 12.17.

Gef. » » 12.50.

Das Tolyltrianilphosphoniumnitrat schmilzt bei 180° und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Chlorid. Die Darstellung eines Sulfats scheiterte an der Schwerlöslichkeit des Silbersulfats.

**Phenyltrianilphosphoniumchlorid und Derivate.**

Das Phenyltrianilphosphoniumchlorid,  $C_6H_5(NHC_6H_5)_3P \cdot Cl$ , wird in ganz ähnlicher Weise wie die Tolylderivats durch Erhitzen von 1 Mol. Phenyltetrachlorphosphin mit 3 Mol. salzsaurem Anilin auf 200° erhalten und genau wie oben angegeben, abgeschieden. Es bildet weisse, leicht einen Stich ins Blaue zeigende Nadelchen, die bei 250° schmelzen und in Alkohol, Chloroform und Anilin löslich, in den meisten anderen Lösungsmitteln sehr schwer oder unlöslich sind.

Analyse: Ber. Procente: N 10.0.

Gef. » » 10.3.

Das Platindoppelsalz,  $[C_6H_5(NHC_6H_5)_3P \cdot Cl]_2PtCl_4$ , scheidet sich beim Erkalten der erhitzten und mit Platinchlorid versetzten alkoholischen Lösung des Chlorides in goldglänzenden Schüppchen aus.

Analyse: Ber. Procente: Pt 16.8.

Gef. » » 16.9.

Das Hydroxyd,  $C_6H_5(NHC_6H_5)_3P.OH$ , aus der alkoholischen Lösung des Chlorides durch Natronlauge abgeschieden, bildet ein weisses bei  $216^\circ$  schmelzendes Pulver.

Analyse: Ber. Procente: N 10.33.  
Gef. » » 10.49.

Das Phenyltrianilphosphoniumbromid,  $C_6H_5(NHC_6H_5)_3PBr$ , durch Umsetzung aus dem Chlorid mit Bromkalium in alkoholischer Lösung erhalten, stellt kleine weisse Nadeln dar, die bei  $235^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 9.05.  
Gef. » » 9.37.

Das Phenyltrianilphosphoniumjodid,  $C_6H_5(NHC_6H_5)_3PJ$ , in derselben Weise vermittelt Jodkalium dargestellt, bildet kleine gelbliche Nadeln, deren Schmelzpunkt bei  $165^\circ$  liegt.

Analyse: Ber. Procente: N 8.23.  
Gef. » » 8.57.

Das durch Umsetzung mit salpetersaurem Silber erhaltene Nitrat endlich scheidet sich in kleinen weissen Krystallen, die bei  $160^\circ$  schmelzen, aus.

Rostock, den 12. August 1895.

#### 443. A. Töhl: Spaltung des Thiophens durch Piperidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die schwere Zugänglichkeit des Amidothiophens veranlasste mich zu Versuchen, Derivate desselben durch Einwirkung secundärer Basen auf Chlor-, Brom- oder Jodthiophen zu gewinnen. Es stellte sich heraus, dass, während Diäthylamin erst bei unangenehm hoher Temperatur auf Bromthiophen reagirt, letzteres durch Piperidin im geschlossenen Rohr bei ca.  $240^\circ$  unter Abscheidung von bromwasserstoffsäurem Piperidin angegriffen wird.

10 g reines Monobromthiophen, welches nach der von Töhl<sup>1)</sup> und Schultz angegebenen Methode dargestellt war, wurden mit 10.5 g (2 Mol.) Piperidin im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden auf  $240^\circ$  erhitzt. Obgleich eine erhebliche Menge schön krystallisirten Piperidinsalzes das Rohr durchsetzte, zeigte sich doch, dass die Reaction nur unvollkommen verlaufen war und neben einer neuen Base noch viel unangegriffenes Bromthiophen wiedergewonnen werden konnte.

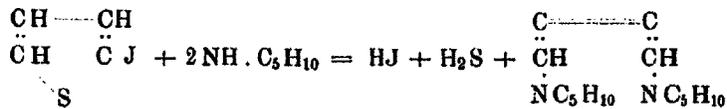
<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2835.

Es wurde daher der Versuch unter Anwendung von Jodthiophen wiederholt. Nach 6stündigem Erhitzen von 12 g Jodthiophen mit 10.5 g Piperidin auf 200° liess schon die grosse Menge gebildeten jodwasserstoffsauren Piperidins erkennen, dass die Reaction eine vollständigere war, als bei Anwendung von Bromthiophen bei höherer Temperatur. Das Product, welches aus einigen wie angegeben behandelten Röhren stammte, verarbeitete ich in folgender Weise.

Der Inhalt der Röhren wurde mit Natronlauge versetzt und das mit Aether ausgeschüttelte Oel unter vermindertem Druck fractionirt. Da eine Reindarstellung der entstandenen neuen Base mir so nicht gelang, wurde die Lösung derselben in Salzsäure mit Ferrocyankalium gefällt und durch Wiederholung dieser Operation mit der aus dem schwer löslichen, ausgewaschenen Ferrocyanid gewonnenen Verbindung dieselbe von Piperidin befreit.

Sie stellte ein helles, dickliches Oel von eigenthümlichem, nicht unangenehmen Geruch dar und färbte sich, im Exsiccator aufbewahrt, allmählich dunkler, indem sie immer zähflüssiger wurde.

Die Base erwies sich als nicht schwefelhaltig. Es war durch das Piperidin das Jod eliminirt und der Thiophenkern unter Abspaltung des Schwefels gesprengt worden, wie es sich vielleicht durch folgendes Schema veranschaulichen lässt:



Die Analyse der Base lieferte allerdings keine befriedigenden Resultate, wohl weil die Substanz an der Luft ziemlich schnell verharzte. Wie die Bestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff nicht übereinstimmten, so schwankten auch die Stickstoffbestimmungen. Es wurden gefunden<sup>1)</sup>:

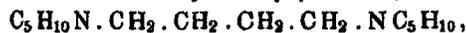
Analyse: Ber. für obige Formel.

Procente: N 12.84.

Gef. » » 12.99, 12.21, 11.04.

Dass nun thatsächlich ein Körper vorlag, der zwei Piperidinreste durch eine ungesättigte Kette von vier Kohlenstoffatomen verknüpft enthielt, wurde durch die Hydrirung bewiesen, die in der von Ladenburg angegebenen Weise ausgeführt wurde und das

Tetramethyldipiperidid,



ergab. In einem Kolben mit Rückflusskühler wurden 5 g der Base mit 40 g abs. Alkohol gelöst und in die erwärmte Flüssigkeit all-

<sup>1)</sup> Diese wie alle im Folgenden angeführten Analysen verdanke ich Hrn. Meister.

mählich 20 g zerschnittenes Natrium eingetragen; sobald die Reaction träge wurde und Natriumalkoholat sich ausschied, wurde etwas Alkohol hinzugegeben. Nach beendeter Reaction wurde das gleiche Volumen Wasser zugesetzt und die Flüssigkeit mit Wasserdämpfen destillirt. Die nach dem Alkohol mit Wasser übergehende Base wurde in das salzsaure Salz verwandelt und dieses zur Trockne verdampft. Zum Umkrystallisiren eignete es sich nicht, da es äusserst zerfliesslich ist. Die daraus durch Natronlauge abgeschiedene Base stellt ein farbloses Oel dar, welches einen an Coniin erinnernden Geruch besitzt und unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung bei 290—300° (uncorr.) überdestillirt. Es verharzt nicht beim Aufbewahren.

Analyse: Ber. Procente: C 75.00, H 12.50, N 12.50.  
Gef. » » 74.87, » 12.88, » 12.75.

#### Das Platindoppelsalz

fällt aus verdünnter salzsaurer Lösung der Base durch Platinchlorid aus und schmilzt unter Zersetzung über 220°.

Analyse: Ber. Procente: Pt 30.74.  
Gef. » » 30.42.

Die beschriebene Base kann aufgefasst werden als Derivat des Tetramethyldiamins (Putrescins); vielleicht gelingt es auch auf analoge Weise z. B. zu dem Tetraäthyl-Putrescin zu gelangen, indem man Jodthiophen mit Diäthylamin nur höher erhitzt und die gebildete Base mit Natrium und Alkohol behandelt.

Das Tetramethyldipiperidid würde auch durch Einwirkung von Piperidin auf Tetramethylenbromid entstehen müssen; da aber letzteres nicht zugänglich ist, habe ich zum Vergleich das

Trimethyldipiperidid,  $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ , dargestellt, indem ich 20 g Trimethylenbromid mit 4 Mol. Piperidin, gelöst in wasserfreiem Benzol, allmählich zusammenbrachte und die Reaction durch Erhitzen des Gemisches am Rückflusskühler zu Ende führte. Die zu einem Krystallbrei erstarrte Masse wurde mit Natronlauge geschüttelt und die in der Benzollösung enthaltene Base durch Fractioniren gereinigt.

Der Siedepunkt lag bei 274—275° (uncorr.), also ca. 20° niedriger als bei der obigen Verbindung, die sich in der Zusammensetzung durch den Mehrgehalt einer  $CH_2$ -Gruppe unterscheidet. Für das aus Aethylenbromid und Piperidin darstellbare Aethyldipiperidid ist von Brühl<sup>1)</sup> der Siedepunkt 263° angegeben.

Das Trimethyldipiperidid ist der Tetramethylenverbindung sehr ähnlich. Beide Basen lösen sich in Wasser wenig, die Lösung trübt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 4, 739.

sich beim Erhitzen, um beim Abkühlen wieder klar zu werden. Der Geruch des Trimethyldipiperidids erinnert ebenfalls an Coniin:

Analyse: Ber. Proc.: C 74.28, H 12.38, N 13.39.  
Gef. » » 74.74, 74.68, » 12.93, 12.80, » 13.52.

#### Das Platindoppelsalz

scheidet sich durch Platinchlorid aus der salzsauren Lösung der Base krystallinisch aus. Es schmilzt unter Zersetzung (nicht scharf) über 240°.

Analyse: Ber. Proc.: Pt. 31.45.  
Gef. » » 31.26.

Das salzsaure Salz des Trimethyldipiperidids ist wie das der obigen Base sehr hygroskopisch. Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base dargestellt, zerfloss es an der Luft sehr schnell.

Durch Zusatz von Goldchlorid zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der Base scheidet sich ein Golddoppelsalz ab, welches bei 188—190° schmilzt.

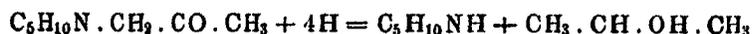
Rostock, den 14. August 1895.

#### 448. R. Stoermer und O. Dzinski: Ueber einige disubstituirte Amidoacetone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die von dem Einen von uns und O. Burkert<sup>1)</sup> angestellten Untersuchungen über das Piperidoaceton setzten wir nach verschiedenen Richtungen fort. Ein Versuch, das Piperidoaceton zu dem entsprechenden Alkohol, dem schon von Ladenburg beschriebenen Piperpropylalkin<sup>2)</sup> zu reduciren, gelang leider nicht, weder in alkalischer noch in saurer Lösung. Bei kurzer Einwirkung von nascirendem Wasserstoff wurde es überhaupt nicht verändert, bei sehr langer und energischer Einwirkung aber gespalten, sodass Piperidin und Isopropylalkohol resultirte.



Es wurde dies dadurch bewiesen, dass das Reactionsproduct ausgeäthert, der Rückstand der ätherischen Auszüge mit verdünnter Salzsäure angesäuert und dann destillirt wurde. Das Destillat gab starke Jodoformreaction, was Piperidoaceton übrigens sonderbarerweise

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1250.

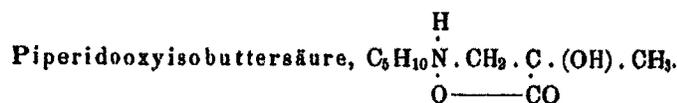
<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 1580.

nicht thut, und der Rückstand gab ein Platinsalz, dessen Schmelzpunkt und Platingehalt mit dem des Piperidindoppelsalzes übereinstimmte.

Analyse: Ber. für  $(C_8H_{11}NHCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 33.5.

Gef. » » 33.3.



Sehr leicht und mit guter Ausbeute konnte die Piperidooxyisobuttersäure dargestellt worden. 20 g Piperidoaceton wurden unter Abkühlung mit der gleichen Menge wasserfreier Blausäure versetzt und die Mischung dann bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden stehen gelassen. Jetzt wurde mit der etwa vierfachen Menge concentrirter Salzsäure versetzt und am Rückflusskühler gelinde erwärmt, worauf die Verseifung unter lebhafter Reaction vor sich ging. Dann wurde das durch ausgeschiedenes Chlorammonium breiig gewordene Reactionsproduct mit Wasser verdünnt und in einer offenen Schale unter Ersatz des verdampfenden Wassers einige Zeit gekocht, um die aus der überschüssigen Blausäure gebildete Ameisensäure möglichst zu entfernen, worauf mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und wieder längere Zeit gekocht wurde, um auch das gebildete Ammoniak möglichst zu beseitigen. Nun wurde auf dem Wasserbade, nach vorheriger genauer Neutralisation mit Salzsäure, eingedampft und der Rückstand einige Male mit Alkohol ausgekocht. Die vereinigten Auszüge wurden wieder eingedampft und der krystallinische Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren konnte so die Säure rein weiss in kleinen glänzenden Krystallen erhalten werden.

In Wasser ist die Säure sehr leicht löslich, in kaltem Alkohol wenig, mehr in heissem, garnicht in Aether und in Chloroform. Schmp. 234°.

Jedenfalls stellt die Säure ein isomeres Salz dar, was sowohl aus ihrer neutralen Reaction, wie auch aus der Eigenthümlichkeit ihres Kupfersalzes hervorgeht.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{17}NO_3$ .

Procente: C 57.75, H 9.09, N 7.49.

Gef. » » 57.63, » 9.26, » 7.76.

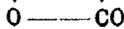
Das Kupfersalz wurde dargestellt, indem noch feuchtes, gut ausgewaschenes Kupferoxyd im Ueberschuss in die wässrige Lösung der Säure eingetragen, gut durchgeschüttelt und nach einigem Stehen bis zum Sieden erhitzt wurde. Aus dem tiefblau gefärbten Filtrat waren keine Krystalle zu erzielen, das Salz blieb nur beim Eindampfen als blaue spröde Masse zurück. Diese wurde zerrieben, einige Stunden bei 100° getrocknet und so zur Analyse verwendet.

Es war ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether und Benzol, sehr hygroskopisch.

Die Analyse ergab ungefähr die doppelte Menge Kupfer, die man erwarten sollte. Nach diesem Ergebniss muss man annehmen, dass ein basisches Salz vorliegt und zwar ist es sehr wahrscheinlich, dass das Kupferatom mit einer Valenz am Stickstoff gebunden ist, während die andere die Hydroxylgruppe trägt. Dazu stimmen die Analysen gut.



Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ .



Procente: Cu 23.68, N 5.26.

Gef. » » 23.64, « 4.99.

Ein weiterer Umstand, der für die Bindung des Kupfers an das Stickstoffatom spricht, ist der, dass es wie alle Cupriammoniumsalze eine so intensiv blaue Farbe zeigt und unter anderm auch die grösste Aehnlichkeit mit dem Glycocollkupfer besitzt, aus dessen Verhalten gegen Aetznatron mit Sicherheit hervorgeht, dass es das Kupferatom direct an Stickstoff gebunden enthält. Setzt man zu einer verdünnten, doch noch stark blauen Lösung einen Tropfen Salzsäure, so tritt, wie beim Glycocollkupfer sofort Entfärbung ein, indem das gebildete  $\text{CuCl}_2$  in der grossen Verdünnung gar nicht mehr sichtbar ist.

Nur sehr starke Basen vermögen den Ring, den das innere Salz bildet, zu sprengen, von Carbonaten nur die der Alkalien und das Kupfercarbonat, weil hier eben die Möglichkeit gegeben ist, die so beständige Cupriammoniumverbindung zu bilden. Zink-, Nickel- und Kobaltcarbonat sind ohne Einwirkung.

Die Alkalisalze der Säure konnten leider nur als dicke Syrupe erhalten werden, ebensowenig gelang es, Salze, in denen sich die Säure als Base verhält, zu bekommen. Auch ein Platin oder Gold-doppelsalz wurde nicht erhalten.

Die Darstellung eines Methyl- und eines Aethylesters wurde ebenfalls ohne Erfolg versucht. Es resultirte wieder die reine Säure. Eine Erklärung dürfte vielleicht darin zu suchen sein, dass die Ringsprengung, die doch der Esterificirung vorangehen muss, nicht durch Säuren bewirkt wird.

Den Umweg über das Silbersalz konnten wir nicht einschlagen, da eine Silberlösung, besonders in der Wärme, stark reducirt wird.



Lässt man bei der Darstellung der Säure die Verseifung recht langsam vor sich gehen, indem man den Kolben während der Reaction in kaltes Wasser stellt und macht man darauf, ohne erst zu kochen,

mit Natronlauge alkalisch, so fällt das Amid der Säure in schönen Krystallen aus, welche in verdünnten Säuren gelöst und dann mit Natronlauge wieder ausgefällt oder auch durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen langen Nadeln rein weiss zu bekommen sind.

In Alkohol und Aether ist das Amid schwer löslich, etwas mehr in Wasser, leicht in heissem. Etwas auch in Chloroform. In verdünnten Säuren ist es sehr leicht löslich unter Bildung von Salzen, die aber nicht in Krystallen zu erhalten waren. Durch Alkalien wird es aus den sauren Lösungen wieder krystallinisch ausgefällt.

Durch Kochen mit Alkalien geht es unter Ammoniak-Entwicklung langsam in das betreffende Salz der Piperidooxyisobuttersäure über. Schmp. 153°.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{18}N_2O_2$ .

Procente: C 58.06, H 9.68, N 15.05.

Gef. » » 57.80, » 10.03, » 14.86.

Prachtvoll krystallisirt das Platindoppelsalz, das sich nach längerem Stehen in grossen, sehr regelmässig ausgebildeten Krystallen abscheidet, welche mit kaltem Wasser gewaschen analysenrein sind. Das Salz ist löslich in Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Aether. Es schmilzt bei 198°.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_{18}N_2O_2HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 24.84.

Gef. » » 24.44.

Das Golddoppelsalz wurde ebenso als zuerst öliger, bald aber fein krystallinisch werdender Niederschlag erhalten. Es ist in Wasser wenig löslich, in Alkohol leicht. Schmelzpunkt 145°.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{18}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ .

Procente: Au 37.47.

Gef. » » 37.20.

Dimethylamidoaceton  $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ .

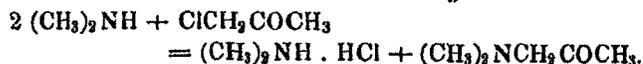
Eine ungefähr 30procentige wässrige Lösung von Dimethylamin wurde allmählich mit so viel Monochloraceton versetzt, bis dessen stechender Geruch auch nach längerem Stehen deutlich hervortrat.

Die Mischung erwärmte sich dabei stark und färbte sich bräunlich. Nun wurde mit Wasserdämpfen destillirt und das mit Salzsäure neutralisirte und auf dem Wasserbade eingeengte Destillat im Scheidetrichter mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, um harzartige Nebenproducte zu entfernen. Nach Beseitigung dieser wurde mit der gleichen Menge Aether und dann tropfenweise mit concentrirter Natronlauge im Ueberschuss versetzt und die Base mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Diese Auszüge wurden auf etwa die Hälfte eingedampft, dann 24 Stunden mit Kaliumcarbonat getrocknet und hierauf der Destillation unterworfen.

Nachdem aller Aether übergegangen ist, steigt das Thermometer sehr schnell und der Rest geht dann fast constant bei 123° über. Frisch destillirt ist die Base vollständig farblos, sie färbt sich jedoch, allerdings nicht so schnell, wie das Piperidoaceton, bald gelb bis braun. Mit Wasser, Alkohol und Aether ist sie in jedem Verhältnis mischbar, jedoch wird sie nicht, wie das Piperidoaceton, beim Erwärmen der wässrigen Lösung milchig abgeschieden.

Ihr Geruch ist nicht unangenehm ätherisch und basisch.

Die Base entsteht also nach der Gleichung:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$ .

Procente: C 59.40, H 10.89, N 13.86.

Gef. » » 58.87, » 10.89, » 13.70.

Das salzsaure Salz wird erhalten, indem man in die absolut ätherische Lösung der Base trockne, gasförmige Salzsäure einleitet, wobei es zunächst in weissen krystallinischen Flocken ausfällt, die aber bald zusammenballen. Es ist so ausserordentlich hygroskopisch, dass auf eine stimmende Analyse gar nicht zu rechnen war.

Sehr schön krystallisirt hier wieder das Platindoppelsalz, welches aus der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung der Base nach kurzem Stehen in prächtigen Krystallen anschiesst. In Wasser ist es etwas, in Alkohol schwer löslich. Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen bei 176° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NOHCl})_2\text{PtCl}_4$ .

Procente: Pt 31.75.

Gef. » » 31.49.

Das Golddoppelsalz fällt sofort als gelber, fein krystallinischer Niederschlag aus, der in Wasser sehr wenig, auch in Alkohol nicht sehr löslich ist. Schmelzp. 145.—146°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ .

Procente: Au 44.37.

Gef. » » 44.66.

Das Jodmethylat des Dimethylamidoacetons bildet sich mit grosser Heftigkeit beim Zusammenbringen der Componenten. Es wird schnell fest und krystallisirt aus Alkohol in grossen Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmelzp. 168°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO} \cdot \text{JCH}_3$ .

Procente: J 52.26.

Gef. » » 51.96.

Das Dimethylamidoacetoxim,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{N.OH})\text{CH}_3$ , wird leicht nach der gewöhnlichen Methode erhalten. Jedoch ist es nöthig, die Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat möglichst concentrirt zu nehmen, da das Oxim in Wasser leicht

löslich ist. Es scheidet sich zuerst ölig ab, wird aber sehr schnell fest. Man saugt es dann, ohne mit Wasser nachzuwaschen, ab, trocknet und krystallisiert es aus Benzol um, woraus es sich in prächtigen Krystallnadeln abscheidet.

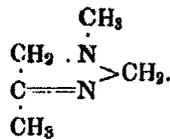
Es ist leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol, weniger leicht in Benzol und Petroläther. Bei 100° C. sublimiert es langsam ohne Zersetzung, im evacuirten Exsiccator sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sich die Wände desselben wie mit Eisblumen bedecken. Schmp. 99° C.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{13}N_2O$ .

Procente: N 24.14.

Gef. » » 24.01.

Leitet man die Dämpfe des Oxims durch ein zum Glühen erhitztes Rohr, so destilliert ein stark basisches Oel über, über welches weitere Untersuchungen im Gange sind. Möglich ist, dass hier unter Wasserabspaltung Ringschluss eintritt und eine Base folgender Formel gebildet wird, also ein Derivat eines Dihydroglyoxalins.



Das Dimethylamidoacetonhydrazon,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{C} : (\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$ , entsteht beim Zusammenbringen der Componenten unter Erwärmung und Wasserabscheidung, jedoch konnte es auf keine Art und Weise fest erhalten werden. Die Analyse wurde mit dem längere Zeit über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum getrockneten Oel ausgeführt.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{17}N_3$ .

Procente: N 21.99.

Gef. » » 21.42.

Die der Piperidooxyisobuttersäure entsprechende Dimethylamido-oxyisobuttersäure konnte leider nicht in krystallinischem Zustande erhalten werden. Zu ihrer Darstellung wurde genau wie bei der der erstgenannten Säure verfahren, die Säure blieb aber nur als hellgelber, im Exsiccator zu einer harten Masse eintrocknender, sehr hygroskopischer Syrup zurück.

Dass in ihm wirklich die Säure vorlag, konnte dadurch ziemlich sicher bewiesen werden, dass seine wässrige Lösung Kupferhydroxyd, wie unter Kohlensäureentwicklung Kupfercarbonat, mit tiefblauer Farbe löst; das Kupfersalz ist aber auch nicht krystallisierbar.

Platin oder Golddoppelsalz bildet sie auch nicht.

Diäthylamidoacetone,  $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ .

Zur Darstellung dieser Base wurde ähnlich, wie bei dem Piperidoacetone unter Anwendung von Diäthylamin verfahren, indem zu 2 Molekülen der mit Aether verdünnten Base ein Molekül Monochloracetone langsam hinzugefügt wird. Die Reaction verläuft nicht voll so heftig, wie beim Piperidin und man muss, um die Umsetzung vollständig zu machen, längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmen.

Dann wird der Krystallbrei mit absolutem Aether nachgewaschen und die Auszüge der Destillation im Vakuum unterworfen.

Nachdem der Aether abdestillirt war, ging die Base glatt bei  $64^\circ C$ . unter 16 mm Druck über.

Sie setzt nach einiger Zeit noch Krystalle von salzsaurem Diäthylamin ab, sodass man sie durch Ausfrieren und nochmalige Destillation davon befreien muss. In reinem Zustande siedet sie unter geringer Bräunung unter gewöhnlichem Druck bei  $155-156^\circ C$ . Frisch destillirt ist sie fast farblos, färbt sich jedoch sehr schnell braun, ohne indessen dadurch merklich an Reinheit einzubüssen. Ihr Geruch ist ähnlich dem des Dimethylamidoacetons. Mit Wasser, Alkohol, Aether ist sie mischbar, kann aber auch nicht aus der wässrigen Lösung durch Erwärmen abgeschieden werden.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{15}NO$ .

Procente: C 65.11, H 11.63, N 10.85.

Gef. » » 65.30, » 11.85, » 11.20.

Das salzsaure Salz wurde wie das der Methylverbindung erhalten. Es ist nicht ganz so hygroskopisch, so dass eine stimmende Analyse zu bekommen war.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{15}NOHCl$ .

Procente: Cl 21.45.

Gef. » » 21.21.

Prüchtig krystallisirte auch hier wieder das Platindoppelsalz, wohingegen das Golddoppelsalz nur als Oel erhalten werden konnte, welches selbst in einer Kältemischung nicht fest wurde.

Analyse für das Platindoppelsalz: Ber. für  $(C_7H_{15}NOHCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 29.13.

Gef. » » 29.21.

Schmelzpunkt desselben bei  $176^\circ C$ . bei sehr langsamem Erhitzen. (Durch schnelles Erhitzen war kein constanter Schmelzpunkt zu erzielen.)

Das Jodmethylat, welches sich auch beim blossen Zusammenbringen der Componenten bildet, ist seiner stark hygroskopischen Eigenschaften halber schwer in Krystallen zu erhalten.

Das Diäthylamidoacetoxim,  $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C : (NOH) \cdot CH_3$  konnte auch wie die Methylverbindung mit Hilfe einer concentrirten Hydroxylaminlösung erhalten werden. Es scheidet sich dabei als Oel

ab, welches zuerst sehr schwer zum Erstarren zu bringen ist. Man reinigt es am besten, indem man es in wenig Alkohol löst, dazu etwas Wasser setzt und das Ganze der freiwilligen Verdunstung überlässt. Hierbei scheidet es sich in zolllangen, flachen Säulen ab. Es ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln: Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol u. s. w. sehr leicht löslich, am wenigsten noch in Wasser. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Schmp. 49°.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{16}N_2O$ .

Procente: N 19.44.  
Gef.       »       » 19.65.

Ein sehr schön krystallisirendes Platinsalz des Oxims lässt sich auch erhalten, jedoch ist es nöthig, in möglichst wenig Salzsäure zu lösen und das Eindunsten der Lösung bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen, da sonst sehr viel Platinsalmiak durch Zersetzung des Oxims gebildet wird.

Das Diäthylamidoacetonhydrizon,  $(C_2H_5)_2NCH_2C:(N.NH.C_6H_5)CH_3$  bildet sich wie das der Methylverbindung und kann auch nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{20}N_2$ .

Procente: N 19.26.  
Gef.       »       » 18.89.

Die Diäthylamidoxyisobuttersäure in krystallisirtem Zustande zu erhalten gelang ebenfalls nicht. Es resultirte nur ein gelber Syrup, in welchem die Existenz der Säure dadurch nachgewiesen wurde, dass seine wässrige Lösung Kupfercarbonat mit tiefblauer Farbe löst.

Rostock, den 14. August 1895.

#### 444. H. Krümmel: Ueber die Einwirkung von Halogenen und Thiophosgen auf Amidoxime<sup>1)</sup>.

(Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium; eingegangen am 1. März 1892.)

Die nachstehenden Versuche habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann ausgeführt, welcher<sup>2)</sup> über die ersten Ergebnisse derselben bereits berichtet hat. Ich beschreibe im Folgenden die einzelnen von mir dargestellten Verbindungen.

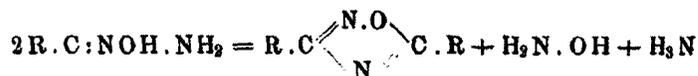
##### I. Einwirkung von Brom auf Amidoxime.

Wenn man aus 2 Molekülen eines Amidoxims, z. B. durch Erhitzen mit organischen Säuren, 1 Mol. Hydroxylamin und 1 Mol. Ammoniak abspaltet, so entsteht nach der Gleichung

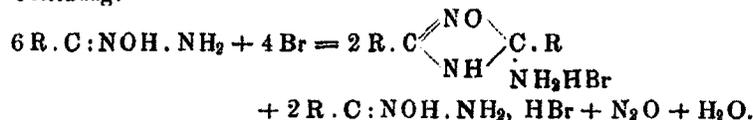
<sup>1)</sup> Der endgültige Abdruck der den Berichten schon einmal als Probe beigegebenen Mittheilung ist durch ein Versehen bis jetzt unterblieben.

Die Redaction.

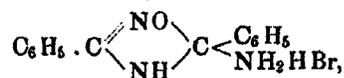
<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 4176.



ein Azoxim. Als Zwischenproducte bei dieser Umwandlung treten unter bestimmten Bedingungen, unter denen 2 Molekülen eines Amidoxims nur 1 Mol. Hydroxylamin und nicht auch 1 Mol. Ammoniak entzogen wird, Körper auf, welche als Hydrazoximamidverbindungen bezeichnet worden sind und welche unter Austritt von Ammoniak mit grösster Leichtigkeit in Azoxime übergehen. Stieglitz <sup>1)</sup> hat diese Zwischenproducte durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid und anderen schwach oxydierenden Agentien auf Amidoxime zuerst gewonnen; aus meinen Versuchen erhellt, dass ihre Brom- und Chlorhydrate auch bei Einwirkung von Chlor und Brom auf Amidoxime entstehen. Im letzteren Falle verläuft die Umsetzung im Sinne der folgenden Gleichung:



Bromwasserstoffsäures Benzenylhydrazoximamidobenzyliden,



scheidet sich nach einiger Zeit aus einer concentrirten Lösung von Benzenylamidoxim in Eisessig ab, wenn man dazu Brom tropft, so lange es unter Entfärbung aufgenommen wird. Das weisse Bromhydrat wird nach dem Waschen mit Alkohol und Aether im luftverdünnten Raum getrocknet, schmilzt bei 132°, lässt sich nicht umkrystallisiren, löst sich bei Zimmertemperatur nur wenig in Wasser und Alkohol und wird beim Erhitzen mit diesen Lösungsmitteln oder überschüssigen Säuren in Bromammonium und Benzenylazoximbenzenyl gespalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{OBr}$ .

Procente: C 52.50, H 4.37, N 13.13, Br 25.00.

Gef. » » 52.33, » 4.59, » 13.39, » 25.24.

Wässriges Ammoniak entzieht dem weissen Bromhydrat bei Zimmertemperatur leicht die Bromwasserstoffsäure und wandelt es in das von Stieglitz <sup>2)</sup> schon beschriebene freie Benzenylhydrazoximamidobenzyliden um.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ .

Procente: C 70.20, H 5.55, N 17.57.

Gef. » » 69.84, » 5.86, » 17.83.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 3148.

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

Erhitzen des beschriebenen Bromhydrats oder der freien Base mit Wasser oder Alkalilauge führt zu tiefgreifenden Zersetzungen.

Dibromid des bromwasserstoffsäuren Benzenylhydrazoximamidobenzylidens,  $C_{14}H_{13}N_3O \cdot HBr \cdot Br_2$ ,

wird als rothes, bei  $132^\circ$  schmelzendes Pulver gefällt, wenn man zu der Auflösung des vorstehend beschriebenen Bromhydrats in Alkohol oder zu einer alkoholischen Lösung des Benzenylamidoxims überschüssiges Brom setzt. Auch diese Verbindung ist nicht unzersetzt umzukrystallisiren, sondern nur durch Waschen mit Alkohol und Aether zu reinigen, wird durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in Benzenylhydrazoximamidobenzyliden übergeführt, durch Erhitzen mit Alkohol in Benzenylazoximbenzenyl umgewandelt und durch alkalische Agentien bei höherer Temperatur weitgehend zersetzt.

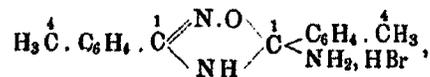
Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_3OBr_2$ .

Procente: C 35.00, H 2.92, N 8.75, Br 50.00.

Gef. » » 35.31, » 3.21, » 8.79, » 49.48.

Das *p*-Homobenzenylamidoxim und das *m*-Nitrobenzenylamidoxim liefern unter gleichen Bedingungen bei der Einwirkung von Brom genau analog zusammengesetzte Umwandlungsproducte.

Das bromwasserstoffsäure *p*-Homobenzenylhydrazoxim-amido-*p*-homobenzyliden,



ist ein weisses krystallinisches, bei  $178^\circ$  schmelzendes, in Wasser und Alkohol kaum lösliches Pulver.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{18}N_3OBr$ .

Procente: C 55.17, H 5.17, N 12.07, Br 23.31.

Gef. » » 54.95, » 5.47, » 12.41, » 23.31.

Die durch Schütteln mit wässrigem Ammoniak daraus in Freiheit gesetzte Base löst sich in Alkohol, Aether und Chloroform und wird aus dem zuletzt genannten Lösungsmittel durch Ligroin als weisses, bei  $125^\circ$  schmelzendes Krystallpulver gefällt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{17}N_3O$ .

Procente: C 71.91, H 6.37, N 15.73.

Gef. » » 71.76, » 6.63, » 15.82.

Durch Kochen mit Alkohol oder Mineralsäuren wird das *p*-Homobenzenylhydrazoximamido-*p*-homobenzyliden in das von Schubert <sup>1)</sup> auf anderem Wege erhaltene, in langen Nadeln krystallisirende, bei  $135^\circ$  schmelzende *p*-Homobenzenylazoxim-*p*-homobenzyl

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 2437.

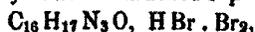
umgewandelt, welches ich als solches auch durch die Analyse charakterisirt habe.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}N_2O$ .

Procente: C 76.80, H 5.60, N 11.20.

Gef. » » 76.49, » 5.85, » 11.52.

Das Dibromid des bromwasserstoffsäuren  
*p*-Homobenzonylhydrazoximamido-*p*-homobenzylidens,



fällt als orangegelbes, bei  $135^{\circ}$  schmelzendes, in Alkohol un-  
schwer lösliches Krystallpulver aus, wenn man die Auflösung des  
*p*-Homobenzonylamidoxims in Eisessig in mit überschüssigem Brom  
versetzten Eisessig einträgt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{18}N_3OBr_2$ .

Procente: C 37.80, H 3.54, N 8.27, Br 47.24.

Gef. » » 37.45, » 3.82, » 8.34, » 47.49.

Bei den zuletzt erwähnten Versuchen habe ich als Nebenproduct  
mehrfach das bromwasserstoffsäure *p*-Homobenzonylamid-  
oxim erhalten und constatire bei dieser Gelegenheit, dass der Schmelz-  
punkt des genannten Salzes bei  $192^{\circ}$  liegt.

Das bromwasserstoffsäure *m*-Nitrobenzonylhydrazoxim-  
amido-*m*-nitrobenzyliden,



wird als weisses, bei  $158^{\circ}$  schmelzendes, in Wasser und Alkohol  
ziemlich leicht lösliches Pulver erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_5O_5Br$ .

Procente: C 40.98, H 2.93, N 17.07, Br 19.51.

Gef. » » 40.05, » 3.17, » 16.90, » 19.26.

Die aus dem Bromhydrat durch Behandeln mit Ammoniak bei  
Zimmertemperatur in Freiheit gesetzte Base schmilzt bei  $151^{\circ}$  und  
ist ebenso wie die von Stieglitz<sup>1)</sup> dargestellte analog zusammen-  
gesetzte paranitrierte Verbindung in den gewöhnlichen Lösungsmitteln  
nahezu unlöslich.

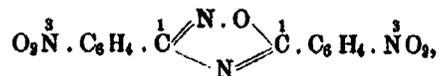
Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}N_5O_5$ .

Procente: C 51.07, H 3.34, N 21.28.

Gef. » » 50.91, » 3.69, » 21.25.

Beim Erhitzen des obigen Bromhydrats mit Alkohol wird unter  
Abspaltung von Bromammonium das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 3157.

*m*-Nitrobenzenylazoxim-*m*-nitrobenzenyl,

als ein bei 138° schmelzendes, in Alkohol und heissem Eisessig leicht lösliches Krystallpulver erhalten.

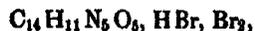
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$ :

Procente: C 53.95, H 2.56, N 17.95.

Gef. » » 53.56, » 2.74, » 18.31.

## Das Dibromid

des bromwasserstoffsauren *m*-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzylidens,

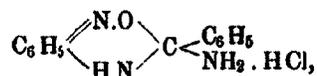


bildet ein gelbes, bei 142° schmelzendes, in Alkohol wenig, in den übrigen üblichen Lösungsmitteln nicht lösliches Pulver, welches durch Alkalien u. s. f. ebenso wie das Bromhydrat zersetzt wird.

## II. Einwirkung von Chlor und Jod auf Amidoxime.

Auch mit Hilfe von Chlor kann man die Amidoxime in Hydrazoximamidoderivate überführen.

So scheidet sich z. B. das Chlorhydrat des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens,



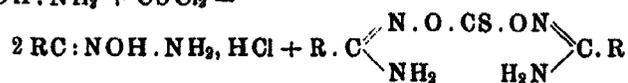
als weisser Niederschlag ab, wenn man trockenes Chlor in eine concentrirte Auflösung des Benzenylamidoxims in Eisessig leitet. Das Chlorhydrat zersetzt sich genau ebenso wie das Bromhydrat.

Bei dem Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung des Benzenylamidoxims entsteht daraus alsbald Benzenylazoximbenzenyl. Den Dibromiden der Hydrazoximamidoderivate entsprechende Dichloride habe ich nicht erhalten.

Eine analoge Einwirkung von Jod auf die Amidoxime habe ich bislang nicht constatiren können.

## III. Einwirkung von Thiophosgen auf Amidoxime.

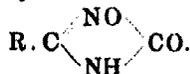
Die Reaction von Carbonylchlorid auf Amidoxime hat E. Falck<sup>1)</sup> studirt. Ich habe festgestellt, dass diese Verbindungen bei der Behandlung mit Thiophosgen in analoger Weise verändert werden. Es bildet sich nach der Gleichung:



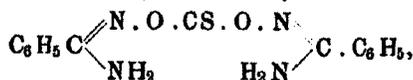
<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2470.

neben Amidoximchlorhydrat ein Thiocarbonylderivat des Amidoxims, welches durch Alkalilauge in 1 Molekül Amidoxim und 1 Molekül eines Azoximthiocarbinols,  $\text{R.C} \begin{array}{l} \diagup \text{N.O} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C.S.H.}$ , zerlegt wird. Bei

dem Arbeiten mit Phosgen entsteht allerdings nicht das entsprechende Carbinol, sondern das damit tautomere Imidoximcarbonyl,



Thiocarbonyldibenzylamidoxim,



wird erhalten, indem man zu Benzylamidoxim, welches man in Benzol suspendirt hat, allmählich Thiophosgen tropft. Die sich zusammenballende weisse Masse wird nach dem Festwerden gepulvert und von Neuem der Einwirkung des im Benzol gelösten Thiophosgens preisgegeben, um eine vollständige Umwandlung des Amidoxims zu bewirken. Das gepulverte Reactionsproduct wird behufs Abtrennung des überschüssigen Thiophosgens zuerst mit Benzol gewaschen und darauf mit Wasser behandelt, um das gebildete salzsaure Benzylamidoxim aufzulösen.

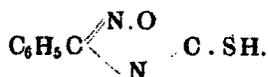
Die so gereinigte Verbindung schmilzt bei  $96^\circ$ , löst sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Wasser. Ihre Lösungen zersetzen sich schnell, weshalb ich von dem Umkrystallisiren der Substanz absehen musste.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ .

Procente: C 57.33, H 4.46, N 17.83, S 10.19.

Gef. » » 57.28, » 4.75, » 18.04, » 10.47.

Benzylazoximthiocarbinol,



Das Thiocarbonyldibenzylamidoxim löst sich leicht bei dem Erwärmen mit Alkalilauge. Aus dieser Lösung wird durch Salzsäure das Benzylazoximthiocarbinol gefällt, welches durch Lösen in Alkohol und Hinzufügen von Wasser zu dieser Lösung in weissen, bei  $131^\circ$  schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslichen Krystallen gewonnen wurde.

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

Procente: C 53.93, H 3.37, N 15.73, S 17.98.

Gef. » » 53.61, » 3.57, » 15.98, » 18.21.

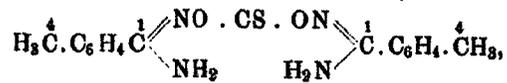
Das Benzenylazoximthiocarbinol liefert bei dem Digeriren seines Kaliumsalzes mit Jodäthyl ein Aethylderivat, aus welchem überschüssiges Kaliumhydrat beim Erhitzen Aethylmercaptan abspaltet. Die Verbindung enthält mithin den Schwefelwasserstoffrest SH.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann, in Eisessig:

Berechnet	Gefunden
178	152

Das *p*-Homobenzylamidoxim liefert mit Thiophosgen analog zusammengesetzte Derivate.

Das Thiocarbonyldi-*p*-homobenzylamidoxim,



ist ein weisses, bei 115° schmelzendes, in Alkohol und Aether lösliches Pulver.

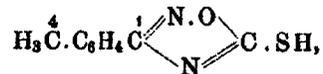
Analyse: Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S.

Procente: C 59.65, H 5.26, N 16.37, S 9.36.

Gef. » » 59.23, » 5.42, » 16.63, » 9.62.

Das daraus durch Auflösen in Alkalilauge und Ausfällen mit Salzsäure dargestellte

*p*-Homobenzylazoximthiocarbinol,



krySTALLISIRT in weissen, bei 135° schmelzenden Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, schwer in Benzol und nicht in Wasser und Ligroin.

Analyse: Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS.

Procente: C 56.25, H 4.17, N 14.58, S 16.67.

Gef. » » 56.06, » 4.47, » 14.69, » 16.96.

445. W. Will: Naphtazarin aus  $\delta$ -Tetranitronaphtalin (1.2.5.8).

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. März vom Verf.)

In einer Arbeit über die Nitroverbindungen des Naphtalins<sup>1)</sup> habe ich ein 4fach nitriertes Naphtalin beschrieben, in welchem die Nitrogruppen die Stellung 1.2.5.8 einnehmen. Dort habe ich gezeigt, dass sich diese Verbindung leicht zu einem 4fach amidirten Naphtalin reduciren lässt und dass sich die Salze dieser Base schon beim Lösen in Wasser rasch unter Oxydation zersetzen, indem die Lösung eine intensiv blaue Farbe annimmt. Eine nähere Untersuchung dieser Zersetzung führte zu folgenden Resultaten:

Die Reduction des  $\delta$ -Tetranitronaphtalins lässt sich statt mit Jod und Phosphor auch leicht mit Zinn und rauchender Salzsäure ausführen, wenn man die gefällte, also fein vertheilte, Nitroverbindung mit gekörntem Zinn (4—5fache Menge) mischt und mit rauchender Salzsäure (ca. 20fache Menge) übergiesst. Die Temperatur steigt allmählich auf etwa 90° und es scheidet sich das Zinndoppelsalz krystallinisch ab<sup>2)</sup>. Man kann es aus Salzsäure umkrystallisiren. Zur Weiterbearbeitung wurde anfangs die mit Schwefelwasserstoff entzinte Lösung, später die Lösung des Zinnsalzes direct mit gleichem Erfolg verwandt. Werden 2 g des Zinnsalzes in ca. 40 ccm Wasser gelöst, die gleiche Menge 10procentige Natronlauge, zugegeben und einige Zeit gekocht, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung bronceglänzende Krystalltafeln aus, die sich in Alkohol und Wasser mit röthlich violetter Farbe lösen. Durch Salzsäure wird die alkoholische Lösung unter Abscheidung eines blauen, feinkörnigen Niederschlags gefällt. Derselbe ist chlorhaltig und löst sich mit kornblauer Farbe in Wasser. Wahrscheinlich liegt hier ein Amidodiimidonaphtol resp. dessen salzsaures Salz vor<sup>3)</sup>. Eine Analyse stimmt annähernd auf eine solche Verbindung.

Die blaue wässrige Lösung des Salzes lässt sich ohne Veränderung kochen, wird aber diese Lösung mit Salzsäure angesäuert, so schlägt beim Erhitzen die Farbe allmählich in Violet und Roth um und lässt dann bei genügender Concentration während des Erkaltes rothbraune Flocken ausfallen, welche sich als reines Naphtazarin erwiesen. Die Ausbeuten sind gut und betragen gewöhnlich 50—60 pCt. der theoretischen Menge. Die Naphtazarinbildung scheint durch Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorid zu der sauren Lösung beschleunigt zu werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 369.

<sup>2)</sup> Auch die übrigen 4fach nitrierten Naphtaline geben auf diesem Wege leicht isolirbare Zinndoppelsalze, deren Umsetzung näher untersucht wird.

<sup>3)</sup> s. a. Diehl und Merz, diese Berichte 11, 1661.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8O_4$ .

Procente: C 63.16, H 3.16.

Gef. " " 63.61, " 3.44.

Die beschriebene Umsetzung liefert den einfachsten Beweis für die Stellung der Sauerstoffatome im Naphtazarin. Ich berichte vorläufig über diese Versuche, da Hr. Prof. Liebermann das Resultat derselben diese Berichte 28, 1456 schon erwähnt hat. Derselbe hat meine Arbeit durch freundliche Ueberlassung einer Probe reinen Naphtazarins wesentlich gefördert. Die fraglichen Versuche waren indess schon vor unserer diesbezüglichen Rücksprache eingeleitet und es war mir schon vor derselben durch Färbeproben bekannt, dass das  $\delta$ -Tetra-nitronaphtalin zum Unterschied von dem  $\gamma$ -Product bei Behandlung nach dem üblichen Naphtazarinprozess einen diesem mindestens sehr nahe verwandten Farbstoff liefert.

**446. C. Liebermann und H. Finkenbeiner:  
Ueber ein Isomeres des Zimmtsäuredichlorids.**

(Eingegangen am 17. Juli; vorgetragen in der Sitzung von Hrn.  
C. Liebermann.)

Das gewöhnliche Zimmtsäuredichlorid stellt man am besten nach Erlenmeyer<sup>1)</sup> durch Einleiten von Chlor in unter Schwefelkohlenstoff befindliche Zimmtsäure dar. 60 g fein gepulverte Zimmtsäure wurden in 480 g frisch destillirtem Schwefelkohlenstoff suspendirt und ohne besondere Kühlung und unter Mitwirkung directen Sonnenlichts Chlor — aus einer Chlorbombe — ziemlich schnell eingeleitet. Sobald sich die Lösung von Chlor stark grüngelb gefärbt hat, wird sie behufs schnellerer Absorption des Chlors bei möglichstem Lichtzutritt anhaltend kräftig geschüttelt. Nach Entfärbung der Lösung, die meist etwa 2—3 Stunden erfordert, wird von Neuem Chlor eingeleitet und wie oben weiter verfahren, bis etwas mehr als die theoretische Menge Chlor zugegeben ist und eine kleine Menge Chlor auch beim Schütteln unabsorbirt bleibt. Meist tritt in den letzten Stadien des Chloreinleitens ein Moment ein, wo alle Zimmtsäure in Lösung geht, während gleich darauf Zimmtsäuredichlorid, welches in Schwefelkohlenstoff gleichfalls sehr schwer löslich ist, anfangs in geringer Menge, dann ziemlich vollständig sich ausscheidet. Je nach den Lichtverhältnissen erfordert der Versuch mit obigen Mengen 2—3 Tage. Man lässt dann zum Schluss mit einem geringen Chlorüberschuss noch 2—3 Stunden stehen. Diese Versuchsanordnung bewirkt, dass stets

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 1867.

Zimmtsäure dem Chlor gegenüber im Ueberschuss bleibt. Fast alles Zimmtsäuredichlorid ist dann ausgeschieden. Die Gesamtausbeute ist nahezu quantitativ. Aus obiger Menge Zimmtsäure wurden 87 g Zimmtsäuredichlorid erhalten (ber. 88.8 g). Das Zimmtsäuredichlorid ist sogleich so gut wie rein; man krystallisirt es ohne Verlust einmal aus Alkohol unter Wasserzusatz um.

Es ist in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol schwer, in Chloroform mässig löslich. Bei Zusatz von viel Ligroin fällt es aus letzterem zum grössten Theile aus, bei geringerem Ligroinzusatz scheidet es sich allmählich in wasserklaren, messbaren Krystallen aus. Die reine Substanz schmilzt bei 167—168°, einige Grade höher als Erlenmeyer angiebt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8O_2Cl_2$ .

	Procente: Cl 32.36.
Gef.	» » 31.83.

Dasselbe Resultat erhält man bei der Chlorirung in Tetrachlorkohlenstoff an Stelle von Schwefelkohlenstoff. Auch bei Anwendung von mehr, z. B. dem 12fachen der Zimmtsäure an Tetrachlorkohlenstoff verläuft der Versuch noch ebenso.

Ein ganz anderes Product erhält man aber, wenn man das Einleiten und die Einwirkung des Chlors wie nachstehend abändert.

Auch hierbei kann man sowohl Schwefelkohlenstoff wie Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel der Zimmtsäure anwenden, doch ist in diesem Falle Tetrachlorkohlenstoff dem Schwefelkohlenstoff vorzuziehen, weil letzterer unter den Bedingungen des Versuchs leicht etwas Chlorschwefel bildet, der sich hier dem Endproduct unliebsam beimischt. Der verwendete Tetrachlorkohlenstoff muss vorher rectificirt sein, und darf beim Verdunsten über flüssigem Paraffin keinen Rückstand hinterlassen. Die Mengenverhältnisse zwischen Zimmtsäure und Tetrachlorkohlenstoff können wie oben genommen werden, besser wendet man aber etwas mehr Tetrachlorkohlenstoff z. B. auf 60 g Zimmtsäure 750 g Tetrachlorkohlenstoff an. Das Einleiten des Chlors wurde nun hier so bewerkstelligt, dass unter sorgfältiger Eiskühlung und desgleichen Lichtabschluss gleich die gesammte Chlormenge, etwas mehr als 1 Mol. (für 60 g Zimmtsäure 31 g) Chlor eingeleitet, und das Ganze ohne zu schütteln im Eisschrank in völliger Ruhe lange Zeit sich selbst überlassen wurde. Hierbei bleibt im Gegensatz zum ersteren Verfahren das Chlor bis zuletzt der Zimmtsäure gegenüber im Ueberschuss. Nach 8—14 Tagen war Alles in Lösung gegangen. Von da ab blieb die Lösung unverändert klar. Der kleine, dem obigen Verhältniss entsprechende Ueberschuss an Chlor war noch vorhanden. Die Lösung wird nun auf mehrere Vacuum-exsiccatoren, welche mit Paraffin<sup>1)</sup> und Natronkalk beschickt sind,

<sup>1)</sup> Eine zum Brei erstarrte Lösung von Paraffin in Paraffinöl.

vertheilt, im Dunklen und in der Kälte zum Verdunsten gebracht, wobei das Chlor sehr schnell und der Tetrachlorkohlenstoff, bei öfterer Erneuerung des Paraffins und Vacuums, in 3—4 Tagen verschwunden war.

Es hinterbleibt eine dicke ölige Flüssigkeit, die nicht in kaltem Wasser, dagegen in kaltem, verdünntem Ammoniak ohne Rückstand löslich, also eine Säure ist. Bei der Analyse, welche bei der sehr grossen Hygroskopicität der Substanz besondere Vorsicht erheischte — die Substanz wurde in dem reinen Verbrennungsschiffchen 3—4 Tage bei 40° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet — gab sie zwar noch nicht scharf, aber doch annähernd die Zahlen für Zimmtsäuredichlorid.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8Cl_2O_2$ .

Procente: C 49.32, H 3.65, Cl 32.42.

Gef. » » 47.31, » 3.35, » 30.66.

Dabei unterschied sie sich aber von dem gewöhnlichen Zimtsäuredichlorid (Schmp. 168°) ausser im Aggregatzustand noch in allen Lösungsverhältnissen.

So ist sie in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff spielend löslich gegenüber der sehr mässigen Löslichkeit des Zimmtsäuredichloride in allen diesen Mitteln.

Da diese Substanz offenbar noch nicht ganz rein war, versuchten wir sie durch ein krystallisirtes Salz hindurch zu führen. Dies gelang uns mittels eines Cinchonidinansatzes (10 g neue Säure, 13 g Cinchonidin, 320 g Benzol). Das nächsten Tags angeschossene krystallisirte Salz ergab zerlegt 2.4 g Säure, die nach Verjagen des Aethers wieder flüssig zurückblieb. Bei der Analyse ergab sie jetzt

Analyse: Ber. für  $C_9H_8Cl_2O_2$ .

Procente: C 49.32, H 3.65.

Gef. » » 48.72, » 4.20.

Diese Säure begann nun langsam zu krystallisiren, und die so erhaltenen Krystalle wurden dann in die obige, noch nicht durch Cinchonidin gereinigte ölige Säure eingesät. Aus dieser krystallisirten dann allmählich im Laufe von 1—2 Wochen etwa 40 g wasserklare Krystalle aus. Der Rest gab noch geringe Nachkrystallisationen, blieb aber dann weiter ölig. Die Ausbeute an krystallisirter Säure erreichte so bei den ersten Versuchen 50 pCt. der theoretischen Menge. Bei späteren Darstellungen der neuen Säure, welche im Uebrigen genau wie im angeführten Beispiel verliefen, gelang es dann, die ölige Säure auch ohne Einstreuen von Krystallen direct dadurch fest zu bekommen, dass man den Paraffinexsiccator, in dem sich die Substanz befand, mehrere Tage lang auf 10—12 mm Druck evacuirt. Man begnügt sich dabei nicht mit dem ersten Eintritt des Erstarrens, sondern setzt das Auspumpen noch mehrere Tage fort, bis die ganze Masse soweit erhärtet ist, dass sie sich eben noch auf Thon streichen lässt, in den

sich dann die noch flüssigen Theile in einigen Tagen einsaugen. Man bekommt so bis 85 pCt. vom Theoretischen an krystallisirter Säure, kleine Mengen auch noch bei Aufarbeitung der in den Thon eingesaugten Mutterlaugen. Ungemein fest gehaltene, geringe Mengen des Lösungsmittels sind demnach die Ursache des langen Flüssigbleibens dieser Substanz.

Die so erhaltene Säure schmilzt noch sehr unscharf. Durch Lösen in sehr wenig Benzol unter Zusatz von viel Petroläther lässt sich die Säure reinigen. Dabei bleibt zuerst noch eine kleine Menge beigemischtes, gewöhnliches Zimmtsäuredichlorid ungelöst. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt die neue Säure, aber immer nur zum geringeren Teile z. B. einem Drittel bis zur Hälfte und erst nach 1—3 Tagen wieder heraus. Der Rest bietet wieder grosse Schwierigkeiten für die Ueberwältigung des flüssigen Zustandes. Bei jedem erneuten Umkrystallisiren des krystallisirten Anthells vermindert sich diese Schwierigkeit; nach dem 3ten bis 4ten Male kommt die Säure ziemlich vollständig und schnell wieder heraus. Sie schmilzt dann noch etwas langsam, aber nicht besonders unscharf zwischen 80 und 86°. Zum Schluss ist es zweckmässig, sie in möglichst wenig Chloroform zu lösen und nach Zusatz des etwa 4fachen Volums Ligroin der langsamen Krystallisation aus hohen Reagensgläsern zu überlassen. Dabei krystallisirt bisweilen noch etwas vorhandenes gewöhnliches Zimmtsäuredichlorid zuerst aus; mitunter kehrt sich übrigens bei geringen Abweichungen der Lösungsverhältnisse diese Löslichkeit um, und gehen die kleinen Mengen gewöhnlichen Zimmtsäuredichlorids in die Mutterlaugen. Unter diesen Bedingungen erhielten wir zuletzt die neue Substanz in prachtvollen, wasserklaren, aufs Vollkommenste ausgebildeten Krystallen, die demnach als absolut rein anzusehen sind. Sie schmolzen bei 84—86°.

Analysen dieser Substanz wurden in den verschiedenen vorstehend beschriebenen Reinigungsstadien immer mit demselben Resultat ausgeführt. Zu beachten ist dabei, dass die Substanz stark hygroskopisch ist, die letzten Spuren Lösungsmittel sehr schwer verliert, und zugleich sehr schwer verbrennlich ist. Sie muss vor der Analyse im Porzellanschiffchen abgewogen, im evacuirten Exsiccator 10—12 Stunden bei 40° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, schnell definitiv gewogen, und dann mit Bleichromat verbrannt werden:

Analyse: Ber. für $C_9H_8O_2Cl_2$	
Procente: C 49.32.	H 3.65.
Gef. » » 48.98, 49.29, 49.49, 48.77,	» 3.86, 4.44, 4.46.
Ber. » Cl 32.36.	
Gef. » » 32.28, 31.84, 32.63.	

Die Verbindung ist also mit dem Zimmtsäuredichlorid gleich zusammengesetzt und isomer. Man könnte daher präsumiren, dass sie

Allozimmtsäuredichlorid wäre, das hier allerdings in höchst auffälliger Weise aus Zimmtsäure entstehen würde. Eine Bestätigung dieser Auffassung könnte noch in der grossen Aehnlichkeit der Eigenschaften der neuen Verbindung mit dem von dem Einen von uns<sup>1)</sup> beschriebenen Allozimmtsäuredichlorid gefunden werden. Doch waren wir bei der misslichen Darstellung des Allozimmtsäuredichlorids bisher nicht im Stande, den Beweis für die Identität beider Verbindungen mit der erforderlichen Sicherheit zu führen; ja es muss bei den sonderbaren Complicationen, denen wir hier bei dem Chloriren der Zimmtsäure begegnen, zunächst zweifelhaft bleiben, ob die Verbindung, die sich bei der Addition von Chlor an Allozimmtsäure neben Zimmtsäuredichlorid als Hauptproduct bildet als das wahre Dichlorid der Allozimmtsäure zu betrachten ist. Wir wollen daher unsere neue Verbindung aus Zimmtsäure und Chlor ohne Präjudiz als »isomeres Zimmtsäuredichlorid« bezeichnen. Der Unterschied des gewöhnlichen Zimmtsäuredichlorids vom »isomeren Zimmtsäuredichlorid« ist, namentlich in den physikalischen Eigenschaften, sehr beträchtlich. Im Schmelzpunkt beträgt die Differenz ca 80°. In allen nicht wässrigen Lösungsmitteln ist die Löslichkeit der neuen Verbindung sehr gross; in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff z. B. so gross, dass sie daraus nur schwer wieder herauskommt. Auch in heissem Ligroin ist sie ziemlich löslich. Aus gesättigter Benzollösung krystallisirt sie erst nach mehreren Tagen in dicken Drusen, wogegen das gewöhnliche Zimmtsäuredichlorid in allen diesen Mitteln schwer löslich ist und sehr vollständig auskrystallisirt. Die vergleichsweise Löslichkeitsbestimmung ergab:

100 Th. Benzol lösen bei 21° 2.3 Th. Zimmtsäuredichlorid  
 100 » » » » 21° 43.1 Th. isomeres Zimmtsäuredichlorid.

Einige Unterschiede liegen auch in den Salzen beider Säuren mit organischen Basen, namentlich mit Cinchonidin und Anilin.

Zimmtsäuredichlorid wird endlich aus seinen Salzen stets sofort krystallisirt und richtig bei 168° schmelzend erhalten; die neue Verbindung gewinnt man dabei zuerst immer als Oel, das freiwillig erst nach einiger Zeit, schnell durch Krystallimpfung erstarrt.

Auch ist der Methylester des »isomeren« Zimmtsäuredichlorids ein Oel, das mit Krystallen des gewöhnlichen Zimmtsäuremethylesterdichlorids<sup>2)</sup>, die bei 100 — 101° schmelzen, nicht erstarrt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_7O_3Cl_2 \cdot CH_3$ .

Procente: Cl 30.47.

Gef. » » 29.89.

Mit dem gewöhnlichen Zimmtsäuredichlorid theilt das »isomere« fast alle charakteristischen chemischen Eigenschaften, so die Löslich-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2040.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 890.

keit in sehr verdünntem, kaltem Ammoniak oder Soda und die Abscheidung von Chlorstyrol beim Erwärmen oder beim Zusammenbringen dieser Lösungen mit einem grossen Ueberschuss an Ammoniak bezw. Soda. Der Siedepunkt des Chlorstyrols lag bei 199—202° (corr.).

Uebrigens zerfällt die isomere Säure viel leichter unter Bildung von Chlorstyrol; daher wird Kaliumpermanganat von der Sodalösung der isomeren Säure schneller entfärbt als dies beim gewöhnlichen Zimmtsäuredichlorid der Fall ist, wo diese Entfärbung erst nach etwa 10 Minuten eintritt. Beim Oxydiren in der Wärme verbrauchte das »isomere« Zimmtsäuredichlorid die theoretische Menge Kaliumpermanganat und gab etwa 90 pCt. der Theorie an chlorfreier Benzoösäure. Dieser Versuch ist wichtig als Nachweis, dass in der isomeren Verbindung das Chlor nicht etwa in den Benzolkern eingetreten ist, sondern seiner ganzen Menge nach in der Seitenkette steht.

Dass hier auch nicht etwa eine Dichlorzimmtsäure vorliegt, ergibt sich zum Theil schon aus den Analysenzahlen, sowie aus der Menge des bei der Darstellung verbrauchten Chlors und der nur sehr geringen dabei stattfindenden Salzsäureentwicklung. Auch haben wir zum Vergleich die  $\alpha\beta$ -Dichlorzimmtsäure von Nissen<sup>1)</sup> aus Phenylpropionsäure und Chlor dargestellt und uns überzeugt, dass diese wirklich die von Letzterem angegebenen Eigenschaften, speciell den Schmelzpunkt 120—121° besitzt, leicht rein zu erhalten und von unserer Substanz ganz verschieden ist.

Ein Uebergang der beiden Zimmtsäuredichloride in einander wurde nicht beobachtet. Wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verändert sich das »isomere« Zimmtsäuredichlorid nicht; bei 100° tritt schwache Zersetzung und dementsprechende allmähliche Verflüchtigung ein. Die Benzollösung des »isomeren« Zimmtsäuredichlorids geht am Licht weder für sich noch unter Mithilfe von Jod in Zimmtsäuredichlorid über.

Die Behandlung von Zimmtsäure mit Brom nach dem für die Darstellung des »isomeren« Zimmtsäuredichlorids modificirten Verfahren führte lediglich und quantitativ zu gewöhnlichem Zimmtsäuredibromid.

Das merkwürdige Verhalten der Zimmtsäure gegen Chlor erinnert lebhaft an ähnliche Beobachtungen, welche J. Wislicenus<sup>2)</sup> bei der Bromaddition an Angelika- und Tiglinsäure gemacht hat.

Wegen der oben hervorgehobenen Aehnlichkeit des isomeren Zimmtsäuredichlorids mit dem aus Allozimmtsäure neben gewöhnlichem Zimmtsäuredichlorid entstehenden »Allozimmtsäuredichlorid«<sup>3)</sup>, das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2664.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 270, 1.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 2040.

als Oel mit geringen Anzeichen von Krystallisation erhalten worden war, wurde die letztere Verbindung aus Allozimmtsäure von Neuem dargestellt. Der grösste Theil der Allozimmtsäure geht dabei, wie früher (l. c.) erwähnt, in gewöhnliches Zimmtsäuredichlorid über, und die Ausbeuten an Allozimmtsäuredichlorid sind daher sehr schlecht, und erfordern einen erheblichen Aufwand an Allozimmtsäure. Das durch Absaugen vom krystallisirten gewöhnl. Zimmtsäuredichlorid gewonnene ölige Allozimmtsäuredichlorid wurde durch Krystalle des »isomeren Zimmtsäuredichlorids« nicht fest. Uebrigens reichten die zur Verfügung stehenden Mengen nicht für das hier nöthige, umständliche Reinigungsverfahren. Der Versuch blieb also zweifelhaft.

Wenn übrigens das isomere Zimmtsäuredichlorid sich später mit Allozimmtsäuredichlorid als identisch erweisen sollte, so läge hier der erste Fall des Ueberganges von Zimmtsäure in ein Allozimmtsäurederivat vor, während bisher immer nur die umgekehrten Uebergänge von der Allo- zur Zimmtsäureform beobachtet worden sind.

Um zu einer sichereren Deutung dieser Verbindung zu gelangen, versuchten wir, den Chloradditionsproducten das Chlor ohne Ersatz zu entziehen und so jedesmal zu der zu Grunde liegenden Säure zurückzukehren. In den Kreis dieser Versuche wurden auch zugleich die Bromide gezogen. Zimmtsäuredichlorid, »isomeres« Zimmtsäuredichlorid, Zimmtsäuredibromid und Allozimmtsäuredibromid verlieren sehr leicht ihre beiden Halogenatome, wenn man sie mit ihrem doppelten Gewicht Zinkstaub und ebenfalls doppelten Gewicht absoluten Alkohols zusammenbringt, wobei meist nach wenigen Minuten eine stürmische Reaction unter Aufwallen des Alkohols eintritt. Besser nimmt man statt des Zinkstaubs feine Zinkfeile, erwärmt aber dafür einige Stunden am Rückflusskühler. Bei allen 4 Säuren wurde eine recht gute Ausbeute an Zimmtsäure erhalten; auch das »isomere« Zimmtsäuredichlorid gab etwa 90 pCt. von der theoretischen Menge an Zimmtsäure. Auffallenderweise gab hierbei aber auch Allozimmtsäuredibromid nicht Allozimmtsäure, sondern Zimmtsäure. Dieses Resultat ist indessen bei näherer Betrachtung wohl verständlich. Der Fall liegt hier nämlich keineswegs so günstig wie bei der gleichen Rückführung der substituirten Zimmtsäuren auf ihre Grundlagen<sup>1)</sup>. In den vorstehenden Fällen entsteht nämlich, wenn das Zink den Carboxylwasserstoff frei macht und dieser sich an die Stelle eines Bromatoms setzt (welch' letzteres als Bromzink austritt), eine gesättigte Bromhydrozimmtsäure, in welcher — gemäss der Wislicenus'schen Anschauung — nun bei freier Drehbarkeit und Bromwasserstoffabspaltung die Bildung der Zimmtsäure auch aus dem Alloderivat leicht verständlich ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 951.

Aus diesem Grunde wurden die Versuche statt mit den freien Säuren, mit den entsprechenden Estern in der Hoffnung wiederholt, dass hier der Verlauf der Reaction weniger complicirt sein möchte. Zur Anwendung kamen allgemein die Methylester, weil der bei einzelnen dieser Reactionen zu erwartende Zimmtsäuremethylester in seinem Erstarrungsvermögen und Schmp. 33° ein gutes Erkennungsmittel abgibt. Ausser dem Zimmtsäureesterdibromid, Allozimmtsäureesterdibromid, Zimmtsäureesterdichlorid, »isomeren« Zimmtsäureesterdichlorid war es erwünscht, auch das bisher unbekannte Allozimmtsäureesterdichlorid in den Kreis der Versuche einzureihen. Zu dem Zweck wurde die Darstellung des Allozimmtsäureesterdichlorids versucht.

Allozimmtsäuremethylester (11 g) (gewonnen aus allozimmtsäurem Silber und Jodmethyl) wurde in Tetrachlorkohlenstoff (150 g) gelöst mit trockenem Chlor (8 g) etwa eine Woche stehen gelassen. Dabei schieden sich schon zum Theil freiwillig, noch mehr beim Verdunsten der Lösung über Paraffin massenhaft Krystalle des gewöhnlichen Zimmtsäuredichloridmethylesters aus, sodass das ölig gebliebene Esterdichlorid, welches eventuell als Allozimmtsäuremethylesterdichlorid zu betrachten sein würde, nur noch wenige Gramme betrug.

Für die Entziehung des Halogens aus diesen Verbindungen wurden allgemein folgende Verhältnisse angewendet: Je 1 Theil Ester wurde mit 9 Theilen (99.9 procentigem) Alkohol und 4 Theilen Zinkfeile 3—4 Stunden im Sieden erhalten.

Dann wurde vom Zink abgegossen, die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade auf etwa ihr halbes Volumen gebracht und nach Zusatz des gleichen Volumens Wasser der Alkohol vorsichtig vollständig verjagt. Nach Zusatz einer Spur Salzsäure wurde ausgeäthert und die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung, welche jetzt den gebildeten Ester enthielt, verdunstet <sup>1)</sup>.

Zur Anwendung kamen die Methylester von:

Zimmtsäuredibromid,  
Zimmtsäuredichlorid,  
isomerem Zimmtsäuredichlorid,  
Allozimmtsäuredichlorid,  
sogenanntem Allozimmtsäuredibromid (?)

In allen Fällen wurde halogenfreier und reiner Zimmtsäuremethylester in meist sehr guter Ausbeute und daraus Zimmtsäure erhalten. Nur in dem Falle der beiden Verbindungen aus Allozimmtsäure fanden

<sup>1)</sup> Vorversuche, bei welchen Allozimmtsäureester obigen Bedingungen unterworfen wurde, ja bei denen selbst so viel Zinkchlorid resp. Bromid, wie sich in obiger Reaction bilden kann, zugefügt wurde, zeigten, dass derselbe dabei unverändert bleibt.

sich neben der Zimmtsäure kleine Mengen (etwa 10 pCt.) einer öligen Säure, welche möglicherweise Allozimmtsäure sein konnte, aber bei den relativ kleinen Mengen nicht in reiner Form gewinnbar war. Auch mit dieser Reaction liess sich also eine Aufklärung der Sachlage nicht erreichen.

Bei den complicirten Isomerieverhältnissen, die uns in der Zimmtsäuregruppe begegnen, schien es uns erwünscht, diese Verbindungen so viel wie möglich auch krystallographisch untersucht zu sehen. Die von uns zu diesem Zwecke gezüchteten Krystalle hatte Herr Privatdocent Dr. A. Fock die Güte zu messen, dem wir hierfür auch an dieser Stelle unseren besten Dank ausdrücken möchten.

Aus den unten folgenden Bestimmungen ergibt sich, dass Zimmtsäuredibromid, dessen Messung mit der früher von Bodewig ausgeführten übereinstimmt, mit gewöhnlichem Zimmtsäuredichlorid isomorph ist, desgleichen ihre Methylester. Das »isomere« Zimmtsäuredichlorid besitzt eine vom Zimmtsäuredichlorid verschiedene Krystallform.

#### Zimmtsäuredibromid.

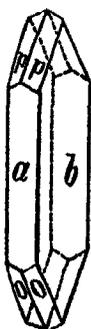
Krystalssystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.5472 : 1 : 0.4894; \beta = 88^{\circ} 34\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty P \infty, b = \{010\} \infty P \infty, p = \{111\} - P$$

$$\text{und } o = \{\bar{1}11\} + P.$$



Die farblosen Krystalle sind meist tafelförmig nach einem der beiden Pinakoide und zwar am häufigsten nach dem Klinopinakoid. Nur selten zeigen die beiden Pinakoide gleiche Grösse, so dass ein prismatischer Habitus resultirt. Die Flächen der Pyramiden sind unter einander von gleicher Ausdehnung und geben regelmässig schlechte

Bilder, so dass den Messungsergebnissen eine grössere Unsicherheit anhaftet. Zwillinge nach dem Orthopinakoid nicht selten.

	Beobachtet	Berechnet
$a : p = (100) : (111)$	$50^{\circ} 27'$	—
$a : o = (\bar{1}00) : (\bar{1}11)$	$52^{\circ} 0'$	—
$b : o = (010) : (\bar{1}11)$	$69^{\circ} 44'$	—
$b : p = (010) : (111)$	$70^{\circ} 20'$	$70^{\circ} 11'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Symmetrieebene b. Ebene der optischen Axen = senkrecht zur Symmetrieebene und annähernd normal zur Axe c.

Erste Mittellinie = Axe b.

2 V nahe an  $90^{\circ}$ .

Durch das Orthopinakoïd gesehen, erkennt man deutlich die horizontale Dispersion der Axen, und desgleichen durch die Symmetrieebene die gedrehte Dispersion.

Zimmtsäuredichlorid, Schmp. 167—168°.

Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 0.2445 : 1 : 0.3485$ ;  $\beta = 77^\circ 59'$ .

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\} \infty P \infty, c = \{001\} 0 P, p = \{111\} - P, o = \{\bar{1}11\} + P$$

$$\text{und } \omega = \{\bar{2}12\} + P 2.$$

Die farblosen Krystalle sind dick tafelförmig nach dem Pinakoïd  $\{010\}$  und bis zu 5 mm lang bezw. breit und 2 mm dick. Von den Randflächen herrscht meist das dritte Pinakoïd  $\{001\}$  vor, während die Formen  $o = \{\bar{1}11\}$  und  $p = \{111\}$  unter einander gleiche Grösse zeigen. Die Fläche  $\{\bar{2}12\}$  wurde nur an einem einzigen Individuum in untergeordneter Ausdehnung beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$24^\circ 38'$	—
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	$63^\circ 53'$	—
$p : c = (111) : (001)$	$47^\circ 54'$	—
$p : b = (111) : (010)$	$80^\circ 3'$	$79^\circ 51'$
$\omega : b = (\bar{1}21) : (010)$	$67^\circ 1'$	$66^\circ 25'$
$\omega : c = (\bar{1}21) : (001)$	—	$65^\circ 37'$

Spaltbarkeit vollkommen nach  $\{010\}$ .

»Isomeres« Zimmtsäuredichlorid.

Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0.8114 : 1 : 1.3611$ .

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\} 0 P, o = \{111\} P, b = \{010\} \infty \check{P} \infty \text{ und } q = \{011\} \check{P} \infty.$$

Die farblosen Krystalle sind meist tafelförmig nach  $c \{001\}$ , zeigen aber auch vielfach eine ganz verzerrte Ausbildung. Das Pinakoïd  $b = \{010\}$  und die Form  $q \{011\}$  treten nur an wenigen Individuen auf, und die Flächen von  $b \{010\}$  besitzen nur eine minimale Ausdehnung, während diejenigen von  $q \{011\}$  stark gekrümmt

erscheinen. Obschon die Krystalle keine schlechten Bilder geben, machen sich doch Schwankungen in den Winkeln von 1—2° bemerkbar.

	Beobachtet	Berechnet
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	51° 10'	—
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	67° 16'	—
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	88° 55'	88° 42'
$c : q = (001) : (011)$	—	52° 18'

Spaltbarkeit vollkommen nach  $b = \{010\}$ .

Ebene der optischen Axen =  $\{100\}$ .

Erste Mittellinie = Axe b.

2 E sehr gross, die Axen erscheinen im Polarisationsinstrument ganz am Rande des Gesichtsfeldes.

#### Zimmtsäuremethylesterdibromid.

Krystalssystem: monoklin.

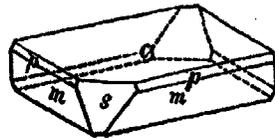
$$a : b : c = 0.91428 : 1 : 1.47985;$$

$$\beta = 83^\circ 1'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\} 0P, m = \{110\} \infty P,$$

$$s = \{101\} -P \infty \text{ und } p = \{111\} -P.$$



Die farblosen Krystalle sind meist tafelförmig nach der Basis und von den Randflächen herrschen diejenigen des Prismas vor, während die übrigen nur untergeordnet auftreten oder gänzlich fehlen. Vielfach zeigen die Krystalle aber auch eine ganz verzerrte Ausbildung, indem eine der Pyramidenflächen vorherrscht; an solchen Individuen wurde auch das Hemidoma in grösserer Ausdehnung aufgefunden. Einzelne der besser und allseitig ausgebildeten Krystalle lassen auch wohl hemidrischen Habitus erkennen, die vorderen Prismenflächen sind gross und glänzend ausgebildet, während die hinteren ganz zurücktreten, von den Pyramidenflächen gilt dagegen das umgekehrte Verhältniss.

	Beobachtet	Berechnet
$c : p = (001) : (111)$	61° 12'	—
$p : p = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	72° 30'	—
$c : m = (001) : (110)$	84° 50'	—
$m : m = (110) : (110)$	84° 38'	84° 27'
$m : s = (110) : (101)$	50° 3'	49° 58'
$m : p = (110) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	83° 12'	83° 2'

Spaltbarkeit höchst unvollkommen nach der Basis c. Durch die Basis c und das Hemidoma s gesehen sind optische Axen nicht zu erkennen.

## Zimmtsäureäthylesterdibromid.

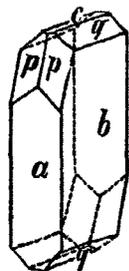
Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.5541 : 1 : 0.8000; \beta = 88^\circ 54'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty P \infty, b = \{010\} \infty P \infty, q = \{011\} P \infty,$$

$$p = \{111\} - P \text{ und } c = \{001\} OP.$$



Die farblosen Krystalle sind theils dick tafelförmig nach der Symmetrieebene, theils kurz prismatisch nach der Verticalaxe, zeigen jedoch nur selten eine allseitige Ausbildung. Das Klinodoma  $q$  und die Pyramide  $p$  erscheinen meist in gleicher Grösse, während die Basis  $c$  nur an einzelnen Individuen und zwar ganz untergeordnet auftritt. Die Krystalle stellen häufig Zwillinge dar, als Zwillingsene gilt das Orthopinakoid  $a$ . Die grösseren Individuen zeigen Dimensionen bis zu 6 mm, jedoch geben die Flächen schlechte Bilder.

	Beobachtet	Berechnet
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$56^\circ 58'$	—
$q : a = (011) : (100)$	$89^\circ 2'$	—
$p : a = (111) : (100)$	$37^\circ 51'$	—
$a : c = (100) : (001)$	ca. $89^\circ$	$88^\circ 54'$
$b : p = (010) : (111)$	$73^\circ 0'$	$72^\circ 59'$
$q : p = (011) : (\bar{1}\bar{1}1)$	—	$75^\circ 39'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Symmetrieebene. Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch das Orthopinakoid  $a$  gesehen erscheint eine Axe hart am Rande im Gesichtsfelde des Polarisationsinstrumentes.

Zimmtsäuremethylesterdichlorid  
(isomorph mit dem entsprechenden Dibromid).

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 0.89585 : 1 : 1.4278; \beta = 81^\circ 23\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\} OP, m = \{110\} \infty P, b = \{010\} \infty P \infty, p = \{111\} - P,$$

$$q = \{101\} P \infty \text{ und } s = \{101\} - P \infty.$$

Zur Untersuchung lagen zwei Präparate vor (I und II); I war aus Allozimmtsäure, II aus Zimmtsäuredichlorid gewonnen worden.

Die Krystalle des Präparates I sind theils tafelförmig nach  $c = \{001\}$ , theils kurz prismatisch nach der Verticalaxe und zeigen Di-

mensionen bis zu 6 mm. Manche Individuen, an denen 3. Pinakoïd  $\{110\}$  und Prisma 3. Art  $\{110\}$  gleichmässig vorherrschen, gleichen auch wohl Rhomboëdern. Die Formen:  $p = \{111\}$ ,  $b = \{010\}$  und  $q = \{011\}$  treten allgemein nur untergeordnet auf.

Die Krystalle des Präparates II zeigen zum Theil die gleiche Ausbildung wie I, zum Theil herrscht bei ihnen aber auch die Zone  $[p = \{111\}, s = \{101\}]$  vor; die Individuen erreichen indessen nur eine Grösse von ca. 1 mm. Grösse der Winkel und Spaltbarkeit stimmen bei beiden Präparaten völlig überein, so dass an der völligen Identität nicht zu zweifeln ist.

	Beobachtet	Berechnet
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	83° 4'	—
$m:c = (110):(001)$	83° 34'	—
$s:c = (101):(001)$	51° 50'	—
$p:p = (111):(1\bar{1}1)$	70° 22'	70° 19'
$p:c = (111):(001)$	59° 51'	59° 39'
$p:m = (111):(110)$	23° 46'	23° 55'
$p:m = (111):(1\bar{1}0)$	81° 5'	81° 20 $\frac{1}{3}$ '
$s:m = (101):(110)$	49° 36'	49° 22'
$q:q = (011):(01\bar{1})$	70° 23'	70° 38'
$q:m = (011):(110)$	52° 20'	52° 43'
$q:m = (011):(1\bar{1}0)$	61° 40'	61° 33 $\frac{1}{3}$ '

Spaltbarkeit vollkommen nach dem 3. Pinakoïd  $\{001\}$ .

Ebene der optischen Axen =  $\{010\}$ .

Durch  $c\{001\}$  gesehen, macht sich eine optische Axe ganz am Rande des Gesichtsfeldes bemerkbar.

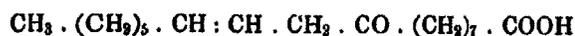
447. Otto Behrend: Constitutionsbeziehungen zwischen Ricinölsäure- und Oelsäurederivaten.

(Eingeg. am 29. Juli.)

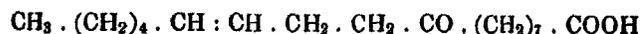
Bei Versuchen, welche ich im Anschluss an die Arbeit von Goldsobel<sup>1)</sup> auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann anstellte, um das Hydroxyl der Ricinölsäurederivate zu eliminiren und so zu Verbindungen zu gelangen, welche mit entsprechenden Derivaten der Oelsäurereihe vergleichbar wären, bin ich auf folgende Weise zum Ziele gelangt. Ich ging zuerst von dem schon von Goldsobel<sup>2)</sup> aus der Ricinölsäure, durch Ketoxytsteearinsäure hindurch dargestellten Chlorketostearinsäureäthylester:



aus. Von der directen Resubstitution von Chlor in letzterer Verbindung vermittelt Natriumamalgams musste aber abgesehen werden, da bei der Einwirkung von Alkali sich sofort Salzsäure abspaltete, wodurch man zu einer ungesättigten Säure gelangte, welche entweder 9 Keto 11.12 Oelsäure:



oder 9 Keto 12.13 Oelsäure:



ist. Dieselbe wurde aus Alkohol krystallisirt und schmilzt bei 58°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_3$ .

Procente: C 72.97, H 10.81.

Gef. » » 72.52, » 10.83.

Um ein brauchbareres Ausgangsmaterial zu erlangen, versuchte ich statt des Chlorketostearinsäureäthylesters die freie Chlorketostearinsäure darzustellen.

Dies gelingt leicht in folgender Weise: Trocknes Salzsäuregas wird bis zur Sättigung in die Lösung der Ketoxytsteearinsäure in Eisessig eingeleitet, und das Reaktionsprodukt durch Eingiessen in viel Wasser als weisse Flocken gefällt, die man nach sorgsamem Auswaschen aus 96 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die Chlorketostearinsäure (9 Keto 12 Chlorstearinsäure) schmilzt bei 64° und hat die Formel:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{Cl}$ .

Procente: C 64.96, H 9.92, Cl 10.68.

Gef. » » 64.30, » 10.23, » 10.51.

Bei den Versuchen zur Resubstitution des Chlors in dieser Säure mittels Natriumamalgams wurde aber kein besserer Erfolg

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3121.

<sup>2)</sup> Dissertation. Berlin 1895.

erzielt als bei dem Chlorketostearinsäureäthylester, und auch hier die ungesättigte Säure  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$  mit dem Schmelzpunkt  $58^\circ$  erhalten.

Die ungesättigte Natur dieser Säure wurde durch das Verhalten derselben gegen Brom in Schwefelkohlenstoff bestätigt. Sie entfärbt ein Molekül Brom und geht dabei in die Dibromketostearinsäure  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$  über. Dieselbe bleibt in der Kälte ölig.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Br}_2$ .

Procente: Br 35.08.

Gef. » » 35.36.

Einen besseren Erfolg als durch Natriumamalgam ergab die Behandlung einer eisessigsäuren Lösung der Chlorketostearinsäure mit Zinkstaub und wenig Salzsäure. Zwar fand in der Kälte auch in 24 Stunden keine Einwirkung statt. Als aber dieselbe Mischung 2 Stunden bis nahe zum Sieden erhitzt wurde, ergab sich auf Zusatz von Wasser ein chlorfreies Oel, das nach einiger Zeit erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 96procentigem Alkohol stellte die Substanz kleine Blättchen dar, welche den constanten Schmelzpunkt von  $48^\circ$  zeigten und sich wie Stearolsäure verhielten.

Dass in der That diese Verbindung vorlag, ergab die Analyse.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_3$ .

Procente: C 77.14, H 11.46.

Gef. » » 76.85, » 11.69.

Um noch einen weiteren Nachweis, dass es sich hier um Stearolsäure und nicht um eine gleich zusammengesetzte Verbindung handelt, zu erbringen, wurde die obige Substanz nach der von Baruch und Holt<sup>1)</sup> angegebenen Methode in die Ketostearinsäure überzuführen versucht. Die hierbei erhaltene Substanz zeigte dieselbe Löslichkeit und den richtigen Schmelzpunkt der Ketostearinsäure  $76^\circ$ , sowie deren Zusammensetzung:

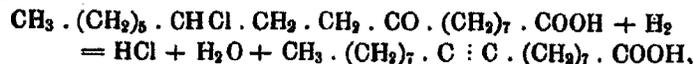


Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$ .

Procente: C 72.48, H 11.41.

Gef. » » 72.20 u. 72.23; » 11.14 u. 11.61.

Die Ausbeute von Stearolsäure aus Chlorketostearinsäure liess übrigens zu wünschen übrig. Die Entstehung der Stearolsäure bei der Reduction der Chlorketostearinsäure ist sehr auffallend. Es wird dabei nämlich nicht allein das Chlor resubstituiert, sondern auch aus der Ketogruppe und einer Nachbarmethylengruppe ein Molekül Wasser abgespalten,



<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 338.

so, dass gerade die umgekehrte Reaction vor sich geht, wie bei der Bildung der Ketostearinsäure von Baruch und Holt. Es wurde daher der Versuch angestellt, ob auch Ketostearinsäure selbst bei dem gleichen Verfahren in Stearolsäure zurückverwandelt wird, aber mit durchaus negativem Resultat, indem die Ketostearinsäure aus der Reaction unverändert zurückerhalten wurde, wie dies Eigenschaften und Analyse bestätigen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{34}O_2$ .

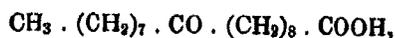
Procente: C 72.48, H 11.41.

Gef. » » 72.01, » 11.68.

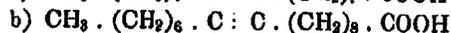
Da, wie gleich gezeigt werden wird, die Stelle der Ketogruppe in der Chlorketostearinsäure von derjenigen in der Ketostearinsäure verschieden ist, so ergibt sich hieraus, dass der Sauerstoff der Ketogruppe in der einen Stellung zum Austritt als Wasser geneigter ist, als in der anderen.

Die vorstehenden Resultate stimmen sehr gut für die von Baruch für Ketostearinsäure und Stearolsäure, sowie für die von Goldsobel für Ketoxyystearinsäure (aus Ricinölsäure) entwickelten Formeln und zeigen folgenden interessanten Zusammenhang zwischen den Gliedern der Oelsäure- und der Ricinölsäurereihe.

Ketostearinsäure ist nach Baruch:

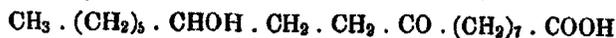


woraus sich für die Stearolsäure zwei Formeln ableiten:

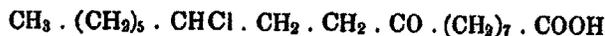


von welchen die symmetrische Formel a) aber schon von Baruch als die wahrscheinlichere angenommen ist.

Ketoxyystearinsäure ist nach Goldsobel:



daher Chlorketostearinsäure:



durch Resubstitution von Chlor und Austritt von Wasser entsteht daraus Stearolsäure von obiger Formel a)



welche durch Wasseranlagerung in die Ketostearinsäure:



übergeht.

Hieraus ergibt sich noch, dass der Stearolsäure nur die Formel a) und nicht mehr die Formel b) zukommen kann.

Org. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

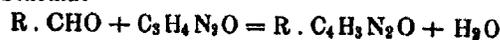
446. R. Heuck: Ueber die Condensation von aromatischen Aldehyden mit Cyanaacetamid, Malonamid und Malonitril.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Während seit längerer Zeit bekannt ist, dass die Wasserstoffe der Methylengruppe durch den Aldehydrest ersetzbar sind, wenn das Methylen mit zwei Carbonylen, zwei Carboxylen oder zwei Carboxäthylen — nach Oglialoro<sup>1)</sup> auch mit einem Phenyl und einem Carboxyl und nach V. Meyer<sup>2)</sup> mit einem Phenyl und einem Cyan — direct verbunden ist, haben neuerdings Carrick<sup>3)</sup>, Fiquet<sup>4)</sup> und Bechert<sup>5)</sup> nachgewiesen, dass dasselbe auch für solche Methylengruppen gilt, welche direct mit einem Cyan und einem Carboxyl oder Carboxäthyl oder Cyanmethyl:  $\text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  verbunden sind.

Es schien mir nicht ohne Interesse zu versuchen, ob diese Vertretbarkeit der Methylengruppe auch dann noch gilt, wenn das Methylen mit einer Cyan- und einer Säureamid- oder mit zwei Cyan- oder mit zwei Säureamidgruppen verbunden ist.

Es gelang mir nun leicht festzustellen, dass sich Cyanacetamid:  $\text{CH}_3 \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CONH}_2 \end{matrix}$  mit aromatischen Aldehyden (Benzaldehyd und Furfurol) nach dem Schema:



gut condensirt. Hierbei war nun aber der Einwand möglich, dass der Aldehydrest nicht die Methylengruppe, sondern die Wasserstoffe der Säureamidgruppe ersetzt, da ähnliche Reactionen bereits länger bekannt sind, z. B. aus Benzaldehyd und Acetamid die Verbindung  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CONH})_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  sich bildet.

Den Beweis, dass in den von mir beobachteten Reactionen die Methylengruppe und nicht die Säureamidwasserstoffe ersetzt werden, habe ich auf zweierlei Weise geführt:

1. Indem ich in dem Reactionsproduct von Furfurol oder Benzaldehyd auf Cyanacetamid die intacte Säureamidgruppe nachwies. Dies geschah sowohl durch Ueberführung der Säureamid- in die Cyangruppe (durch Wasserentziehung mittels Phosphorpentachlorid), als auch durch Verseifung der Säureamid- zur Carboxylgruppe, die ohne Spaltung des Moleküls verläuft.

2. Dadurch, dass ich die nach 1) dargestellten Verbindungen mit 2CN-Gruppen auch aus Malonitril und Furfurol resp. Benzaldehyd erhielt.

Ferner ist es mir noch geglückt, auch das Malonamid in derselben Weise zu condensiren und aus letzterer Verbindung direct Furalmalon-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. 1878, 429.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 355.

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. 45, 500.

<sup>4)</sup> Ann. Chim. Phys. (6) 29, 433.

<sup>5)</sup> Journ. prakt. Chem. 50, S. 6.

amid:  $C_4H_3O \cdot CH : C(CONH_2)_2$  darzustellen, dessen Constitution ich in ähnlicher Weise, wie oben bewiesen habe.

$\alpha$ -Cyan- $\beta$ -furfuracrylsäureamid,  $C_4H_3O \cdot CH : C \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CONH}_2 \end{matrix}$ .

Gleiche Moleküle Furfurol (5 g) und Cyanacetamid, (4.5 g) werden erhitzt, bis alles Amid geschmolzen ist, worauf die Masse unter Entwicklung von Wasserdämpfen bald aufzukochen beginnt. Da jedoch die Reaction durch Erwärmen allein nicht völlig beendet wird, so kühlt man ab und setzt, sobald sich das erste Kryställchen zeigt, ca. 0.01 g Natrium, in 1–2 cem abs. Alkohol gelöst, hinzu. Die Lösung erhitzt sich von selbst noch einmal und ist nach einer Viertelstunde zu einer vollkommen festen Krystallmasse erstarrt. Aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Blutkohle umkrystallisirt, bildet das Product schwach gelbliche, glänzende Nadeln von Schmp.  $156^\circ$ . Es ist sehr wenig in kaltem Wasser, Benzol oder Chloroform, leichter in Alkohol löslich, in Aether und Ligroin unlöslich.

Analyse: Ber. für  $C_6H_6N_2O_2$ .

Procente: C 59.26, H 3.70, N 17.28.

Gef. » » 58.95, » 3.87, » 17.63.

Die Ausbeute betrug 85 pCt. der theoretischen.

$\alpha$ -Cyanzimmtsäureamid,  $C_6H_5 \cdot CH : C \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CONH}_2 \end{matrix}$

wurde ganz analog dargestellt. Aus 60 pCt. Alkohol erhält man weisse derbe rhombische Prismen, aus 10 procentigem Alkohol lange seidenglänzende Nadeln, die identisch sind und beide bei  $123^\circ$  schmelzen. Sie sind in Alkohol und Chloroform leichter, in Wasser schwerer löslich als das obige Furalderivat.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8N_2O$ .

Procente: C 69.76, H 4.65, N 16.27.

Gef. » » 69.35, » 4.76, » 16.30.

Bei Anwendung von 2 Mol. Cyanacetamid auf 1 Mol. Benzaldehyd resp. Furfurol entstehen dieselben Producte, indess natürlich mit schlechterer Ausbeute.

Furalmalonitril,  $C_4H_3O \cdot CH : C \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{matrix}$ .

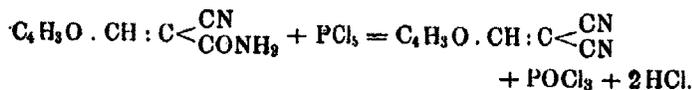
Gleiche Moleküle des Furfurcyanacrylsäureamids (4 g) und Phosphor-pentachlorid (5 g) wurden im Reagenzglas über freier Flamme erhitzt, so lange noch Salzsäuregas entwich. Nach dem Erkalten erstarrte die dunkelgrün gefärbte Lösung zu einer festen Masse, die mit Wasser verrieben und nach dem Trocknen aus heissem Ligroin umkrystallisirt wurde. Man erhält daraus gelbe Blättchen oder Nadeln, die gleichen Schmp.  $76^\circ$  zeigen und in Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol, Chloroform leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_8H_4N_2O$ .

Procente: C 66.66, H 2.76, N 19.44.

Gef. » » 66.34, » 3.03, » 19.01.

Die Reaction verläuft daher nach folgender Gleichung:



Die Substanz giebt mit alkoholischem Kali eine intensiv blaue, bald durch Violet in Roth und Braun übergehende, mit alkoholischem Ammoniak eine kirschrothe unbeständige Farbenreaction. Um die Constitution dieser Verbindung als Furalmalonitril zu beweisen, wurde versucht, sie durch Condensation von Furfuröl und Malonitril darzustellen. Dies gelingt, wenn man einer Mischung gleicher Moleküle Furfuröl und Malonitril eine Spur Natrium in absolutem Alkohol gelöst zusetzt, worauf die Masse unter Wärmeentwicklung alsbald erstarrt. Die so erhaltene Verbindung krystallisirt aus Ligroin in gelben Nadeln, die bei  $76^\circ$  schmelzen, und ist mit der vorstehenden in allen Eigenschaften identisch. Da die so erhaltene Verbindung ihrer Bildungsweise nach nur noch die Constitution  $C_4H_3O \cdot CH : C \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CN} \end{array}$  besitzen kann, so kommt diese Formel auch der aus Cyanfurfuracrylsäureamid durch Wasserentziehung mittels Phosphorpentachlorid entstehenden Verbindung zu, und ist demnach in dem Cyanfurfuracrylsäureamid die Anwesenheit einer intacten Säureamidgruppe und dessen Formel als  $C_4H_3O \cdot CH : C \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CONH}_2 \end{array}$  bewiesen.

Benzalmalonitril,  $C_8H_5 \cdot CH : C(CN)_2$

wurde in ganz gleicher Weise aus obigem  $\alpha$ -Cyanzimmtsäureamid und Phosphorpentachlorid einerseits, and mittels Condensation von Benzaldehyd und Malonitril mit wenig Natriumalkoholat andererseits gewonnen. Beide Präparate waren identisch. Benzalmalonitril krystallisirt aus heissem Ligroin in glänzenden weissen langen Nadeln vom Schmp.  $87^\circ$ . Es hat dieselben Lösungsverhältnisse, zeigt aber nicht die Farbenreactionen des Furalmalonitrils. Seine mit Ligroin und Wasser etwas flüchtigen Dämpfe reizen auf das Empfindlichste die Augen- und Nasenschleimhäute.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8N_2$ .

Procente: C 77.92, H 3.89, N 18.18.

Gef. » » 77.67, » 4.09, » 18.18.

Der Beweis für die obige Constitution des Cyanfurfuracrylsäureamids wurde noch auf mehrfache andere Weise geführt; zunächst von der leicht zugänglichen Cyanfurfuracrylsäure aus, welche zuerst

Bechert<sup>1)</sup> und dann auch ich<sup>2)</sup> vor einiger Zeit beschrieben haben, indem dieselbe durch das Cyanfurfuracrylsäurechlorid in das Amid verwandelt wurde. Zur Darstellung des

Cyanfurfuracrylsäurechlorids,  $C_4H_3O \cdot CH : C \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COCl} \end{matrix}$

wurden gleiche Moleküle von Cyanfurfuracrylsäure (5 g) und Phosphor-pentachlorid (6.5 g) in 30 g Benzol bis zur Auflösung erwärmt, nach dem Erkalten das Benzol über Paraffin und Natronkalk verdunstet, der Rückstand mit kaltem Wasser verrieben, auf Porzellan getrocknet und darauf aus Ligroin umkrystallisirt. Das Cyanfurfuracrylsäurechlorid bildet feine gelbe Nadeln vom Schmp. 79°; es ist in Aether, Chloroform, Benzol und heissem Ligroin leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_8H_4NO_2Cl$ .

Procente: Cl 19.55.

Gef. » » 19.31.

Beim Stehen oder Erwärmen mit Wasser geht es mit Leichtigkeit wieder in die Cyanfurfuracrylsäure, mit Alkohol in den Cyanfurfuracrylsäureester über. Leitet man in die ätherische Lösung des Säurechlorids trocknes Ammoniakgas, so fällt ein gelber Niederschlag, der, nach dem Verdunsten des Aethers, aus heissem Wasser in denselben schönen glänzenden Nadeln vom Schmp. 156° erhalten wurde, wie das direct aus Furfurol und Cyanacetamid dargestellte Amid, mit dem es vollständig identisch ist.

Analyse: Ber. für  $C_8H_6N_2O_2$ .

Procente: N 17.28.

Gef. » » 17.00.

Nachdem auch auf diesem Wege die Constitution des Cyanfurfuracrylsäureamids bewiesen war, gelang es mir endlich auch noch die Verseifung zur Cyanfurfuracrylsäure zu bewerkstelligen. Das Mittel hierzu fand ich in einer Schwefelsäure, welche aus 1 Th.  $H_2SO_4$  und 3 Th.  $H_2O$  gemischt war. Kocht man Cyanfurfuracrylsäureamid mit der etwa 8 fachen Menge dieser Schwefelsäure, so löst es sich auf; nach Verlauf von 20 Minuten bildet sich unter Dunkelfärbung ein reichlicher Niederschlag. Nach ca.  $\frac{3}{4}$ stündigem Sieden lässt man erkalten, filtrirt ab und schüttelt den Niederschlag mit Sodalösung durch, wobei nur ein geringer Theil ungelöst bleibt. Aus dieser Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure ein gelber Niederschlag aus, der sich als Cyanfurfuracrylsäure (Schmp. 218°) erwies.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 50, S. 16.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2626. Die dort von mir als noch nicht ganz aufgeklärt erwähnte Acetylverbindung der Cyanfurfuracrylsäure erwies sich bei näherer Untersuchung als ein gemischtes Anhydrid von Cyanfurfuracrylsäure und Essigsäure, da sie mit Wasser mit grosser Leichtigkeit, ja schon beim Stehen an der Luft sich unter Spaltung in diese Säuren zersetzte.

Versuche mit Alkalien, diese Verseifung zu bewerkstelligen, führten nicht zum Ziel. Dagegen erhielt ich nach kurzer Einwirkung von 1 Mol. Kalilauge auf 1 Mol. Cyanfurfuracrylsäureamid in wässriger Lösung bei 50—60° und Fällen mit Schwefelsäure eine Verbindung, die aus Wasser in derben kurzen weissen Nadeln krystallisirt, unscharf bei 150° schmilzt und die gleiche chemische Zusammensetzung zeigt, wie das Cyanfurfuracrylsäureamid.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_2O_7$ .

Procents: C 59.26, H 3.70, N 17.28.

Gef. » » 58.89, » 3.79, » 16.98.

Diese Verbindung unterscheidet sich jedoch von dem isomeren Cyanfurfuracrylsäureamid dadurch, dass sie sich leicht in verdünnten Alkalien löst, auf Zusatz von Säuren unverändert ausfällt, und beim Kochen mit 35 proc. Schwefelsäure nicht die Cyanfurfuracrylsäure, sondern als ein Spaltungsproduct Furfurol liefert. Auf 160° erwärmt, geht sie wieder in das Cyanfurfuracrylsäureamid über. Die Aufklärung ihrer Constitution ist bisher nicht gelungen.

Die grosse Leichtigkeit, mit der Cyanacetamid mit Aldehyden condensirt, veranlasste mich, auch Malonamid,  $CH_2(CONH_2)_2$ , auf Aldehyde einwirken zu lassen.

Furalmalonamid,  $C_4H_3O \cdot CH:C(CONH_2)_2$ . 3 g Furfurol und 3 g Malonamid werden innig gemischt, auf ca. 50° erwärmt und mit einer Lösung von 0.01 g Natrium in 2 ccm absol. Alkohol versetzt. Unter kräftigem Umrühren erstarrt das Ganze nach wenigen Minuten zu einer festen Masse. Aus 50 proc. Alkohol erhält man derbe weisse Krystalle, die bei 200° schmelzen. Das Furalmalonamid ist in Eisessig leicht, in Alkohol und Wasser ziemlich schwer, in Benzol, Chloroform und Ligroin unlöslich.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_2O_3$ .

Procents: C 53.33, H 4.44, N 15.55.

Gef. » » 52.93, » 4.63, » 15.30.

Die Ausbeute beträgt 75 pCt. der theoretischen <sup>1)</sup>.

Zur Ermittlung der Constitution wurde auch hier wieder Furalmalonamid mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid vorsichtig und bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erhitzt und der dunkel gefärbte Rückstand mit Ligroin ausgekocht. Bei dem Verdunsten des Letzteren

<sup>1)</sup> Furfuralmalonylamid will bereits Marckwald (diese Berichte 21, 1082) aus Furfuralmalonsäureester und Ammoniak dargestellt haben. Den Schmelzpunkt seiner Substanz giebt er zu 180° an. Die Zusammensetzung berechnet er irrtümlich nach der Formel  $C_8H_8O_3N_2$  statt  $C_8H_8O_5N_2$ , mit dieser unrichtigen Formel stimmt dann der von ihm einzig bestimmte Stickstoffgehalt überein. Marckwald's Furfuralmalonylamid dürfte daher nicht diese Verbindung, wahrscheinlich überhaupt keine reine Verbindung gewesen sein, wie mir auch eine Wiederholung seines Versuchs wahrscheinlich machte.

schieden sich gelbe Nadelchen aus, die bei 76° schmolzen und sich als Furalmalonitril,  $C_4H_3O \cdot CH : C(CN)_2$  erwiesen; die Ausbeute ist nur gering.

Eine Verseifung zur Furalmalonsäure gelang weder mit Alkalien noch mit Säuren, da immer Spaltung in Furfurol und Malonsäure eintrat.

Benzalmalonamid,  $C_6H_5 \cdot CH : C(CONH_2)_2$ . Für die Condensation von Benzaldehyd und Malonamid erwies sich alkoholisches Kali als unzweckmässig. Lässt man dagegen je 2 g Benzaldehyd und Malonamid, in möglichst wenig 50 proc. Alkohol gelöst, und mit 2 bis 3 Tropfen conc. Natronlauge versetzt, 1—2 Tage stehen, so scheidet sich allmählich ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, der sich auf Zusatz von Wasser vermehrt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 189—190°.

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

Procente: N 14.74.

Gef. » » 14.77.

Wie die Kohlenwasserstoffbestimmung zeigte, war die Verbindung noch nicht ganz rein, auch war die Ausbeute noch mangelhaft. Dagegen geht die Verbindung, zum Beweise ihrer Constitution, mit Phosphorpentachlorid leicht in das Benzalmalonitril,  $C_6H_5 \cdot CH : C(CN)_2$ , Schmp. 86° über.

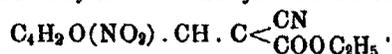
Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

#### 449. R. Heuck: Ueber einige nitrirte Furfurderivate.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Ein Nitrofurfurnitroäthylen und daraus Nitrobrenzschleimsäure hat Priebz<sup>1)</sup> vor 10 Jahren dargestellt und zugleich eine ausführliche Abhandlung über diesen Gegenstand angekündigt, die aber bisher nicht erschienen ist. Andere nitrirte Furfurderivate sind bisher nicht erhalten worden. Da derartige Nitrokörper für den Parallelismus von Furfur- und Benzolverbindungen von Wichtigkeit sind, habe ich mit den Derivaten der Furalmalonsäure einige Nitrirungsversuche angestellt, deren Resultate ich hier mittheilen will.

Nitrocyanfurfuracrylsäureester,



In 15 g conc. Salpetersäure [1.48] wurden unter Abkühlung 4 g gepulverten Cyanfurfuracrylsäureesters in kleinen Portionen eingetragen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1362.

und dann die klare Lösung in das 10fache Volum kalten Wassers gegossen. Der abfiltrirte schwach gelbe Niederschlag ist in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich und krystallisirt aus verdünntem Eisessig in glänzenden gelben Blättchen, die bei 153° unter Zersetzung schmelzen:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8N_2O_6$ .

Procente: C 50.85, H 3.89, N 11.87.

Gef. » » 50.87, » 3.58, » 11.90.

Bei der Berührung mit wässrigen und alkoholischen Alkalien, wie beim längeren Erhitzen mit Säuren wurde der Ester unter dunkelbrauner Färbung zersetzt, sodass eine Verseifung desselben nicht gelang.

Nitrocyanfurfuracrylsäure:  $C_4H_2O(NO_2) \cdot CH : C \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{matrix}$

wurde in gleicher Weise durch Eintragen der Cyanfurfuracrylsäure in conc. Salpetersäure (1.52) erhalten, was sehr vorsichtig unter guter Abkühlung geschehen muss, um Kohlensäureabspaltung zu vermeiden. Mit Wasser fällt ein gelber pulveriger Niederschlag, der in kaltem Alkohol und Eisessig schwer, in der Wärme leichter löslich ist und der in schwach gelblichen Krystallen erhalten wurde, die bei 250° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure wird durch wässriges oder alkoholisches Alkali schon in der Kälte unter Dunkelbraunfärbung zersetzt; dagegen erhält man das Ammoniaksalz durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die Lösung der Säure in kaltgehaltenem abs. Alkohol. Dasselbe bildet einen weissen Niederschlag, der sich in kaltem Wasser unzersetzt und spielend löst. Durch Fällen der Lösung mit Silbernitrat erhält man das Silbersalz als eigelben Niederschlag.

Analyse: Ber. für  $C_8H_3N_2O_5Ag$

Procente: Ag 34.28.

Gef. » » 34.31.

Durch Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid erhält man den oben beschriebenen Ester.

Nitrofuralmalonitril,  $C_4H_2O(NO_2)CH : C(CN)_2$

wurde nach der bei der Nitrocyanfurfuracrylsäure gegebenen Vorschrift dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, gelben rhombischen Blättchen, die unter Zersetzung bei 179° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_3N_3O_3$

Procente: C 50.79, H 1.58.

Gef. » » 50.76, » 1.91.

Nitrofuralmalonsäureester,  $C_4H_2O(NO_2) \cdot CH : C(COOC_2H_5)_2$ .

Furalmalonsäureester wird, wie oben, in conc. Salpetersäure (1.48) eingetragen. Wasser fällt aus der Lösung einen gelblichen Niederschlag, der, anfangs ölig, bald fest wird und aus Alkohol umkrystal-

lisirt bei 108° schmilzt. Lösungsverhältnisse und Verhalten gegen Alkalien sind ähnlich wie beim Nitrocyanfurfuracrylsäureester.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{13}NO_7$

Procente: C 50.88, H 4.59, N 4.95.

Gef. » » 50.80, » 4.83, » 5.10.

Die Reduction der vorstehenden Nitro- zu Amidverbindungen ist mir bisher nicht gelungen, ebensowenig die Oxydation derselben zur Nitrobrenzscheimsäure. Es muss daher vorläufig dahingestellt bleiben, ob die Nitrogruppe, wie angenommen, wirklich in den Furfurkern oder nicht etwa in die Seitenkette getreten ist. Für die erstere Annahme spricht die obenerwähnte von Prieb's ausgeführte Ueberführung des Nitrofarfurnitroäthylens in Nitrobrenzscheimsäure.

#### 450. Werner Heffter: Ueber einige Abkömmlinge der Anthracen- $\beta$ -monosulfosulfosäure und das Anthrathiol.

(Eingegangen am 29. Juli.)

In der Reihe der Anthraconverbindungen fehlte bisher noch das Mercaptan oder Anthrathiol. Nachdem es Mac Houll<sup>1)</sup> durch Reduction von Anthrachinon- $\beta$ -monosulfochlorid nicht hatte erhalten können, schien die Anthracen- $\beta$ -monosulfosäure bessere Aussichten auf Erfolg zu bieten. Diese Verbindung, welche früher nur durch Reduction der Anthrachinonmonosulfosäure<sup>2)</sup> erhältlich war, wird neuerdings von der Société anonyme des Matières colorantes etc. de St. Denis als technisches Product durch vorsichtige Behandlung von Anthracen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Das von jener Fabrik Hrn. Prof. Liebermann unter der Bezeichnung »Monosulfoanthracène«<sup>3)</sup> übersandte Präparat erwies sich bei der Untersuchung als das ziemlich reine, wie oben angegeben zuerst von Liebermann dargestellte Natronsalz der  $\beta$ -Anthracenmonosulfosäure. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser war es analysenrein; es enthielt entsprechend Liebermann's Angabe 4 Moleküle Krystallwasser.

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  20.45, Na 8.21.

Gef. » » 20.81, » 8.09.

Aus dem Natronsalz wurde zunächst das Chlorid der Sulfosäure dargestellt.

Anthracen- $\beta$ -monosulfochlorid,  $C_{14}H_9 \cdot SO_2Cl$ . 20 g fein gepulvertes und bei 160° getrocknetes Natronsalz werden innig mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 692.

<sup>2)</sup> C. Liebermann, Ann. d. Chem. 212, 48.

<sup>3)</sup> D. R.-P. 72226.

15 g Phosphorpentachlorid verrieben und in einem Kolben mit soviel Phosphoroxychlorid und Eisessig zu gleichen Theilen versetzt, dass sich ein leicht beweglicher Brei bildet. Am Rückflusskühler auf dem Wasserbade etwa eine Stunde erwärmt und nach dem Erkalten zur Zersetzung des Phosphoroxychlorids in kleinen Portionen auf die zehnfache Menge stark umgerührter Eisstückchen gegossen, giebt das Gemenge gelbe Flocken des gegen Wasser sehr beständigen Sulfochlorids, das man nach dem Abfiltriren mit Sodalösung verreibt und nach abermaligem Absaugen und längerem Auswaschen mit Wasser trocknet.

Mehrfach aus Toluol umkrystallisirt, stellt das Anthracensulfochlorid schön kanariengelbe Kryställchen dar, die bei 122° schmelzen, und in Eisessig, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform gut, wenig in Alkohol, Aether und Ligroin löslich sind.

Analyse: Ber. Procante: C 60.76, H 3.26, Cl 12.84, S 11.57.  
Gef. » » 60.70, » 3.47, » 12.49, » 11.19.

Die geruchlose Substanz zeigt sich gegen Zersetzung relativ beständig, so dass sie z. B. kurzes Kochen mit Wasser verträgt. Damit auf 140° erhitzt, giebt sie die freie Sulfosäure. Alkohole führen nach tagelangem Stehen mit dem Chlorid zu den entsprechenden Estern, bei sehr langer Einwirkung oder bei Anwendung höherer Temperaturen zu der freien Säure.

Bei der Oxydation seiner Lösung in Eisessig mit Hilfe von Chromsäure geht es in Anthrachinonsulfochlorid über. Um die Stellung der Sulfogruppe im Anthracensulfochlorid noch auf anderem Wege sicher zu stellen, wurde das so erhaltene Anthrachinonsulfochlorid mit dem von Mac Houl aus Anthrachinonmonosulfosäure dargestellten verglichen. Beide Körper erwiesen sich als identisch, sie bilden fast weisse, perlmutterglänzende Blättchen, die in Benzol und Eisessig leicht, in Alkohol und Aether fast garnicht löslich sind und bei 193° schmelzen.

Analyse: Ber. Procante: C 54.81, H 2.28.  
Gef. » » 54.70, » 2.36.

Anthracensulfamid,  $C_{14}H_9 \cdot SO_2NH_2$ , aus dem Sulfochlorid und alkoholischer Ammoniaklösung durch vierstündiges Erhitzen auf 150° dargestellt, bildet ein hellbraunes Krystallpulver vom Schmp. 261°, in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol unlöslich, löslich in Nitrobenzol und Phenol.

Analyse: Ber. Procante: C 65.37, H 4.28, N 5.45.  
Gef. » » 65.12, » 4.80, » 5.29.

Anthracensulfanilid,  $C_{14}H_9 \cdot SO_2NHC_6H_5$ , durch Erhitzen des Chlorids mit Anilin in Toluollösung auf 150° erhalten, stellt graue silberglänzende Krystallblättchen vom Schmp. 201° dar. In

Benzol und Aether ist es kaum, in Alkohol beim Erwärmen, in Eisessig und Phenol gut löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 72.07, H 4.51, N 4.21.

Gef. » » 71.37, » 4.85, » 4.05.

Anthracensulfosäuredimethylanilid,  $C_{14}H_9 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . Ein Gemisch gleicher Theile Sulfochlorid und Dimethylanilin wird längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, nach Beendigung der Reaction mit Ammoniak übersättigt und das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf abgeblasen. Beim Zusatz von Salzsäure bleibt es als grünlicher Niederschlag ungelöst zurück. Die Grünfärbung verliert es auch bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig nicht völlig.

Es ist nur in Eisessig, Chloroform und Phenol löslich, und schmilzt bei  $165^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: N 3.88, S 8.86.

Gef. » » 3.93, » 8.78.

Anthracensulfosäurephenylhydrazid,  $C_{14}H_9 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Phenylhydrazin und Sulfochlorid reagiren bei mehrstündigem Erhitzen im Wasserbad, eine leicht gelb gefärbte, körnige Masse bildend, die mit Salzsäure durchgeknetet und dann von dem entstandenen salzsauren Phenylhydrazin durch Auskochen mit Wasser getrennt wird. Aus Eisessig umkrystallisirt, bildet es Wäzchen vom Schmp.  $210^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: C 69.93, H 4.59, N 8.04.

Gef. » » 68.94, » 4.68, » 8.16.

Tetrabromanthracensulfochlorid,  $C_{14}H_5Br_4SO_2Cl$ , wird durch längere Einwirkung von Bromdämpfen auf das auf einem Uhrglas in dünner Schicht ausgebreitete Sulfochlorid erhalten. Den Ueberschuss von Brom bringt man an der Luft durch Anrühren mit Ligroin und Verdunsten des letzteren zum Entweichen und krystallisirt dann aus Benzol um. Grünlichgelbes Pulver vom Schmp.  $125^\circ$ , in Benzol, Eisessig und Chloroform leicht, schwerer in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Ligroin.

Analyse: Ber. Procente: Cl 5.97, Br 53.83, S 5.38.

Gef. » » 5.41, » 54.17, » 5.26.

Beim Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure entwickelt es ein Molekül Brom.

Ber. Procente für den Austritt von  $Br_2$ : Br 26.91.

Gef. » » 25.79.

Offenbar befinden sich also zwei der Bromatome an den beiden Mesokohlenstoffatomen.

Tetrabromanthracensulfosaures Natron,  $C_{14}H_5Br_4 \cdot SO_2ONa + 4H_2O$ , entsteht ebenso bei Anwendung von anthracensulfosaurem Natron. Hell ledergelbes Pulver, in warmem Wasser leicht, in kaltem schwer, in Alkohol kaum löslich.

Analyse: Ber. Procente: H<sub>2</sub>O 10.75, Na 3.85, Br 53.51.  
 Gef. » » 10.61, » 3.73, » 53.38.

Das Natriumsalz entwickelt beim Erhitzen mit Salpetersäure ein Molekül Brom.

Analyse: Ber. für Br<sub>2</sub>. Procente: Br 26.76.  
 Gef. » » 25.57.

Anthracensulfosäuremethylester, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>.SO<sub>2</sub>.OCH<sub>3</sub>. Man gelangt zu den Estern der Sulfosäuren nicht ohne Weiteres durch Kochen oder Ueberhitzen der Chloride mit den Alkoholen, da sich dann, wie dies für das Benzol-, das Toluol- und einige andere Sulfochloride von Krafft und Roos<sup>1)</sup> nachgewiesen ist, die freie Säure neben einem Alkyläther bildet.

Entsprechend einem von jenen Forschern angegebenen Verfahren<sup>1)</sup> erhält man den Methylester der Anthracensulfosäure durch inniges Verreiben und tagelanges Stehenlassen des Sulfochlorids (8 g) mit wasserfreiem Methylalkohol (1 L) bei niedriger Temperatur. Die klare Reaktionsflüssigkeit wird in Eiswasser gegossen, wodurch eine gelblich-weiße, flockige Ausscheidung entsteht. Dieselbe wird nach dem Trocknen mehrmals aus Chloroform umkrystallisiert.

Gelbliche Blättchen vom Schmp. 157°, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig mit blauer Fluorescenz leichter, in Ligroin fast nicht löslich. Wasser verwandelt den Ester erst bei 160° in die freie Säure; Alkohol thut dies schon bei längerem Kochen am Rückflusskühler.

Analyse: Ber. Procente: C 66.18, H 4.41, S 11.76.  
 Gef. » » 65.97, » 4.64, » 11.69.

Anthracensulfosäureäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>.SO<sub>2</sub>.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, wie oben mit Aethylalkohol dargestellt. Hell lederfarbene Blättchen, Schmp. 160°, von ähnlichen Eigenschaften wie die vorige Verbindung.

Analyse: Ber. Procente: C 67.13, H 4.89.  
 Gef. » » 67.09, » 4.95.

Anthrachinonsulfosäuremethylester, C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub>.OCH<sub>3</sub>. Der Erfolg der Krafft-Roos'schen Esterifizierungsmethode für Sulfosäuren veranlasste zur Ausfüllung einer Lücke in der Reihe der Anthrachinonmonosulfosäurederivate<sup>2)</sup>. Die Herstellung des Anthrachinonsulfosäureesters erfolgt unter Verwendung von β-Anthrachinonmonosulfochlorid ganz nach den für die schon beschriebenen Ester gemachten Angaben. Kleinkrystallinische weiße Blättchen vom Schmp. 123°, in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig leicht, in Aether schwerer und in Ligroin fast unlöslich. Wasser und Alkohol wirken unter Bildung der freien Säure ein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2355; 26, 2823; D. R.-P. 69115.

<sup>2)</sup> Max Houl, diese Berichte 18, 692.

Analyse: Ber. Procente: C 59.60, H 3.31.  
 Gef. » » 59.54, » 3.42.

Anthrachinonsulfosäureäthylester,  $C_{14}H_9O_7 \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5$ .  
 Darstellung, Eigenschaften etc. ebenso, Schmp. 125°.

Analyse: Ber. Procente: C 60.76, H 3.80, S 10.13.  
 Gef. » » 60.68, » 3.87, » 10.07.

Anthracenmonosulfosäure,  $C_{14}H_9 \cdot SO_2 \cdot OH$ . Durch Erhitzen von Sulfochlorid mit der dreifachen Menge Wasser während 4—5 Stunden auf 140° erhaltbar. Aus der bräunlichen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten flache, weisslich-gelbe Krystallblätter aus. Auch durch Erhitzen des Sulfochlorids mit Alkohol während 2 Stunden auf 120—125°, sowie durch etwa 20stündiges Kochen von Sulfochlorid mit Alkohol im Wasserbade am Rückflusskühler, endlich durch zweimonatliches Stehenlassen des Chlorids mit Alkohol bei etwa 20° ist die freie Sulfosäure herstellbar.

Analyse: Ber. Procente: C 65.12, H 3.88, S 12.40.  
 Gef. » » 65.12, » 4.03, » 12.26.

Schwach röthlich-weisse Blättchen, in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem ziemlich leicht, in Alkohol schwer, in warmem Eisessig gut, in Benzol, Aether, Aceton und Chloroform kaum oder gar nicht löslich. Die wässrige Lösung der Säure reagirt stark sauer.

Anthracenmonosulfinsäure,  $C_{14}H_9 \cdot SO_2H$ , als Zwischenproduct bei der Darstellung des Anthrathiols aus dem Sulfochlorid von Wichtigkeit, wurde unter Anwendung eines Verfahrens dargestellt, das wir Otto<sup>1)</sup> verdanken.

20 g Sulfochlorid werden in der fünffachen Menge Toluol gelöst und, unter Zufügung von etwa 5 ccm Wasser<sup>2)</sup>, auf dem Wasserbade warm gehalten, allmählich mit 8 g Zinkstaub versetzt. Ist die über dem Zink befindliche Toluolschicht nicht mehr durch Sulfochlorid gelb gefärbt, so filtrirt man den aus in kaltem Wasser fast unlöslichem anthracensulfinsauren Zink und überschüssigem Zink bestehenden Niederschlag ab, wäscht ihn nach einigem Trocknen mit Wasser aus und erhitzt ihn dann mit 50 ccm einer 20procentigen Sodalösung.

Das anthracensulfinsaures Natron enthaltende, noch warme Filtrat dieses Gemenges wird nach dem Einengen mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei scheidet sich die freie Anthracen- $\beta$ -sulfinsäure in leicht gelb gefärbten Flocken ab, die schnell filtrirt und aus Aceton umkrystallisirt werden. Sie bildet schwach grünlich gefärbte, weisse Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: C 69.42, H 4.13, S 13.22.  
 Gef. » » 69.23, » 4.26, » 13.15.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 1584; 13, 1278 u. 1286; 26, 2051.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2052.

Eine heisse wässrige Lösung der Säure röthet Lakmuspapier. In Wasser ist sie auch in der Hitze schwer, leicht dagegen in warmem Aceton, Alkohol und Eisessig löslich. Oxydationsmittel, selbst Luft, verwandeln sie ziemlich schnell in die Sulfosäure. Erhitzen der Substanz ist deshalb zu vermeiden.

Auch durch Reduction mittels secundären Natriumsulfits lässt sich die Säure darstellen. Unter Anlehnung an von Limpricht<sup>1)</sup> gegebene Vorschriften mischt man Sulfochlorid, Natriumsulfidlösung und Natronlauge, die im Verlaufe der Reaction nach und nach beigefügt wird, entsprechend der Gleichung  $R \cdot SO_2Cl + Na_2SO_3 + 2 NaOH = R \cdot SO_2Na + NaCl + Na_2SO_4 + 2 H_2O$  und erhitzt am Rückflusskühler, bis das theilweise am Boden befindliche Sulfochlorid nahezu farblos geworden ist. Nach starker Verdünnung wird die Flüssigkeit nebst dem Bodensatz zum Sieden erhitzt und filtrirt. Das noch warme Filtrat versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure und sammelt nach vollständigem Abkühlen die entstandene gelblich-weiße flockige Ausscheidung auf dem Filter. Durch Waschen mit kaltem Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aceton ist die Sulfinsäure analysenrein zu erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 69.42, H 4.13.  
Gef. » » 69.30, » 4.23.

Anthracensulfinsäures Silber,  $C_{14}H_9SO_2Ag$ , bildet einen flockigen weissen Niederschlag, der selbst beim Kochen nur langsam dunkel wird.

Analyse: Ber. Procente: Ag 30.95, S 9.17.  
Gef. » » 30.76, » 9.14.

p-Anthrathiol, Anthracensulfhydrat  $C_{14}H_9SH$ , lässt sich nach den Methoden von Vogt<sup>2)</sup>, Schiller<sup>3)</sup> Otto<sup>3)</sup> und Märker<sup>4)</sup> und aus dem rohen sulfinsäuren Zink darstellen. Letzteres wird sammt dem noch vorhandenen metallinischen Zink in kleinen Antheilen in ein lebhaft Wasserstoff entwickelndes, stark gekühltes Gemisch von Zink und Salzsäure eingetragen. Sobald die Gasentwicklung nach abermaligem Zusatz von Zinkstaub aufgehört hat, erhitzt man unter weiterer Zugabe von Zinkstaub so lange auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit nur noch schwach oder nicht mehr sauer reagirt. Das auf dem Filter gesammelte und längere Zeit mit kaltem Wasser gewaschene Reduktionsproduct, das Zinksalz des Anthrathiols nebst ungelöstem Zink, wird mit etwas Salzsäure enthaltendem heissen Alkohol extrahirt, wobei man das freie Anthrathiol in alkoholischer Lösung erhält. Aus Benzol krystallisirt es in leicht gelben, kleinen Nadeln.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 52, 75 u. 3477; Ann. d. Chem. 278, 239.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 119, 142.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 9, 1587; 10, 939.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 136, 78.

Analyse: Ber. Procente: C 80.00, H 4.76, S 15.24.  
 Gef. » » 79.87, » 4.89, » 15.40.

Beim Erhitzen über 220° zersetzt sich das Mercaptan. Es ist vollkommen geruchlos, auch in Lösungen und beim Erhitzen auf dem Platinblech. In Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, namentlich in Letzterem ist es beim Erwärmen einigermaßen, in Aether und Aceton weniger, in Petroläther garnicht löslich. Warme Kali- und Natronlauge lösen es ziemlich leicht, Ammoniak schwerer; beim Ansäuern dieser Lösungen fällt es wieder aus. Mit Bleiacetat und Sublimat bildet es schöne gelbe Niederschläge.

Anthrathiolquecksilberchlorid, C<sub>14</sub> H<sub>9</sub> P. Hg. Cl. Eine alkoholische oder eisessigsäure Lösung von Sublimat in ebensolche Lösung von Sulphydrat gegossen, giebt einen kanariengelben Niederschlag, der filtrirt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Er ist chlorhaltig und wird durch warme Salzsäure in das Mercaptan und Quecksilberchlorid gespalten.

Analyse: Ber. Procente: Hg 44.99.  
 Gef. » » 44.70.

Organ. Labor. d. Techn. Hochsch. zu Berlin.

451. C. Liebermann und P. Michaelis: Analysen allzarin-  
 gefärbter Baumwollstoffe.

[Schluss.]

(Eingegangen am 25. Juli.)

Zur Ergänzung unserer früheren Mittheilung über diesen Gegenstand<sup>1)</sup> möchten wir, da wir die Arbeit nicht weiter fortzusetzen gedenken, hier noch einige von uns, in derselben Art wie früher, ausgeführte Analysen mittheilen. Dieselben beziehen sich auf Färbeproben, welche in derselben Fabrik mit den auch früher benutzten Farbstoffen hergestellt wurden. Nur war besonders Bedacht genommen worden, die auf dem Stoff befindlichen Beizen möglichst weit auszufärben und das Seifen soweit einzuschränken, als es mit der Erzielung brauchbarer Farbentöne noch vereinbar war. Die Complication des Türkischroths wurde vermieden, indem diesmal einfach Krapproth ohne Oelzusatz gefärbt und hier auch das Schönen mit Zinnsalz unterlassen wurde; allerdings hat, wie die Analyse zeigt, beim Seifen des Roths ein geringer Zinnsalzzusatz stattgefunden. Die Resultate der Analysen spiegeln diese vereinfachten und veränderten Färbbedingungen recht gut wieder. Ueberall zeigt sich jetzt die relative

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3010.

Menge des Farbstoffs zur Beize gegen früher bedeutend gewachsen. Fette, gebunden und ungebunden, befinden sich noch immer, beim Roth natürlich diesmal in weit geringerer Menge als früher beim Türkischroth, auf der Faser, und rühren vom Seifen her. Der Kalkgehalt tritt ganz ähnlich wie früher auf. Zu weiteren Schlüssen als dem erwarteten, dass in den früheren Fällen (l. c.) ein Theil der Beize noch ungefärbt auf dem Stoff vorhanden war, geben die neuen Analysen keinen Anlass. Wer sich speciell für Färberei interessirt, dürfte indess in den erhaltenen Zahlen manche nähere Beziehungen finden, worauf wir hier weiter einzugehen unterlassen.

Bei den folgenden Analysen ist stets die im abgeschiedenen Alizarin noch rückständige kleine Menge Asche den betreffenden Mineralbestandtheilen zugezählt worden.

2000 qcm Stoff.					
Tiefes Krapproth		Tiefes Violet		Tiefes Bordeaux	
Alizarin (f. Roth) (vgl. l. c. S. 3014)	0.2794 g	Alizarin (f. Viol.) (vgl. l. c. S. 3018)	1.0718 g	Alizarin (vgl. l. c. S. 3018)	0.6210 g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0557 g	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2377 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3449 g
SnO <sub>2</sub>	0.0108 g	CaO	0.1298 g	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0638 g
CaO	0.0626 g			CaO	0.0939 g
Fettsäure gebnd.	0.0795 g	Fettsäure gebnd.	0.0574 g	Fettsäure gebnd.	0.0614 g
» ungebund.	0.0819 g	» ungebund.	0.0514 g	» ungebund.	0.1156 g

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

#### 452. Richard Wolfenstein: Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Aceton und Mesityloxyd.

(Eingegangen am 15. August.)

Bei der Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf Coniin<sup>1)</sup> wählte ich das Aceton als zweckmässigstes Lösungsmittel des Coniins in der Wasserstoffsperoxydlösung an und betonte ausdrücklich, dass hierbei das Aceton vom Wasserstoffsperoxyd nicht angegriffen würde.

Das war auch bei der dort angewandten verdünnten (einprocentigen) Wasserstoffsperoxydlösung im vollsten Masse der Fall. Anders aber bei concentrirten Lösungen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1459.

So schieden sich aus einer Lösung gleicher Mengen Aceton mit 10procentigem Wasserstoffsuperoxyd nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur geringe Mengen von Krystallen ab. Diese wurden abfiltrirt, nach einigen Tagen war indess wiederum in der Lösung eine weitere Krystallabscheidung entstanden. Dieser Versuch liess sich noch mehrere Male mit demselben Erfolge wiederholen. Doch war die hierbei gesammelte Krystallmenge nur so spärlich, dass es fast den Anschein hatte, als ob diese Krystalle dem aus dem Aceton kaum zu entfernenden Acetaldehyd ihre Entstehung verdankten. Aber ein damit direct angestellter Versuch verlief negativ.

Das ausgezeichnete Krystallisationsvermögen der neuen Verbindung erleichterte allerdings andererseits ihre Reindarstellung erheblich und so war nach wochenlangen Bemühungen wenigstens eine für die Analysen genügende Menge dieser Krystalle gesammelt. Zur Analyse wurden dieselben aus Aether umkrystallisirt. Schmp. 97° C.

Analyse: Ber. für  $C_3H_6O_3$ .

Procente: C 48.7, H 8.1.

Gef. » » 48.6, 48.2, » 7.9, 8.3.

Es lag demnach eine Verbindung von der Zusammensetzung eines Acetonsuperoxyds  $(H_3C)_2C \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ \diagup \\ O \end{matrix}$  vor.

Die Krystalle, von neutraler Reaction, sind unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht löslich in Benzol, Aceton, Aether etc. Auf dem Platinspatel erhitzt, verpuffen sie.

Sie besitzen einen würzigen Geruch.

Beim Erwärmen, sogar schon beim Stehen an der Luft, verflüchtigen sie sich etwas: 0.1820 g Substanz verloren auf einem Uhrglase ausgebreitet nach 48 Stunden 0.0059 g.

Im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure findet sogar eine förmliche Absorption statt, ähnlich wie es Aceton auch zeigt: 0.2052 g verloren nach 48 Stunden 0.1016 g.

Die physikalischen Eigenschaften des Superoxyds, der feste Aggregatzustand, die Unlöslichkeit in Wasser etc. sprachen dafür, dass das Molekulargewicht desselben ein grösseres wäre, als dem einfachen Atomverhältnisse entsprach. Es wurde deshalb das Molekulargewicht aus der Gefrierpunktserniedrigung des Benzols bestimmt.

0.1949 g Substanz in 17.186 g Benzol gelöst, erniedrigten den Gefrierpunkt um 0.27° C.

Berechnet für  $[C_3H_6O_3]_3 = 222$ .

Gefunden » » = 206.

Es lag also ein trimolekulares Acetonsuperoxyd vor, das aus dem monomolekularen entstehen kann, indem sich die Bindungen zwischen je zwei Sauerstoffatomen lösen und zur Verknüpfung mit den Sauer-



Seine Superoxydnatur äusserte sich aber auch noch in einer anderen bemerkenswerthen Eigenschaft, in seiner ungeheuren Explosibilität, welche beim Arbeiten mit dem Acetonsuperoxyd grosse Vorsicht anempfehlen lässt. Ohne äussere Veranlassung habe ich allerdings nie eine Explosion beobachtet, aber beim Schlag und Stoss, oder beim Erhitzen explodirte das Superoxyd mit der grössten Brisance. So explodirte einmal bei einer Elementaranalyse, die schon einige Zeit im Gange war, das Rohr so heftig, dass der Theil der Röhre, wo die Verbrennung gerade vor sich ging, in feinstes Glaspulver zertrümmert wurde, während das Ende und der vordere Theil des Verbrennungsrohres nur um etwa einen cm verschoben wurden. Als bei einer anderen Gelegenheit das Acetonsuperoxyd im Schiessrohr eingeschmolzen werden sollte, war wahrscheinlich ein winziger Krystall der Verbindung an der Rohrwandung hängen geblieben, der beim Erhitzen vor der Gebläseflamme zu einer solchen Explosion Veranlassung gab, dass die Röhre aus der Hand geschleudert wurde<sup>1)</sup>.

Die Reaction, die das Aceton mit concentrirtem Wasserstoffsuperoxyd einging, veranlasste die Untersuchung des Mesityloxyds in gleichem Sinne. Hierbei verläuft die Einwirkung aber in anderer Richtung.

Versetzte man z. B. 10 g Mesityloxyd mit 100 g 10procentigem Wasserstoffsuperoxyd — dieses Mengenverhältniss erwies sich als das günstigste, — so nahm das zuerst auf der Oberfläche schwimmende Mesityloxyd allmählich eine consistente Beschaffenheit an und sank unter. Die Reaction fand bei gewöhnlicher Temperatur statt und wurde durch öfteres Umschütteln angeregt. Nach mehreren Monaten war die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds beendet; es wurde abfiltrirt, das Reactionsproduct zuerst auf Thonplatten gereinigt, dann aus Aether-Alkohol umkrystallisirt. So erhielt man blendend weisse körnige Krystalle; in Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien unlöslich, leicht löslich dagegen in Aceton, Benzol, Aether etc. Die Reaction der neuen Verbindung war neutral. Schmp. 123° C. ohne Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}O_3$ .

Procente: C 54.9, H 8.4.

Gef. » » 54.5, 54.5, » 8.3, 8.6.

Die Bestimmung des Molekulargewichts lieferte Folgendes:

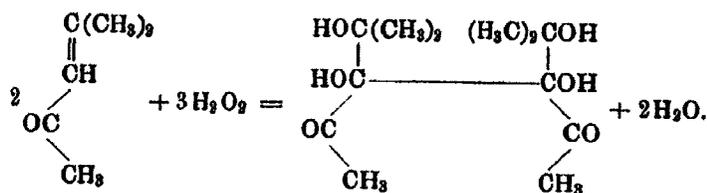
0.1997 g in 14.1102 g Benzol gelöst, ergaben eine Gefrierpunktsdepression von 0.275°.

Berechnet für  $[C_9H_{11}O_3]_2$  262.

Gefunden » » 239.

<sup>1)</sup> Die Explosibilität, die das Wasserstoffsuperoxyd aus »unbekannten Ursachen« manchmal zeigt, beruht offenbar auf der Zersetzung solcher labiler Superoxyde, insbesondere des Aethers, der öfter zur Reinigung des Wasserstoffsuperoxyds verwandt wird.

Beim Mesityloxyd findet also nicht wie beim Aceton durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd eine Addition von einem Sauerstoffatom statt, sondern eine Addition von einem Wasserstoffsperoxydmolekül (unter gleichzeitigem Austritt eines Wasserstoffatoms) nach folgender Formelgleichung:



Die Lösung der doppelten Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen durch Anlagerung von Wasserstoffsperoxyd ist nicht ohne Analogon. So bilden sich die Glycole aus den Olefinen bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd<sup>1)</sup>.

Dieses Hyperoxyd zeigt seinen chemischen Charakter bei der Einwirkung auf Hydroxylamin, welches dabei zur Salpetersäure oxydirt wird; mit Phenylhydrazin entwickelt sich, nachdem die Reaction einmal durch Erwärmen eingeleitet ist, ein regelmässiger Strom von Stickstoff, während das Phenylhydrazin in Benzol übergeht, — Reactionen, welche dem Wasserstoffsperoxyd selber zukommen<sup>2)</sup>. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade zerfällt das Hyperoxyd wieder in Wasserstoffsperoxyd und Mesityloxyd.

Die ausgesprochene Explosionskraft, die das Tricycloacetonsperoxyd besitzt, hat dieses Hyperoxyd nicht. Beim Schlagen mit einem Hammer tritt eine nur etwa peitschenknallartige Detonation ein; bei der Analyse ist allerdings besondere Sorgfalt auf einen langsamen Gang der Verbrennung zu legen.

Berlin. Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

<sup>1)</sup> Carius, Ann. d. Chem. 126, 209.

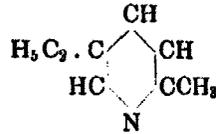
<sup>2)</sup> Wurster, diese Berichte 20, 2631.

453. L. Levy und Richard Wolfenstein: Ueber stereoisomere Copellidine.

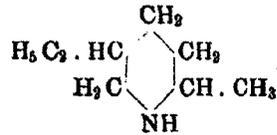
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August).

Das Aldehydcollidin:



verwandelt sich nach den Angaben von Dürkopf<sup>1)</sup> bei der Behandlung mittels der Ladenburg'schen Reductionsmethode in das Copellidin:



Zur vorliegenden Untersuchung waren ca. 200 g eines Collidins verwandt, das zu seiner völligen Reinheit<sup>2)</sup> durch das Pikrinsalz geführt worden war. Siedepunkt des Collidins 176—178° Cels. bei 755 mm. Dieses Collidin wurde in das Copellidin übergeführt, die reducirte Base in das salzsaure Salz verwandelt und dieses so lange mit Aceton gewaschen, bis eine weisse glänzende Krystallmasse vom Schmelzpunkt 173° (Dürkopf 171°) zurückblieb. Die daraus erhaltene freie Base sott von 162—164° Cels. bei 757 mm; Dürkopf fand denselben Siedepunkt. Das bromwasserstoffsäure Salz schmolz bei 169° Cels. (Dürkopf 165°), das Goldsalz bei 105° Cels. (Dürkopf 104°). Dieses Copellidin war daher mit dem schon bekannten identisch.

Die Ausbeute betrug aber noch nicht 40 pCt. der theoretischen.

Es wurden deshalb die Reductionsbedingungen in verschiedenster Weise variirt — doch stets hinterblieb beim Reinigen des reducirten salzsauren Salzes mit Aceton die grössere Hälfte als eine syrupöse Masse. Auch als das zerfliessliche salzsaure Salz wieder in die freie Base zerlegt wurde und diese nochmals mit feinkörnigem Natrium und Amylalkohol behandelt wurde, erhielt man daraus nur wieder dasselbe syrupöse salzsaure Salz. Im Exsiccator erstarrt es zwar krystallinisch; an die Luft gebracht zerfliesst es aber sofort und ist in Aceton äusserst leicht löslich, im Gegensatz zu dem durchaus luft-

<sup>1)</sup> Dürkopf, Ann. d. Chem. 247, 90.

<sup>2)</sup> Auerbach, diese Berichte 25, 3485; Hundsen, diese Berichte 28, 1759.

beständigen und in Aceton sehr schwierig löslichen salzsauren Salz des Copellidins.

Die aus dem syrupösen salzsauren Salz erhaltene freie Base sott von  $160-165^{\circ}$  Cels.

☞ Analyse: Ber. für  $C_8H_{17}N$ .

Procente: C 75.59, H 13.38.

Gef. » » 75.64, 75.33, 75.60, 76.13, » 13.3, 13.22, 13.14, 13.46.

Das bromwasserstoffsäure Salz ist in Aceton bedeutend leichter löslich als das bromwasserstoffsäure Copellidin.

☞ Analyse: Ber. für  $C_8H_{17}N.HBr$ .

Procente: C 46.1, H 8.6.

Gef. » » 45.6, » 8.7.

Das Golddoppelsalz fällt im ersten Augenblick ölig aus, erstarrt aber sehr bald.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{17}N.HCl.AuCl_3$

Procente: C 20.55, H 3.85.

Gef. » » 21.01, 20.80, » 4.01, 4.10.

Die Base erwies sich demnach in ihrer Zusammensetzung mit dem Copellidin identisch und nennen wir diese dem Copellidin stereoisomere Verbindung *Isocopellidin*.

Zur scharfen Charakterisirung, dass hier in der That stereoisomere Copellidine vorliegen, führten wir sowohl das Copellidin als auch das Isocopellidin in die optisch activen Modificationen über.

Copellidin (16 g) wurde mit der berechneten Menge Weinsäure (18.9 g) in concentrirt wässriger Lösung versetzt. Nach ca. 12stündigem Stehen hatten sich glänzende Krystalle (7 g) des Bitartrats vom Schmelzpunkt  $58.5^{\circ}$  Cels. abgeschieden, aus welchen die freie Base regenerirt von  $162.2-162.5^{\circ}$  Cels. bei 759 mm sott. Der Geruch der Base war coningleich. Spec. Gew. 0.8381.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{17}N.HCl$ .

Procente: C 58.71, H 11.0.

Gef. » » 58.76, » 11.0.

Das spezifische Drehungsvermögen der Base betrug:

$$[\alpha]_D = + 36.50^{\circ}.$$

Aus dem von den Krystallen abfiltrirten syrupösen weinsäuren Salz erhielt man die freie Base vom Siedepunkt  $162-164^{\circ}$  Cels. Spec. Gew. 0.8386.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{17}N.HCl$ .

Procente: C 58.71, H 11.0.

Gef. » » 58.9, » 11.3.

Das spezifische Drehungsvermögen der Base betrug:

$$[\alpha]_D = - 7.91^{\circ}.$$

Das Isocopellidin (23.8 g) ergab mit Weinsäure (28 g) versetzt ebenfalls aus concentrirter wässriger Lösung ein schön krystallisirtes Bitartrat (1 g), vom Schmelzpunkt  $61^{\circ}$  Cels.

Die daraus erhaltene freie Base sott von 161.8—162° Cels. bei 758 mm. Ihr Geruch war coningleich. Spec. Gew. 0.8445.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{17}N$ .

Procente: C 75.59, H 13.38, N 11.0.

Gef. » » 75.7, » 13.38, » 11.4.

Das spezifische Drehungsvermögen der Base betrug:

$$[\alpha]_D = -25.93^\circ.$$

Aus dem krystallisirten Bitartrat des Isocopellidins ergab sich also eine linksdrehende Base.

Die von dem auskrystallisirten Isocopellidinbitartrat abfiltrirte syrupöse Mutterlauge krystallisirte bei längerem Stehen auch fast völlig aus, sodass die Isolirung des entgegengesetzt optischen Isocopellidins Schwierigkeiten machte. Man erhielt schliesslich eine Fraction des Bitartrats, aus der die Base regenerirt von 162—164° Cels. sott. Spec. Gew. 0.8464.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{17}N$ .

Procente: C 75.59, H 13.38.

Gof. » » 75.9, » 13.32.

Specifisches Drehungsvermögen

$$[\alpha]_D = -4.20^\circ.$$

Es bleibt ferneren Spaltungsversuchen vorbehalten, diese letzte Base in optisch reinerem rechtsdrehenden Zustande abzuacheiden<sup>1)</sup>.

Zum Vergleich stellen wir die bisher gefundenen Schmelzpunkte der sechs verschiedenen stereoisomeren Copellidine im Folgenden zusammen:

	Copellidin Inactiv c.	Iso- copellidin Inactiv c.	Rechts- Copellidin c.	Links- Copellidin c.	Links- Iso- copellidin c.	Rechts-? Iso- copellidin c.
Salzsaures Salz . . . . .	173°	Zerfliesslich	215°	170—171°	Zerfliesslich	Zerfliesslich
Bromwasserstoffsaur. Salz	169°	108—114°	211°	170°	113—115°	95—105°
Golddoppelsalz . . . . .	105°	75—85°	89°	104°	115°	72—85°
Bitartrat . . . . .			59—59.5°	Syrup	61—62°	Syrup

Die Discussion über die Ursache der Stereoisomerie in diesen beiden Copellidinen wird an anderer Stelle ausführlich erfolgen.

<sup>1)</sup> Es liegt in der Art der Trennung des Isocopellidins vom Copellidin, dass das Isocopellidin noch geringe Mengen Copellidin enthalten kann. Bei der optischen Spaltung des Isocopellidins sammelt sich nun die ganze Menge des linksdrehenden syrupösen Copellidinbitartrats in der syrupösen Fraction des Isocopellidinbitartrats an und giebt somit ebenfalls zu einer Linksdrehung Veranlassung, während eigentlich aus dem syrupösen Isocopellidinbitartrat eine rechtsdrehende Base zu erwarten wäre.

Hier sei nur bemerkt, dass wir vorläufig die Bildung der stereochemisch verschiedenen Copellidine auf die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome im Copellidin zurückführen.

Diese Arbeit wird fortgesetzt.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule. Berlin.

454. L. Levy: Ueber die Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd auf Copellidin.

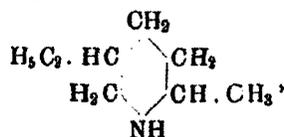
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August.)

Nach den bisher vorliegenden Untersuchungen wirkt Wasserstoff-superoxyd auf hexahydrirte Pyridinbasen so ein, dass unter Sprengung des Piperidinringes sich Amidoaldehyde bilden <sup>1)</sup>. Diese Versuche erstreckten sich aber ausser auf das Piperidin selber nur auf monosubstituirte Piperidine. Sollte die Reaction indess allgemeine Gültigkeit haben, so mussten auch polysubstituirte Piperidinderivate in derselben Richtung aufgespalten werden.

Das Experiment bestätigte diese Vermuthung.

Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Wolfenstein wählte ich zu diesem Versuche das Copellidin:



welches nach der in vorhergehender Abhandlung angegebenen Weise dargestellt worden war.

Es wurden 11 g Copellidin mit 120 g dreiprocentigen Wasserstoff-superoxyds, derselben Menge Wasser und der zur Lösung des Copellidins nöthigen Quantität Aceton versetzt. Nach 10 tägigen ruhigen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war das Wasserstoffsuperoxyd verbraucht. Aus dem Reaktionsgemisch liess sich dann der gebildete Amidoaldehyd durch Wasserdampf abtreiben. Derselbe ging bei 10 mm Druck von 111—113° C. als ein syrupöses Oel über. Ausbeute 3 g Analysensubstanz.

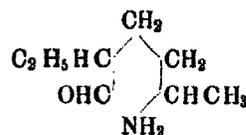
Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}$ .

Procents: C 67.1, H 11.8, N 9.79.

Gef.     »     » 67.5,   » 11.7,   » 9.55.

<sup>1)</sup> Wolfenstein, diese Berichte 25, 2777; 26, 2991; 28, 1459.

Das spec. Gew. der Base beträgt bei 21° C. 0.9367. Die Base wirkt in der kräftigsten Weise reducierend, sie giebt andererseits ihrer primären Basennatur entsprechend die charakteristische Isonitrilreaction. Ihre Constitution entspricht folgendem Formelbild:



*α*-Methyl-*δ*-Aethyl-5-Aminopentanol.

Das salzsaure Salz schmilzt bei 128°.

Die Condensationsfähigkeit der Amidogruppe zur Aldehydgruppe zeigt sich in den beiden folgenden Reactionen des Amidoaldehyds.

1) Durch kurzes Erwärmen mit Zink und Salzsäure auf dem Wasserbade lässt er sich quantitativ wieder in das Copellidin zurückverwandeln:  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO} + 2\text{H} = \text{C}_8\text{H}_{17}\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ . Zur Analyse gelangte das salzsaure Salz.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NHCl}$ .

Procente: C 58.71, H 11.0.

Gef. » » 58.84, » 11.02.

2) Durch Zusammenbringen des salzsauren Amidoaldehyds (1 g) mit einer 40procentigen Natriumbisulfatlösung (1.5 g) scheidet sich nach mehrstündigem Stehen die Copellidinsulfosäure (0.6 g) aus. Schmp. 139° C.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NSO}_3$ .

Procente: C 46.37, H 8.21, N 6.76.

Gef. » » 46.34, » 8.41, » 6.72.



Die Copellidinsulfosäure ist wieder eine secundäre Verbindung.

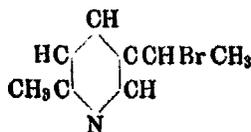
Die ausführliche Beschreibung der vorliegenden Versuche erfolgt an anderer Stelle.

Berlin, Org. Laboratorium der Technischen Hochschule.

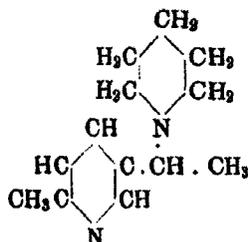
## 455. Peter Knudsen und Richard Wolfenstein: Ueber Collidinpiperidin.

(Eingegangen am 15. August.)

Das Bromcollidin,



besitzt, wie der Eine<sup>1)</sup> von uns fand, ein sehr labil gebundenes Bromatom. Es war daher anzunehmen, dass ebenso wie sich das Bromcollidin mit primären Basen unter Bromwasserstoffsäureaustritt verband, es sich auch mit secundären Basen vereinigen würde. Speciell boten in dieser Beziehung die hydrirten Pyridinbasen ein erhöhtes Interesse, weil sich dadurch Verbindungen von bisher unbekannter Constitution erhalten liessen. So war z. B. bei der Vereinigung des Bromcollidins mit Piperidin die Bildung folgender Base zu erwarten:



Bei dieser Substanz dient der Stickstoff des Piperidins zur Verknüpfung mit einer zweiten Pyridinbase, — derartige Verbindungen sind noch nicht synthetisirt worden.

Zur Ausführung des Versuchs wurden 16 g Bromcollidin in der doppelten Menge absoluten Alkohols gelöst, mit 16 g Piperidin (berechnet 13.6 g) versetzt. Es trat hierbei eine Reaction ein, die auf dem Wasserbade durch achtsündiges Erhitzen zu Ende geführt wurde. Dann wurde der Alkohol abdestillirt, das braunefarbte Basengemisch mit Aether versetzt, (um das gebildete bromwasserstoffsäure Piperidin abzuscheiden), mit Weinsäure beinahe neutralisirt und dieses schwach basische Gemenge zur Entfernung von unverändertem Bromcollidin mit Aether wiederholt extrahirt. Hierauf machte man die Lösung mit Natronlauge stark alkalisch, wodurch die neugebildete Base abgeschieden wurde. Sdp. 279—282° C. bei 759 mm.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1759.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{20}N_2$ .

Procente: C 76.4, H 9.8, N 13.6.

Gef. » » 76.3, » 9.6, » 13.8.

Salzsaures Salz: Sublimirt auf dem Platinblech erhitzt.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$ .

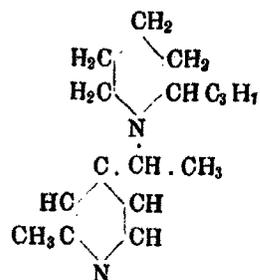
Procente: C 56.3, H 7.9, Cl 25.6.

Gef. » » 56.4, » 7.8, » 25.7.

Das Platindoppelsalz zersetzt sich beim Erhitzen.

Die Base erwies sich demnach als das gewünschte Collidin-piperidin.

Aus Coniin und Bromcollidin erhielt man die analog zusammengesetzte Verbindung, das Collidinconiin:



Das Platinsalz davon ist in Wasser schwer löslich, es bildet kleine rothe Prismen, die bei  $244 - 245^\circ \text{C}$ . unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{26}N_2 \cdot 2HClPtCl_4$ .

Procente: N 4.3, Pt 29.94.

Gef. » » 4.4, » 30.19.

Wir behalten uns die weitere Durchführung dieser Reaction vor.

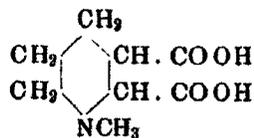
Berlin. Chemisches Institut der Thierärztlichen Hochschule.  
Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

456. Richard Willstätter: Ueber eine neue Bildungsweise der Tropinsäure.

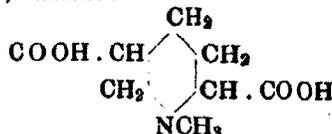
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. August.)

Durch Oxydation von Tropin mit Chromsäure hat G. Merling<sup>1)</sup> eine wohlcharakterisirte, interessante Verbindung von der Zusammensetzung  $C_8H_{13}NO_4$ , die Tropinsäure, erhalten, welcher er bereits in seiner ersten grossen Abhandlung »Ueber Tropin« die Constitution einer Methylpiperidindicarbonsäure



zuschrieb. Später machte C. Liebermann<sup>2)</sup> die wichtige Beobachtung, dass die nämliche Tropinsäure, indessen in optisch activer Form, das Hauptproduct der Oxydation von Egonin mittels Chromsäure darstellt, und wurde durch ein gründliches Studium der Säure zu derselben Ansicht über ihre Constitution geführt. Eine etwas abgeänderte Formel für die Tropinsäure, nämlich



ergab sich in Merling's folgenreicher Arbeit<sup>3)</sup> »Ueber Tropin« vom Jahre 1891 aus den neu aufgestellten Constitutionsformeln für Tropin und Tropidin, in welchen Merling die Combination eines hydrirten Benzol- und eines Piperidinringes annahm.

Im Gegensatz zu diesen wohlbegründeten Anschauungen über die Natur der Tropinsäure steht A. Ladenburg's Auffassung<sup>4)</sup>, welche mit dessen auch noch in neuerer Zeit aufrecht gehaltenen Ansichten<sup>5)</sup> über die Constitution des Tropins steht und fällt. Ladenburg nimmt an, dass analog wie bei der Oxydation von Piperidin mit Kaliumpermanganat zu Amidovaleriansäure, von Pipecolin und Coniin zu Methyl- bezw. Propylamidovaleriansäure (nach Schotten, Baum und Bunzel) eine Sprengung des Piperidinringes bei der Oxydation von Tropin mittels Chromsäure stattfindet und dass ein  $\alpha$ -Kohlenstoffatom ein Carboxyl liefere, während ein zweites aus dem Carbinol der

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 216, 329 (S. 348). <sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 2518 u. 24, 606.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 3108.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 1632!

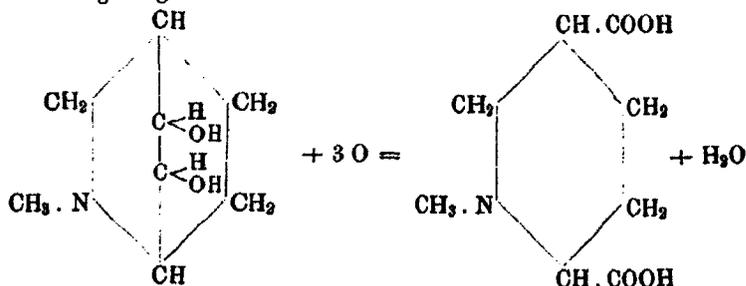
<sup>5)</sup> Diese Berichte 26, 1060.

Seitenkette entstehe; demzufolge wäre die Tropinsäure kein Piperidin-derivat, sondern eine ungesättigte Säure mit offener Kette.

Diese Auffassung lässt die völlig verschiedenartige Wirkung der Oxydationsmittels Kaliumpermanganat und Chromsäure unberücksichtigt; dass bei Tropin und Egonin in dem secundären Hydroxyl und nicht in einem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der Angriffspunkt für die Chromsäure zu suchen ist, zeigt das Verhalten von Tropidin und Anhydroecgonin. Ich habe mich davon überzeugt, dass diese beiden ungesättigten Verbindungen grosse Beständigkeit gegen Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zeigen und es ist mir nicht gelungen, Tropinsäure aus ihnen darzustellen.

Um zwischen den von Merling und von Ladenburg gegebenen Erklärungen der Oxydation von Tropin zu Tropinsäure eine experimentelle Entscheidung zu treffen, habe ich mich des von A. Einhorn und L. Fischer<sup>1)</sup> durch vorsichtige Oxydation von Tropidin mittels Kaliumpermanganat dargestellten Dihydroxytropidins bedient<sup>2)</sup>. Gemäss ihrer Entstehung und unabhängig von irgend welcher Formulierung muss diese Verbindung an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen je ein Hydroxyl enthalten; gelingt es nun, das Dihydroxytropidin  $C_8H_{13}NO_2$  zu einer zwei Carboxyle enthaltenden Säure von gleicher Kohlenstoffatomzahl, nämlich zu Tropinsäure  $C_8H_{13}NO_4$  zu oxydiren, welche ausser in den Carboxylen keinen Sauerstoff enthält, so ist damit bewiesen, dass zwei benachbarte Kohlenstoffatome des Dihydroxytropidins, also auch des Tropidins und Tropins, zur Bildung der beiden Carboxyle der Tropinsäure Verwendung finden und dass bei der Oxydation nicht zwei von einander weiter entfernte Stellen des Tropinsäuremoleküles angegriffen werden.

In diesem Sinne — also zu Gunsten der Merling'schen Auffassung — hat der Versuch entschieden. Dihydroxytropidin liefert bei der Behandlung mit Chromsäure Tropinsäure, welche identisch ist mit der aus Tropin entstehenden; diese Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2008.

<sup>2)</sup> Mit freundlicher Einwilligung des Hrn. Professor Dr. Einhorn.

Das benötigte Dihydroxytropidin habe ich auf dem von Einhorn und Fischer vorgeschriebenen Wege gewonnen; doch habe ich nur die Hälfte der von diesen Forschern angegebenen Quantität Permanganat (nämlich die theoretisch berechnete Menge) zur Oxydation der Tropidine angewandt und während des Zutropfens der Permanganatlösung einen langsamen Kohlensäurestrom durch die Tropidinlösung streichen lassen. (Ausbeute 1.5 g Dioxyverbindung aus 5 g Tropidin) 1 g Dihydroxytropidin vom Schmp. 105° wurde mit einer Lösung von 1.4 g Chromsäure und 2.1 g Schwefelsäure in 50 g Wasser etwa 20 Minuten lang gekocht; das Reactionsproduct wurde nach der von Merling gegebenen Vorschrift<sup>1)</sup> isolirt und zur Reinigung aus wenig Wasser umkrystallisirt. Das bei wiederholten Versuchen erhaltene Oxydationsproduct (Ausbeute 0.3 g aus 1 g Dihydroxytropidin) ist eine in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer lösliche, in Aether und Benzol unlösliche Säure<sup>2)</sup>, welche unter Zersetzung unscharf bei 248° schmilzt. Ihr in Wasser leicht lösliches, aus wässriger Lösung auf Zusatz von Alkohol sich ausscheidende Silbersalz zeigt die für tropinsaures Silber charakteristische Zersetzlichkeit. — Die so gewonnene Tropinsäure weist mit einem aus Tropin zum Vergleiche dargestellten Präparate völlige Uebereinstimmung auf, welche ferner durch die Analyse der Säure sowie ihres Goldsalzes bestätigt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{13}NO_4$ .

Procente: C 51.34, H 6.95, N 7.49.

Gef. » » 51.01, » 7.32, » 7.76.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{13}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ .

Procente: Au 37.33.

Gef. » » 37.17.

Auch gegen Kaliumpermanganat zeigt die auf dem neuen Wege erhaltene Tropinsäure das nämliche Verhalten wie die nach den bekannten Methoden dargestellte; es findet sich zwar in der Literatur die Bemerkung, dass die Tropinsäure gegen Permanganat schon in der Kälte unbeständig ist, doch bedarf diese Angabe einer Ergänzung. Während die Lösung der Tropinsäure in Wasser oder Soda gegen übermangansaures Kali völlig unbeständig ist, bleibt die Lösung von etwa 1 cg der reinen Säure in verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von einem Tropfen Permanganatlösung über 10 Minuten lang roth gefärbt. Schon dieses Verhalten, das dem von Tropin und Ecgonin (nach Ladenburg ungesättigte Verbindungen!) gegen Permanganat

<sup>1)</sup> Als vortheilhaft erwies sich, nach Beseitigung des Chromoxyds und Eindampfen zur Trockne bei der Extraction des tropinsauren Ammoniak mit absolutem Alkohol etwas alkoholisches Ammoniak hinzuzufügen.

<sup>2)</sup> Daneben entstand in geringer Menge ein in Alkohol lösliches, syrupöses Product saurer Natur, welches ich nicht untersucht habe.

in verdünnter schwefelsaurer Lösung gleicht, dürfte wohl darauf hinweisen, dass die Tropinsäure entgegen der Annahme Ladenburg's keine Doppelbindung enthält; die ungesättigten Verbindungen Tropidin und Anhydroecgonin entfärben hingegen in verdünnter schwefelsaurer Lösung momentan bedeutende Mengen Permanganat.

Ueberhaupt vermag die Kaliumpermanganatreaction, welche von Baeyer <sup>1)</sup> zur Unterscheidung gesättigter und ungesättigter Kohlenstoffverbindungen empfohlen und mit ausgezeichnetem Erfolg zunächst bei den Untersuchungen über hydroaromatische Carbonsäuren angewandt hat, gute Dienste auch bei stickstoffhaltigen Verbindungen zu leisten, welche in verdünnter schwefelsaurer Lösung zu prüfen sind <sup>2)</sup>.

#### 457. A. Stavenhagen und E. Engels: Ueber Molybdänbronzen.

(Eingegangen am 13. August.)

Durch elektrolytische Zersetzung von saurem molybdänsaurem Natrium ist es uns gelungen, entsprechend der Wolframbronze, eine Natriummolybdänbronze darzustellen.

Als saures Natriummolybdat diente die durch Zusammenschmelzen von 10 g  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  und 3.2 g  $\text{MoO}_3$  erhaltene Verbindung, welche eine dem sauren Natriumwolframat  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$  analoge Zusammensetzung  $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} = 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3$  zeigte.

Das saure Natriummolybdat wurde mit dem Gebläse in einem Platintiegel geschmolzen und der Einwirkung des elektrischen Stromes in feurig-flüssigem Zustande unterworfen. Als Stromquelle dienten drei hinter einander geschaltete Accumulatoren; die am Platintiegel gemessene Stromstärke betrug 8.5 Ampère bei 4.9 Volt, mithin  $w = 0.6$  Ohm.

Die Bronze scheidet sich schnell in hübschen Krystallen, die mit siedendem Wasser und verdünnter Salzsäure gereinigt wurden, an der Kathode ab. Unter Wasser erscheint die Bronze als indigblaue metallglänzende Nadeln, die beim Trocknen etwas vom Metallglanz einbüßten und eine dunkelblaue Farbe annahmen. Die mikroskopische Unter-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 245, 146.

<sup>2)</sup> Auch z. B. Piperidin, Nicotin, Hexahydronicotin, Octohydronicotin,  $\alpha$ - $\alpha$ -Dipyridyl,  $\alpha$ - $\beta$ -Dipyridyl,  $\alpha$ - $\alpha$ -Dipiperidyl,  $\alpha$ - $\beta$ -Dipiperidyl (reine Proben der letzteren sechs Präparate verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Fritz Blau) u. a. sind unter diesen Bedingungen im Sinne der v. Baeyer'schen Reaction permanganatbeständig.

suchung zeigte, dass die Krystalle aus quadratischen Säulen bestanden. In Salpetersäure und Königswasser, sowie in Alkalien ist die Bronze löslich, unlöslich dagegen in Salz- und Schwefelsäure.

Die Analyse ergab 6.0 pCt. Na und 62.7 pCt. Mo, welche Zusammensetzung bei Zurechnung von 2.08 pCt. O zu der Formel  $\text{Na}_2\text{Mo}_6\text{O}_{15}$  führen würde.

Die Versuche zur Darstellung weiterer Molybdänbronzen werden fortgesetzt.

458. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber die Einwirkung von Alkalien auf *p*-Nitrotoluolsulfosäure.

(Eingeg. am 14. August.)

Vor zwei Jahren (diese Berichte 26, 2291) theilten wir mit, dass bei der Einwirkung von Natronlauge auf *p*-Nitrotoluol verschiedene Producte entstehen, von welchen wir drei, nämlich *p*-Dinitrodibenzyl, *p*-Dinitrostilben und das sog. *p*-Dinitrosostilben krystallisirt erhielten. Die Constitution des Letzteren liessen wir noch unentschieden. Gleichzeitig erwähnten wir, dass bei der Einwirkung von Natronlauge von bestimmter Concentration aus *p*-Nitrotoluolsulfosäure eine dem *p*-Nitrosostilben analoge Substanz, also *p*-Nitrosostilbendisulfosäure, entstehe. Wir führten diesen gelben Farbstoff durch Oxydation mit chromsaurem Kali in Dinitrostilbendisulfosäure, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in *p*-Diamidostilbendisulfosäure über.

Gegen den letzten Theil unserer Abhandlung richtet nun Hr. F. Bender (diese Berichte 28, 422) einige Bemerkungen, welche wir nicht unerwidert lassen können.

Zunächst wird uns vorgeworfen, dass wir behauptet hätten, es entstehe aus *p*-Nitrotoluolsulfosäure unter den gegebenen Bedingungen nur eine Substanz, obschon in unserer von B. citirten Abhandlung davon kein Wort steht und unsere Ausführung sich nur auf das schwer lösliche Product der Reaction bezieht<sup>1)</sup>. Hr. B. hat nämlich in der Mutterlauge unserer Substanz noch die nicht färbende Dinitrodibenzyl-disulfosäure aufgefunden. Wahrscheinlich wird man hierbei nach einigem Suchen auch die Dinitrostilbendisulfosäure auffinden, da die Reductionsprocesses der *p*-Nitrotoluolsulfosäure unter analogen Bedingungen von uns angestellt sind, wie die des *p*-Nitrotoluols. Das wichtigste Resultat unserer Untersuchung war eben die Feststellung des färbenden Principes bei dieser Reduction. Wir haben dasselbe als *p*-Nitrosostilbendisulfosäure erkannt.

<sup>1)</sup> Die Bemerkungen F. Bender's richten sich hier offenbar gegen eine Patentanmeldung von Kalle & Co., welche allerdings zu diesem Missverständniss Veranlassung geben kann (vgl. diese Berichte 27, Ref. 402).

Hr. B. ist dagegen der Meinung, diese Substanz sei *p*-Azoxy-*stil*bendisulfosäure. Diese Behauptung wird zwar nicht durch Analysen gestützt, sondern soll sich ergeben aus der von uns empfohlenen Titration mit Eisenoxydul. Es wird eine genaue Beschreibung der Resultate der Titration in einer Tabelle wiedergegeben, wonach 4.26 g Substanz durch  $4\frac{1}{3}$  Atome Wasserstoff vollkommen reducirt seien (während nach unserer Anschauung 4.42 g Substanz 6 Atome Wasserstoff erfordern).

Da wir die Titration der Nitrosostilbendisulfosäure sowohl selbst ausgeführt hatten als auch von Anderen hatten controlliren lassen, ehe wir unsere Abhandlung dem Druck übergaben, musste uns die Bender'sche Behauptung sehr auffällig erscheinen. Nachdem B. sein Material genau wie wir durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt hat, müssen wir die Ursache der Differenzen darin suchen, dass er den Körper wahrscheinlich nicht bis zur Gewichtconstanz getrocknet hat. Das aus verdünntem Alkohol krystallisirte Product enthält nämlich, selbst wenn man es im Exsiccator über Schwefelsäure 2—3 Tage stehen lässt, noch 8—13 pCt. Krystallwasser. Wir haben unser Material stets im Toluolbade sorgfältig bis zur Gewichtconstanz getrocknet und beim Abwägen die für hygroskopische Substanzen nothwendigen Vorsichtsmassregeln angewandt. Unter Befolgung dieser Umstände wird aber Jeder zu dem Resultat gelangen müssen, dass ein Molekül der Substanz genau 6 Atome Wasserstoff zur Umwandlung in das farblose Hydrazoderivat gebraucht, dass die Titration also nicht für eine Azoxyssäure stimmt, sondern dass der Körper ein O-Atom mehr enthält, wie wir es früher behauptet hatten.

Zum Beweise führen wir die Titrations an, welche, um die Resultate vergleichbar zu machen, genau nach der von Bender (diese Berichte 28, 424) angegebenen Methode angestellt wurden. Die Versuche hat auf unsere Veranlassung Hr. Dr. R. Albert ausgeführt. Das Resultat war folgendes:

2.21 g angewandte Substanz wurden in 250 g  $H_2O$  und 10 ccm  $NaOH$  von 30 pCt. gelöst. Die Eisenritriollösung enthielt in 150 g genau 14 g  $FeSO_4 + 7aq$ , so dass 15 ccm der Lösung 1 Aeq. H entsprachen.

Ursprüngliche Substanz	Farbe der Lösung	Lösung in conc. Schwefelsäure	Eisenniederschlag
—	rothgelb	kirschroth	—
+ 1 H	röther	violet	braun
+ 2 H	etwas dunkler	blauviolet	»
+ 3 H	dunkelroth	blau	»
+ 4 H	wenig heller	grünlich blau	»
+ 5 H	noch etwas heller	hellblau	dunkelbraun
+ 6 H	fast farblos	schwach violet	»
+ $6\frac{1}{3}$ H	farblos	—	—

4.42 g Substanz wurden mit Eisenvitriollösung titirt, welche in 300 cem genau 28 g Vitriol enthielt, so dass 80 cem 1 Aeq. H entsprechen.

Ursprüngliche Substanz	Farbe der Lösung	Farbe in conc. Schwefelsäure	Eisenniederschlag
+ 120 cem = 4 H 10 Min. gekocht	hellroth	blau	braun
+ 130 cem	gleich	»	»
+ 140 »	heller	violetblau	»
+ 150 » = 5 H	etwas heller	violet	dunkelbraun
+ 170 » = 5 $\frac{1}{2}$ H	fast farblos	röthlich violet	»
+ 180 » = 6 H	farblos	schwach röthlich	»

Wir bleiben demnach dabei, dass unsere Substanz genau 6 Wasserstoffatome zur Ueberführung in das farblose Hydrazoderivat bedarf, dass sie also keine Azoxystilbendisulfosäure ist.

Noch ein anderer Punkt muss die Auffassung Bender's als sehr zweifelhaft erscheinen lassen. Es ist dies die Oxydation der *p*-Nitrostilbendisulfosäure mit Chromsäure. Wie wir fanden, bildet sich dabei glatt *p*-Dinitrostilbendisulfosäure, was Bender bestätigt. Wenn man nun auch weiss, dass Anilin sich zu Nitrobenzol oxydiren lässt, so ist doch eine Umwandlung von Azoxybenzol in 2 Mol. Nitrobenzol noch nicht gelungen. Wir haben uns selbst davon überzeugt, dass man Azoxybenzol sowohl mit Eisessig und Chromsäure<sup>1)</sup> als mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure stundenlang kochen kann, ohne dass es möglich wäre, auch nur eine Spur Nitrobenzol nachzuweisen. Nach Bender müsste aber die Azoxygruppe der Stilbensulfosäure glatt in 2 Nitrogruppen übergehen.

#### 459. Otto Fischer und Eduard Hepp:

##### Ueber die Beziehungen der Induline zu den Safraninen.

(Eingegangen am 14. August.)

Erfreulicher Weise werden unsere Bemühungen, die Constitution der Safranine und Induline aufzuklären, in neuerer Zeit<sup>2)</sup> durch Arbeiten von Fachgenossen unterstützt und möchten wir deshalb heute auch unseren jetzigen Standpunkt in der Frage klarlegen.

Es ist nachgewiesen, dass die Mauveine, Indazine, Rosinduline, Naphtylroth und -blau sowie die Magdalarothfarbstoffe alle derselben

<sup>1)</sup> Azoxybenzol wird hierbei in einen festen, mit Wasserdampf flüchtigen Körper übergeführt, der noch näher untersucht wird.

<sup>2)</sup> G. F. Jaubert, diese Berichte 28, 270; 508 und 528; 1578; R. Nietzki, diese Berichte 28, 1354; F. Kehrman, Chem.-Ztg. 19, 1229; diese Berichte 28, 1809.

Klasse von Farbstoffen angehören. Da die Mauveine phenylierte Safranine sind, so wird die Zugehörigkeit des Phenosafranins und seiner Abkömmlinge zu dieser Gruppe ebenfalls anzunehmen sein, dies wird des Weiteren dadurch bestätigt, dass das alkalische Spaltungsproduct des Phenosafranins, nämlich das von Nietzki und Otto entdeckte Safranol, als Oxyposafranin zu betrachten ist, wie dies sowohl von uns als auch von Jaubert dargethan worden ist. Wir führten diesen Beweis durch die Bildung eines Monomethyl- resp. -äthyläthers<sup>1)</sup>, während Jaubert, analog unserer Mauvindsynthese<sup>2)</sup>, aus *p*-Nitrosophenol und Diphenyl-*m*-phenyldiamin, Safranin aus *p*-Nitrosophenol und *m*-Oxydiphenylamin darstellte. Da das Safranin nur eine Hydroxylgruppe enthält, muss man annehmen, dass auch die Phenosafraninbase, wenigstens bei 100°, wasserfrei ist, dass also dieses Safranin dieselbe Constitution besitzt wie die Mauveine, Indazine und Rosinduline. Auch die Salzbildung muss bei allen diesen Farbstoffen in ähnlicher Weise erfolgen. A. W. v. Hofmann und Geiger, Witt und Nietzki haben bekanntlich die Safraninsalze als Ammoniumsalze erklärt. Man kann sich dieser Annahme anschliessen, muss jedoch dabei berücksichtigen, dass bei den Ammoniumverbindungen ringförmiger Stickstoffverbindungen besondere Eigenthümlichkeiten obwalten, wie dies z. B. für die am Stickstoff methylierten Chinolinbasen durch die Versuche von Roser, Decker und Andern constatirt worden ist. Echte Ammoniumsalze sind die Safranine schon deshalb nicht, weil die Basen aus den Salzlösungen durch kohlenstoffsaures Alkali ausfallen und mit Aether, Methylal u. s. w. extrahirbar sind. Die gegentheiligen Angaben von A. W. v. Hofmann und Geiger (diese Berichte 5, 529) sind demnach zu corrigiren.

Durch Entamidirung des Phenosafranins entsteht nun das Aposafranin, welches in seinen Salzen ebenfalls den Indazinen, Rosindulinen u. s. w. durchaus analog ist und daher als das einfachste, dem Rosindulin  $C_{22}H_{15}N_3$  entsprechende *meso*-Phenylderivat der Reihe zu betrachten ist. Wenn wir diese Schlussfolgerung in unserer letzten Abhandlung (Ann. d. Chem. 286) noch nicht gezogen haben, so geschah dieses, weil eben noch einige Bedenken vorlagen. Zunächst die viel grössere Basicität der Aposafraninbase gegenüber der Rosindulinbase, dann der Wassergehalt der Base, endlich drittens gab es bis dahin keine vollständig befriedigende Erklärung für die so leicht stattfindende Umwandlung vom Aposafranin in das Anfangsglied der

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 211. Das von uns beschriebene Amidobenzolindon (S. 211) ist aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem sogen. Safraninon von Jaubert (diese Berichte 28, 274) identisch.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1195; Ann. d. Chem. 286, 208.

Reihe der Benzolinduline (Induline der Amidoazobenzolschmelze). Hr. Jaubert hat nun einige dieser Bedenken zerstreut und durch Auffindung des Safranons (richtiger Aposafraon) eine wichtige Stütze für die Analogie des Aposafranins mit den Indazinen u. s. w. geliefert. Was den ersten Punkt der obigen Bedenken betrifft, so haben wir die Frage nach der Zusammensetzung der Aposafraonbase zu entscheiden gesucht. Wie wir (Ann. d. Chem. 286, 188) mittheilten, gab die aus Methylal umkrystallisirte Base (im Vacuum getrocknet):

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}N_2O$  Procente: C 74.7, H 5.2.  
 » »  $C_{18}H_{13}N_2$  » » 79.3, » 4.8.  
 Gef. » » 73.17<sup>1)</sup>, » 5.2.

Da die Base rasch Kohlensäure anzieht, so ist es möglich, dass die Differenz durch diesen Umstand zu erklären ist. Jedenfalls aber enthält die Substanz weniger wie ein halbes Molekül Wasser und ist daher wohl als wasserfrei zu betrachten. Dies wird weiter bestätigt durch die Zusammensetzung ihrer Benzoylverbindung.

Benzoylaposafraonin. Salzsaures Aposafraonin wurde in Wasser gelöst, dann etwas mehr als 1 Mol. Benzoylchlorid zugefügt, unter Luftabschluss nach und nach verdünnte Natronlauge zugesetzt und das Gemisch kalt gut durchgeschüttelt. Die Benzoylverbindung scheidet sich als violette Masse ab, welche man rasch mit Methylal extrahirt. Die mit Aetzkali getrocknete Lösung wird abdestillirt und der Rückstand mehrmals aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält so schöne dunkelviolette Blättchen, die beim Kochen mit Mineralsäuren wieder in Benzoesäure und Aposafraoninsalze zerfallen. Die Base hat also bei diesem Process keine Umlagerung erlitten.

Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{17}N_3O + C_6H_6$ .  
 Procente: C 82.10, H 5.07.  
 Gef. » » 82.01, » 5.11.

Die Verbindung enthält demnach Krystallbenzol. Nach dem Trocknen bei 110° erhielten wir:

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{17}NO_3$ .  
 Procente: C 80.00, H 4.53, N 11.20.  
 Gef. » » 79.33, » 5.00, » 10.40, 10.35.

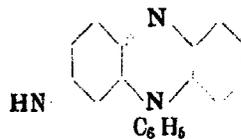
Das Benzoylaposafraonin ist noch stark basisch und bildet gelbe Salze.

Was nun die Constitution dieser ganzen Gruppe anbetrifft, so kann man darüber folgende Annahme machen: entweder sind alle diese Substanzen Parachinonderivate des Phenazinringes — hierfür spricht die Bildung vieler dieser Substanzen aus *p*-Nitrosobasen, *p*-Ni-

<sup>1)</sup> Es ist dort loc. cit. die Wasserstoffzahl irrtümlich zu 9.2 pCt. angegeben.

trosphenol u. s. w. — oder man kann annehmen, dass die Safraninbasen tautomere Körper sind, welche bald wie Ortho-, bald wie Parachinonderivate reagiren<sup>1)</sup> — hierfür spricht die Salzbildung, sowie die Thatsache, dass manche der Basen Hydrate bilden.

Somit muss dem Aposafranin die Formel



zukommen, die wir früher für das einfachste Benzolindulin angenommen hatten, und die bisherigen Ansichten über die Constitution der Benzolinduline sind nicht mehr befriedigend. Diese Farbstoffe unterscheiden sich bekanntlich von den Safraninen, Rosindulinen u. s. w. nicht nur durch geringere Basicität und geringere Lebhaftigkeit der Nuancen, sondern vor Allem durch die Eigenthümlichkeit, dass Base und Salze — wie bei den Amidophenazinen (Eurhodinen) — verschiedenfarbig sind, während bei den Safraninen die Lösungen von Base und Farbsalzen meist genau dieselbe Farbe besitzen.

Ueber die Beziehungen der Induline zu den Safraninen hat das Studium des Aposafranons die gewünschte Aufklärung gebracht. Es war a priori anzunehmen, dass dieser Körper sich zum Benzolindon ebenso verhalten würde wie das Aposafranin zum einfachsten Benzolindulin und demnach musste man erwarten, beim Erhitzen von Aposafranon mit Anilin und salzsaurem Anilin Benzolindon zu erhalten. Dies ist in der That der Fall.

Zur Darstellung des Aposafranons erhitzten wir eine wässrige Aposafraninlösung unter Druck auf 180°, kochten den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aus und füllten die Lösung mit essigsaurem Natron<sup>2)</sup>.

Wird nun das Aposafranon mit der gleichen Menge salzsaurem Anilin und der 2—3fachen Menge Anilin auf dem Wasserbad digerirt, so geht die schöne rothe Farbe der Lösung allmählich in Orange über. Verändert sich die Farbe nicht mehr, so wird das Anilin entfernt

<sup>1)</sup> Hr. Kehrman glaubt nach neueren Versuchen (Chem.-Ztg. 19, 1229), dass z. B. Rosindulinbasen unter 100° Orthochinonkörper, über 100° Parachinonderivate seien. Beide Formen geben aber identische Salze.

<sup>2)</sup> Auch beim Erhitzen von Aposafranin mit verdünnten Alkalien unter Druck konnten wir neben etwas blauem Farbstoff nur Aposafranon erhalten; beim Kochen von Aposafranin mit verdünnter Natronlauge im offenen Gefäss wird dagegen der Körper ausserordentlich langsam verändert und sind uns deshalb die Angaben des Hrn. Kehrman (diese Berichte 28, 1716), der auf diesem Weg Benzolindon in reichlicher Menge gewinnen will, nicht recht verständlich.

und der Rückstand nach dem Auskochen mit Alkohol aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen ziegelrothen Nadeln schmolzen bei  $256^{\circ}$  und erwiesen sich als identisch mit dem früher als Benzolindon<sup>1)</sup> beschriebenen Körper. Charakteristisch für denselben ist die schmutzig-grüne Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure, die nicht wie diejenige des Aposafrafrons dichroitisch ist (roth mit grün). Die nunmehr leicht zugängliche Verbindung wurde nochmals analysirt. Während Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung mit den früheren Resultaten stimmten, gab die Stickstoff-Bestimmung ein anderes Resultat.

Analyse: Ber. für Benzolindon  $C_{18}H_{12}N_2O$ : Proc. C 79.4, H 4.4, N 10.3.  
 » » Anilidoaposafranon  $C_{24}H_{17}N_2O$ : » » 79.3, » 4.7, » 11.6.  
 Gef. früher (Ann. d. Chem. 266, 254): » » 78.9, » 5.0, » 10.2.  
 » jetzt » » 79.1, » 4.6, » 11.7.

Die Substanz ist demnach als Anilidoaposafranon zu betrachten. Die Anilidogruppe lässt sich durch kurzes Kochen mit 75 procentiger Schwefelsäure leicht wieder abspalten und es wird so der als Benzolindonhydrat beschriebene Körper erhalten, der nunmehr als Oxyaposafranon bezeichnet werden muss.

Derselbe Körper entsteht direct aus dem Aposafrafranon beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Das Kochen muss so lange fortgesetzt werden bis die Farbe der Lösung gelb geworden ist und auf Zusatz von Wasser der grösste Theil der Substanz in Lösung bleibt. Das mittels Essigsäure aus der Lösung abgeschiedene Product krystallisirt aus Benzolalkohol in goldbronceglänzenden Nadeln, die beim Erhitzen gegen  $230^{\circ}$  erweichen, dann einen braunen Dampf ausstossen und gegen  $280^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen (s. Ann. d. Chem. 266, 252).

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{14}N_2O_2$ .  
 Procente: C 74.5, H 4.8.  
 Gef. » » 74.53, » 4.8.

Diese Bildung von Oxyaposafranon aus Aposafrafranon ist offenbar durch die Chinonnatur des Körpers bedingt und mit der unter ähnlichen Verhältnissen stattfindenden Umwandlung von Juglon in Oxyjuglon<sup>2)</sup> oder von Thymochinon in Oxythymochinon<sup>3)</sup> zu vergleichen.

Das Anilidoaposafranon lässt sich aber auch in Aposafrafranon zurückführen. Löst man den Körper kochend in 60 procentiger Essigsäure und fügt Zinkstaub zu, so wird die rothgelbe Lösung alsbald schön grün; — in diesem Zustand ist nur Küpe gebildet. Wird dagegen längere Zeit mit Zinkstaub gekocht, so tritt vollatändige Reduction

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 266, 254.

<sup>2)</sup> F. Mylius, diese Berichte 18, 469.

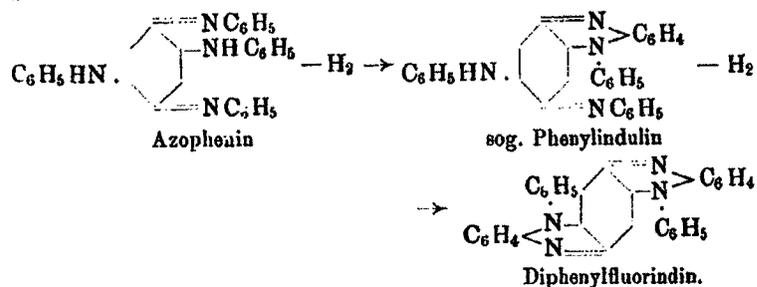
<sup>3)</sup> M. Kowalski, diese Berichte 25, 1658.

ein, die Lösung wird gelb und durch Kochen mit Bleisuperoxyd nach dem Abgiessen vom Zinkstaub wird eine schöne rothe Lösung erhalten, die Aposafranin enthält. Letzteres wurde durch Ausschütteln mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol in grünschimmernden Nadeln gewonnen, die mit concentrirter Schwefelsäure den charakteristischen Dichroismus zeigen.

In ähnlicher Weise lässt sich das aus dem Aposafranin erhaltene einfachste Indulin, das Kehrman richtig als Anilidoaposafranin auffasst<sup>1)</sup>, in Aposafranin zurückverwandeln. Die Erscheinungen bei der Reduction sind die gleichen.

Nachdem nunmehr die Constitution des einfachsten Indulins und des entsprechenden Indons bestimmt festgestellt ist, kann auch über die Natur der anderen Induline der Amidoazobenzolschmelze kein Zweifel mehr bestehen.

Vom Benzolindon leitet sich das sog. Phenylindulin durch Ersatz von einem Sauerstoffatom durch eine Anilgruppe ab; somit muss demselben die Formel  $C_{30}H_{22}N_4$  statt der früher angenommenen  $C_{24}H_{17}N_3$  zukommen. Die Bildung des Körpers durch Erhitzen von Azophenin mit Salzsäure ist also durch blosse Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen zu erklären. Ferner wird nun aber auch die Ueberführbarkeit von Phenylindulin in Diphenylfluorindin leicht begreiflich. Folgende Formelbilder veranschaulichen den Vorgang:



Die früher ausgeführten Elementaranalysen stimmen ebenfalls für die neue Formel.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{17}N_3$ :	Procente: C	82.9,	H	4.9,	N	12.2.
» » $C_{30}H_{22}N_4$ :	» »	82.2,	»	5.0,	»	12.8.
Gef. (Ann. d. Chem. 262, 258):	» »	82.6,	»	5.3,	»	12.6.
» ( » » » 286, 194):	» »	—	»	—	»	12.4.

<sup>1)</sup> Ebenso wie Anilin wirkt auch *p*-Toluidin substituierend auf das Aposafranin ein und wurden wir durch das Studium des Reactionsproductes zuerst auf die Unhaltbarkeit unserer früheren Hypothese aufmerksam gemacht. Doch brauchen wir auf den Körper nicht näher einzugehen, da Kehrman denselben inzwischen auch dargestellt und beschrieben hat (diese Berichte 28, 1716).

Da zudem das Phenylindulin auch aus Amidophenylindulin durch Entamidiren gewonnen wurde, so kommt letzterem nunmehr die Formel  $C_{20}H_{23}N_3$  zu, welche mit der Bildung des Körpers aus Azophenin, salzsaurem *p*-Phenylendiamin und Anilin<sup>1)</sup>, in erfreulicher Uebereinstimmung steht. Das in saurer Lösung erhaltene Spaltungsproduct<sup>2)</sup> wäre demnach als Amidooxyaposafranon zu bezeichnen, während die in alkalischer Lösung vorgenommene Spaltung noch genauer studirt werden muss. Von dem neuen Gesichtspunkte ausgehend, werden wir unsere früheren Angaben revidiren; doch kann jetzt schon als feststehend angenommen werden, dass die Induline ganz allgemein als Anilidosafraanine betrachtet werden müssen und dadurch wird erst die so oft auftretende gleichzeitige Bildung der beiden Farbstoffgruppen leicht verständlich. In der Rosindulinreihe sind die vom Trianilidonaphtalin sich ableitenden Farbstoffe wahre Safranine, während die Abkömmlinge des Tetranilidonaphtalins als Induline bezeichnet werden müssen. Ein wahres Indulin ist auch der blaue Farbstoff<sup>3)</sup>, den wir durch längeres Kochen von Phenylrosindulin mit Anilin und salzsaurem Anilin darstellten.

Herrn Dr. R. Albert sind wir für seine Unterstützung bei diesen Versuchen zu vielem Dank verpflichtet.

Erlangen und Höchst a. Main.

#### 460. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Zwölftes<sup>4)</sup> vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Adolf Baeyer und Fritz Blau:

Ueber Derivate des  $\Delta^{4,8}$ -Terpenols.

Das  $\Delta^{4,8}$ -Terpenol gehört zu den wenigen Gliedern der Terpenreihe, deren Constitution in diesem Augenblick als vollständig festgestellt betrachtet werden kann. Das Interesse, welches demselben aus diesem Grunde zukommt, dürfte noch vermehrt werden durch die im Folgenden beschriebene Reduction eines wahren Nitrosoderivates zu einer Hydroxylaminverbindung, welche in ähnlicher Weise zu verlaufen scheint, wie die von Bamberger und Wohl beobachtete Reduction des Nitrobenzols zu Phenylhydroxylamin.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 195.      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 266, 256.

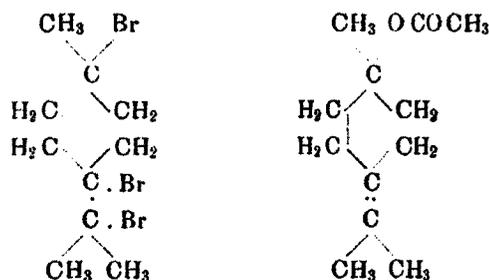
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 272, 319.

<sup>4)</sup> Die elf ersten Mittheilungen: Diese Berichte 26, 820, 2267, 2558, 2861; 27, 436, 810, 1915, 3486; 28, 639, 652, 1586.

In der V. Mittheilung ist angegeben worden, dass sich beim Auflösen des blauen Nitroschlorids des  $\Delta^{4,8}$ -Terpenolacetats in Eisessig-Bromwasserstoff zunächst eine braune Färbung der Flüssigkeit und dann nach kurzer Zeit eine Ausscheidung von farblosen Krystallen einstellt, die sich mit Leichtigkeit in Wasser lösen. Die Untersuchung dieser Krystalle hat ergeben, dass sie aller Wahrscheinlichkeit nach das bromwasserstoffsäure Salz einer  $\beta$ -Hydroxylaminverbindung sind, welche durch Reduction der Nitrosogruppe durch Bromwasserstoff entsteht. Da gleichzeitig eine Vertretung der Acetatgruppe durch Brom erfolgt, so besitzt der Körper die complicirte Zusammensetzung eines bromwasserstoffsäuren Chlor-Brom-Hydroxylamininterpens. Um den Schwierigkeiten, welche die analytische Untersuchung eines gleichzeitig Chlor und Brom enthaltenden Körpers darbietet, aus dem Wege zu gehen, wurde bei der Wiederaufnahme der Untersuchung das dem Nitroschlorid entsprechende Nitrosobromid angewendet und ferner zum Nachweis, dass die Acetatgruppe durch Brom ersetzt wird, zunächst das dem Acetat des Terpenols entsprechende Bromid das 1-Brom- $\Delta^{4,8}$ -Terpen dargestellt. Es gelang so, die Einwirkung des Bromwasserstoffs auf das Nitrosobromid des Acetats in zwei gesonderte Reactionen zu zerlegen.

#### 1 - Brom - $\Delta^{4,8}$ - Terpen.

Das Wallach'sche Tribromid, welches durch Behandlung des Dipentendihydrobromids mit Brom erhalten wird, liefert bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub nach der V. Mittheilung das Acetat des  $\Delta^{4,8}$ -Terpenols.



Um das 1-Brom- $\Delta^{4,8}$ -Terpen zu erhalten handelt es sich darum den Ersatz des in 1. befindlichen Bromatoms durch die Acetatgruppe zu verhindern. Zu diesem Zwecke wurde die Einwirkung des Zinkstaubs anstatt in Eisessig in alkoholisch ätherischer Lösung vorgenommen. Auf diesem Wege wurde das Ziel erreicht wenn auch mit Mühe, da bei überschüssigem Zinkstaub unter Bromwasserstoffabspaltung Terpinolen gebildet wird, während bei zu vorsichtigem Zusatz Tribromid unzersetzt bleibt, welches wegen seiner Löslichkeit in dem

entstandenen Monobromterpen nachher nur unvollständig entfernt werden kann. Die beste Ausbeute wurde auf folgendem Wege erhalten:

20 g fein gepulvertes Tribromid werden mit 100 cem trockenem Aether und 20 cem Alkohol versetzt, hierauf wird die zwei Bromatomen äquivalente Menge eines möglichst oxydfreien Zinkstaubes von bekanntem Gehalt zugefügt, und nun unter fortwährendem Umschütteln und starker Abkühlung ein Strom von Bromwasserstoffgas auf die Oberfläche geleitet bis alles Zink verbraucht ist. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat beim Verdunsten im Vacuum eine Krystallmasse, die durch vorsichtiges Behandeln mit Methylalkohol auf einem Thonteller bei möglichst niedriger Temperatur vom anhaftenden Oel befreit werden kann.

Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol kann das Monobromterpen von dem grössten Theil des beigemengten schwer löslichen Tribromids getrennt werden, und wird so in Form von derben, anscheinend rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 34—35° erhalten. In Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

Bei längerem Aufbewahren wird es flüssig. Die Analyse ergab einen etwas zu hohen Bromgehalt, wohl wegen der Beimengung von etwas Tribromid.

Für die Formel  $C_{10}H_{17}Br$ .

Analyse: Ber. Procente: Br 36.87.  
Gef. » » 38.59.

Versuche, aus dem Bromterpen das  $\Delta^{4,8}$ -Terpen  $C_{10}H_{18}$  darzustellen, führten leider nicht zum Ziel, da es nicht gelang ein krystallisirendes Derivat zu erhalten.

Das Bromterpen addirt Bromwasserstoff und liefert eine mit Oel durchtränkte Krystallmasse. Letztere zeigte den Schmp. 60—62° und bestand aus Dipentendihydrobromid. Brom wirkt sofort auf die ätherische Lösung und regenerirt das Tribromid in reichlicher Ausbeute. Mit Nitrosochlorid und Bromid liefert es blaue Verbindungen.

#### Nitrosobromid des $\Delta^{4,8}$ -Bromterpens.

Behandelt man das Bromterpen in alkoholischer Lösung in der weiter unten genauer beschriebenen Weise mit Natriumnitrit und Bromwasserstoff, so erhält man eine mit Oel durchtränkte blaue Krystallmasse. Letztere schmolz nach dem Waschen mit wenig Alkohol bei 44°. Analysenrein konnte die Substanz wegen des Gehalts an Tribromid nicht erhalten werden. Für den beabsichtigten Zweck war dies indessen ohne Bedeutung, da es nur darauf ankam, nachzuweisen, dass dieser Körper mit Bromwasserstoff dieselbe Substanz liefert wie das entsprechende Acetat. Als dieses constatirt war, wurde zu den

weiteren Versuchen das viel leichter und im Zustande völliger Reinheit darstellbare Nitrosobromid des Acetats verwendet.

#### Nitrosobromid des $\Delta^4,8$ -Terpenolacetats.

2 g Terpenolacetat werden in 20 ccm Alkohol gelöst, und nach Zusatz einer concentrirten wässrigen Lösung von 1.5 g Natriumnitrit in einem Kältegemisch unter Umschütteln tropfenweise mit 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> bis 3 ccm einer wässrigen Bromwasserstoffsäure von 70 pCt. versetzt. Nach dem nicht ganz vollständigen Ausfällen mit Eis scheidet sich die Substanz in blauen Nadeln aus, die von einer geringen Menge anhaftenden Oeles durch vorsichtiges Waschen mit 50 pCt. Alkohol befreit werden können. Das Nitrosobromid gleicht ganz dem Nitrosochlorid und besitzt auch denselben Schmelzpunkt 81–82°, scheint aber weniger haltbar zu sein.

Da in der V. Mittheilung keine Analyse des Nitrosochlorids aufgeführt worden ist, folgt hier eine solche.

Das Nitrosochlorid des Terpenolacetats besitzt die Zusammensetzung:  $C_{19}H_{20}O_3NCl$ .

Analyse: Ber. Procente: C 55.07, H 7.65.

Gef. » » 55.00, » 7.55.

Das Nitrosobromid  $C_{19}H_{20}O_3NBr$  ergab bei der Analyse

Analyse: Ber. Procente: Br 26.14.

Gef. » » 25.74.

#### Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf die blauen Halogennitrosoverbindungen.

Eisessig-Chlorwasserstoff wirkt auch bei längerem Stehen nicht auf die blauen Verbindungen ein. Eisessig-Bromwasserstoff löst dieselben dagegen mit brauner Farbe, während auf Wasserzusatz wieder eine grünlich-blaue Substanz ausgeschieden wird. Lässt man einige Zeit stehen, so scheiden sich die schon erwähnten farblosen Krystalle aus. Dieses Verhalten liess vermuthen, dass die braune Färbung von freiem Brom herrührt, welches nachtheilig auf den Verlauf der Reaction einwirken musste. Um dieses freie Brom zu beseitigen, wurde rother Phosphor hinzugefügt und folgendermaassen verfahren:

Bromterpennitrosobromid wird unter Zusatz von rothem Phosphor mit Eisessigbromwasserstoff verrührt und darauf mit Bromwasserstoff gesättigt, während die Temperatur in einem Kältegemisch möglichst niedrig gehalten wird. Der dicke Krystallbrei wird mit trockenem Aether verdünnt abgesaugt und zur Trennung vom rothen Phosphor in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und schliesslich durch Zusatz von viel trockenem Aether ausgefällt. Die Substanz wird so in Form von dünnen, quadratischen Blättchen erhalten, die bei 182–184° schmelzen und sich leicht in Wasser lösen. Aus dieser Lösung kann die Substanz aber nicht zurückgewonnen werden, da

nach dem Verdunsten ein Syrup zurückbleibt. Beim Aufbewahren verliert die trockne Substanz ihre Wasserlöslichkeit ohne sich äusserlich zu verändern; worauf diese Veränderung beruht, ist nicht aufgeklärt, bei der Analyse wird nur eine Abnahme des Wasserstoffgehaltes beobachtet.

Das Nitrosobromid des Terpenolacetates liefert bei der Behandlung mit Eisessigbromwasserstoff und rothem Phosphor ein identisches Product, woraus, wie schon oben bemerkt worden, hervorgeht, dass die Acetatgruppe durch Brom ersetzt wird. Die Veränderung, welche die Nitrosogruppe erleidet, ist offenbar einer Reduction durch Bromwasserstoff unter Bildung von freiem Brom zuzuschreiben, was durch die ähnliche Wirkung von Jodwasserstoff bestätigt wird, während andererseits die Nichtwirkung des Chlorwasserstoffs dadurch ebenfalls ihre Erklärung findet.

Die Analyse führt zu der Formel  $C_{10}H_{20}NOBr_2$ :

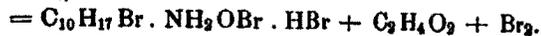
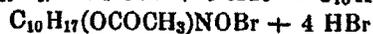
Analyse: Ber. Procente: C 29.27, H 4.88, Br 58.54.

Gef. I. » » 29.21, » 4.65, » 58.47.

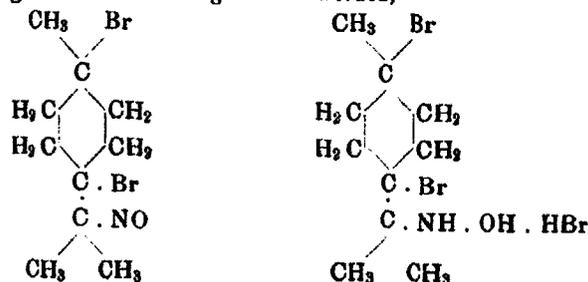
II. » » 28.83, » 4.91, » 58.01.

III. » » 29.36, » 5.05.

Hieraus ergeben sich folgende Gleichungen für die Bildung der Substanz aus dem Bromterpennitrosobromid und dem Terpenolacetatnitrosobromid:



Was die Constitution dieser Verbindung betrifft, so liegt die Annahme nahe, dass durch die Reduction der Nitrosogruppe die Hydroxylamingruppe  $NH \cdot OH$  entstanden ist, deren bromwasserstoffsaures Salz hier vorläge. Damit stimmt das Verhalten der Substanz gegen Silbersalze und Fehling'sche Lösung überein, welche durch dieselbe reducirt werden. Der Zusammenhang der Substanz  $C_{10}H_{20}NOBr$  mit dem Nitrosobromid des Bromterpens würde danach durch folgende Formeln ausgedrückt werden,



wobei unentschieden bleibt, welche von den beiden Plätzen 4) und 5) das Bromatom resp. die Nitrosogruppe einnehmen.

Die Untersuchung der Frage, ob in der Substanz wirklich das bromwasserstoffsäure Salz einer  $\beta$ -Hydroxylaminverbindung vorliegt, erscheint im ersten Augenblick leichter als sie wirklich ist, weil bei der Wegnahme eines Bromwasserstoffes gleich ein zweiter mit abgespalten wird.

Base  $C_{10}H_{18}NOBr$ .

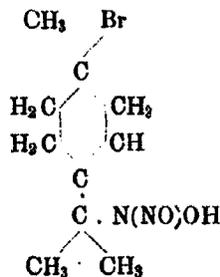
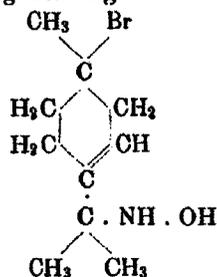
Versetzt man die frisch bereitete wässrige Lösung des Körpers  $C_{10}H_{20}ONBr_2$  vorsichtig mit Kali oder Ammoniak, so scheidet sich nach vorübergehender Grünfärbung ein harziger Niederschlag ab, der durch Behandeln mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Alkohol krystallinisch wird.

Zur Darstellung der Base wurde 1 g des Körpers mit 1 cem Alkohol verrieben und unter tropfenweisem Zusatz von wässrigem Ammoniak umgerührt. Die sofort oder auf Zusatz von wenig Wasser sich ausscheidende Base wird darauf mit möglichst wenig Wasser gewaschen, in der erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, wobei sie sich in undeutlichen Krystallen abscheidet, welche bei  $100-102^\circ$  schmelzen. Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{10}H_{18}NOBr$ .

Analyse: Ber. Procente: C 48.39, H 7.26, N 5.65, Br 32.26.  
Gef. » » 48.32, » 6.92, » 6.01, » 31.95.

Die Base reducirt Silberlösung und Fehling'sche Lösung und wird im Gegensatz zu der ursprünglichen Verbindung in alkoholischer Lösung nicht blau gefärbt.

Aus dem Verhalten der im Folgenden beschriebenen Verbindung  $C_{10}H_{20}ONClBr_2$  geht hervor, dass bei der Bildung der Base dasjenige Halogenatom entfernt wird, welches in Form von Nitrosylchlorid oder -bromid eingetreten ist. Wir sind indessen nicht im Stande, etwas Genaueres über die Constitution derselben mitzuthellen und lassen es dabingestellt, ob das austretende Halogenatom den Wasserstoff aus der Hydroxylamin- oder aus einer Kohlenwasserstoffgruppe entnimmt. Für letzteres spricht der Umstand, dass salpetrige Säure in ähnlicher Weise auf die Base einwirkt, wie auf die bekannten  $\beta$ -Hydroxylamin-derivate. Unter diesem Vorbehalt formuliren wir nur, um den Gedanken einen Anhaltspunkt zu gewähren, die Base und ihre Nitrosoverbindung wie folgt:



### Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Base.

Eine Lösung der Base in ganz verdünnter Schwefelsäure giebt mit Natriumnitritlösung einen krystallinischen Niederschlag von nadelförmigen Aggregaten, die aus sägeförmig aneinandergereihten rhombischen Tafeln bestehen, und den Schmelzpunkt  $138-139^{\circ}$  besitzen. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird der Körper in Tafeln oder Nadeln erhalten. Er ist in Wasser und Aether schwierig, in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Kalte Kalilauge nimmt ihn nicht auf, beim Erwärmen damit tritt Zersetzung unter Gelbfärbung der Flüssigkeit ein. Die Analyse führte zu der Formel  $C_{10}H_{17}BrN_2O_2$ :

Ber. Procente: C 43.32, H 6.14, N 10.10.

Gef. » » 43.68, » 6.04, » 9.73.

Diese charakteristische und leicht erkennbare Verbindung bildet sich in gleicher Weise aus dem

1. Nitrosobromid des Bromterpens,
2. Nitrosobromid des Terpenolacetats,
3. Nitrosochlorid des Terpenolacetats,

wodurch das oben Gesagte eine genügende Bestätigung findet.

### Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Nitrosochlorid des Terpenolacetats.

Bei dieser Reaction bildet sich die schon in der V. Mittheilung flüchtig erwähnte Chlor- und Brom-haltige Substanz  $C_{10}H_{20}NOClBr_2$ . Die Darstellung derselben geschieht in derselben Weise wie bei Anwendung der Nitrosobromide. Sie bildet beim Füllen der alkoholischen Lösung mit Aether atlasglänzende, sehr dünne, fast rechtwinklige Tafeln, welche bei  $179-180^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse führte zu der Formel  $C_{10}H_{20}NOClBr_2$ :

Ber. Procente: C 32.83, H 5.47, AgCl + AgBr 142.1.

Gef. » » 32.65, » 5.04, » 140.3.

Behandelt man die Substanz mit Alkalien, so bildet sich die oben erwähnte Base vom Schmelzpunkte  $102^{\circ}$ , welche mit salpetriger Säure die Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt  $138-139^{\circ}$  liefert. Bei der ersteren Reaction wird daher das Chlor herausgenommen, wodurch sich auch erklärt, dass die Bildung der Base weniger glatt verläuft als bei der Bromverbindung.

### Rückbildung des Nitrosobromids aus der Hydroxylaminverbindung.

Während Bromwasserstoff das Nitrosobromid des Bromterpens zu dem bromwasserstoffsäuren Salz der Hydroxylaminverbindung des Dibromterpens unter Bildung von freiem Brom reducirt, so wandelt umgekehrt freies Brom die Hydroxylaminverbindung wieder in das ursprüngliche Nitrosoderivat um. Versetzt man die alkoholische

Lösung des Salzes vorsichtig mit Brom, so färbt sich die Flüssigkeit tief blau, und es scheidet sich auf Wasserzusatz eine blaue halbweiche Krystallmasse des Nitrosobromids aus. Dies erklärt übrigens auch, weshalb die braune Lösung des Nitrosobromids in Eisessigbromwasserstoff mit Wasser eine grünblaue Fällung giebt, das entstandene freie Brom führt nämlich das Reductionsproduct in die ursprüngliche blaue Nitroverbindung zurück.

Die Bildung der Hydroxylaminverbindung aus dem Nitrosokörper ist daher eine umkehrbare Reaction, und entspricht ganz den Beobachtungen, welche Bamberger und Wohl über das Phenylhydroxylamin gemacht haben.

Nitrobenzol giebt durch Reduction

Phenylhydroxylamin,

Phenylhydroxylamin giebt durch Oxydation Nitrosobenzol.

Trioxyterpan (Terpan-1, 4, 8-triol).

Das  $\Delta^4,8$ -Terpenol liefert bei der Behandlung mit Permanganat nach der Methode von Wagner mit grosser Leichtigkeit ein Trioxyterpan, welches mit dem von Wallach aus dem festen Terpenol von Schimmel gewonnenen isomer ist. Der hohe Schmelzpunkt des Terpenols machte es nothwendig, dasselbe in ätherischer Lösung zu oxydiren.

Eine Lösung von 25 g Terpenol in 200 cem Aether wurde auf Eis gegossen, welches sich in einer ziemlich grossen Flasche befand, und langsam unter Umschütteln und Erneuerung des Eises das Aendert-halbache der erforderlichen Menge einer 4procentigen Permanganatlösung hinzugefügt. Der nach dem Sättigen mit Kohlensäure, Abfiltriren, Eindampfen und Extrahiren mit Alkohol erhaltene Syrup wurde durch entsprechendes Behandeln mit Kalk von den Säuren befreit, die Lösung mit Soda entkalkt, eingedampft und wieder mit Alkohol extrahirt. Nach dem Verjagen des letzteren krystallisirte auf Zusatz von Wasser und Verdunsten eine reichliche Menge des Trioxyterpans aus. Behandelt man die dicke Mutterlauge noch einmal mit Permanganat bis zum Stehenbleiben der Farbe, so kann eine Ausbeute von 70 pCt. erzielt werden.

Das Trioxyterpan krystallisirt leicht aus der wässrigen Lösung in Nadeln mit Endflächen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether schwer löslich sind.

Die Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser und schmelzen bei 95—96°. Im Vacuum verlieren sie bei 50—60° das Wasser und schmelzen dann bei 110—112°. Die Substanz siedet bei 20 mm Druck bei ca. 200° fast ohne Zersetzung.

Die Analyse der wasserhaltigen Krystalle führt zu der Formel  $C_{10}H_{20}O_3 + H_2O$ .

Ber. Procente: C 58.25, H 10.68.

Gef. " " 58.25, " 10.58.

Dass der vorliegende Körper wirklich das 1,4,8-Trioxysterpan ist, geht aus dem Verhalten gegen Bromwasserstoff hervor. Lässt man ihn über Nacht mit Eisessigbromwasserstoff stehen, so scheidet sich eine reichliche Menge von Krystallen aus, die durch den Schmelzpunkt 110—111°, durch die Ueberführung in das  $\Delta^{4,8}$ -Terpenolacetat und das blaue Nitrosochlorid als identisch mit dem Wallach'schen Tribromid erkannt wurden. Eisessigchlorwasserstoff lieferte nur ein Oel, Eisessigjodwasserstoff dagegen Krystalle.

Kocht man das Trioxysterpan mit verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich neben ungesättigten sauerstoffhaltigen Producten ein gegen Permanganat beständiger Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 175°, der wohl unzweifelhaft Cymol ist. Es ist dies ein neuer Beweis dafür, wie weitgehende Umlagerungen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in dieser Körpergruppe veranlasst werden.

#### Dipententetrabromid aus Dipentendihydrobromid.

Bei der Darstellung grösserer Mengen des Wallach'schen Tribromids wurde als Nebenproduct in nicht unbeträchtlicher Quantität ein Bromid vom Schmelzpunkt 127—128° gewonnen, welches die grösste Aehnlichkeit mit dem Dipententetrabromid besass.

Die Brombestimmung zeigte auch, dass ein Tetrabromid vorlag:

Analyse: Ber. Procente: Br 70.18.

Gef. " " 70.31.

Für die Beantwortung der Frage, ob das eine Bromatom im Dipentendihydrobromid in 4 oder in 8 steht, liefert diese Beobachtung indessen kein neues Material, da in beiden Fällen die Bildung des Dipententetrabromids gleich gut zu erklären ist.

#### 461. Wilhelm Traube: Ueber die Constitution der Isosnitramine.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. August.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass die von mir durch Einwirkung von Stickoxyd auf Ketone, Acetessigester u. s. w. dargestellten, als Isosnitramine bezeichneten Verbindungen zu derselben Klasse gehören, wie die von Behrend<sup>2)</sup>, Wohl<sup>3)</sup>, und Bamberger<sup>4)</sup> aus monosub-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1785.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 263, 217.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1435.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 1535.

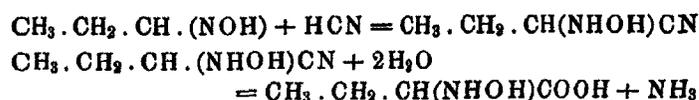
stituirten Hydroxylaminen beim Behandeln mit salpetriger Säure gewonnenen Körper.

Ich war zu dieser Annahme durch die Beobachtung veranlasst worden, dass einige Isonitramine, z. B. der Isonitraminacetessigester, das Diisonitraminbenzylcyanid u. a. m. leicht in Derivate des Hydroxylamins, in Isonitrosoverbindungen, übergingen.

Ich bin nun inzwischen bei der weiteren Untersuchung der erst kürzlich von mir beschriebenen Isonitraminsäuren zu Resultaten gelangt, die die Richtigkeit der oben erwähnten Annahme mit Sicherheit erweisen.

Wie ich bereits in der letzten Mittheilung angedeutet habe<sup>1)</sup>, entsteht beim Kochen der Isonitraminessigsäure,  $\text{HO}_2\text{N}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , mit Salzsäure oder Schwefelsäure ein Körper von stark reducirenden Eigenschaften. Aehnliche Verbindungen bilden sich auch aus den homologen Säuren bei der gleichen Behandlung.

Diese reducirenden Körper liessen sich isoliren und erwiesen sich wiederum als Hydroxylaminderivate. Sie gehören zu den Amidoxylsäuren, welche zuerst von W. v. Miller und J. Plöchl<sup>2)</sup> nach der durch die folgenden Gleichungen ausgedrückten Reaction aus Oximen dargestellt worden sind.



V. Miller und Pöchl haben nach dieser Methode eine grössere Anzahl der Säuren erhalten; die beiden einfachsten Vertreter der Körperklasse, die Amidoxyllessigsäure und -Propionsäure sind von ihnen jedoch nicht dargestellt worden.

Die erste dieser beiden Säuren lässt sich nun aus der Isonitraminessigsäure leicht gewinnen. Die Amidoxylpropionsäure habe ich jedoch ebenso wie v. Miller und Plöchl nur in Lösung erhalten, ohne sie aus dieser in krystallisirtem Zustande abscheiden zu können.

Die aus der Isonitraminvaleriansäure dargestellte Amidoxylsäure erwies sich als identisch mit der von v. Miller und Plöchl aus dem Normalbutyroxim erhaltenen Amidoxylvaleriansäure, so dass die Natur der neuen, aus den Isonitraminen gewonnenen Spaltungsproducte völlig klar gestellt ist.

Neben den Amidoxylsäuren entstehen bei der Spaltung der Isonitramine noch mannigfache andere Producte, meist jedoch in untergeordneter Menge.

Es ist bei der Zersetzung der Isonitramine durch Mineralsäuren stets die Entwicklung salpetriger Säure zu beobachten, so dass man

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1792.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1545.

annehmen kann, die Reaction verlief z. B. bei der Isonitraminessigsäure nach der Gleichung:



Die bei Spaltung frei werdende salpetrige Säure wirkt jedoch wahrscheinlich, bei der bei der Reaction herrschenden hohen Temperatur, wenigstens zum Theil, weiterhin oxydirend auf die anwesenden Körper, zumal die so leicht oxydablen Amidoxylsäuren ein und giebt so Veranlassung zur Bildung der erwähnten Nebenproducte.

Insbesondere ist wohl auch die Entstehung von Isonitrosokörpern bei der Zersetzung von Isonitraminen auf eine Oxydation primär gebildeter Amidoxylverbindungen zurückzuführen.

Ich habe dann weiter versucht, die durch die obige Gleichung ausgedrückte Reaction umzukehren und von den Amidoxylsäuren durch Einwirkung von salpetriger Säure wieder zu Isonitraminsäuren zu gelangen.

Es ist dies auch gelungen; man erhält auf diese Weise ganz glatt aus den Amidoxylsäuren dieselben Isonitraminsäuren zurück, aus welchen jene vorher bei der Spaltung entstanden sind.

Aus diesen Versuchen geht also mit Gewissheit hervor, dass die Isonitramine und die aus Hydroxylaminen durch Einwirkung salpetriger Säure entstehenden Körper in Bezug auf die stickstoffhaltige Gruppe gleich constituirt sind.

Die Einwirkung salpetriger Säure auf monosubstituirte Hydroxylamine kann in verschiedener Weise verlaufen. Sie kann entweder zur Bildung eines ätherartigen Körpers  $\text{R} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{ONO} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$  zur Bildung einer

Nitrosoverbindung  $\text{R} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  oder zu Körpern des Typus  $\text{R} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$

führen.

Die Aetherformel ist durch die Beständigkeit der Isonitramine gegen Alkalien und durch ihren Uebergang in Hydrazin bei der Reduction ausgeschlossen.

Nach der von Behrend<sup>1)</sup> bei dem Benzylhydroxylamin durchgeführten Untersuchung steht auch die Nitrosoformel nicht mit dem Verhalten der Körper im Einklang. Es bleibt also für diese nur noch

die Formel  $\text{R} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  übrig, die auch in der That die Bildungsweisen

und Reactionen aller hierher gehörenden Verbindungen in passender Weise zum Ausdruck bringt. Die sich sonst etwa noch bietende Formel  $\text{R} \cdot \text{N} = \text{NOOH}$  erklärt weniger gut die Entstehung der Körper aus Hydroxylaminderivaten und ihre Bildung bei der Stickoxydreaction.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 263, 220.

Amidoxylessigsäure  $\text{HONHCH}_2\text{COOH}$ .

Zur Darstellung der Amidoxylessigsäure zersetzt man das in Wasser suspendirte Bleisalz der Isonitraminessigsäure mit Schwefelwasserstoff, indem man die Verhältnisse so wählt, dass man eine 5—10 procentige Lösung der freien Isonitraminsäure erhält. Dann giebt man ungefähr den zehnten Theil des Volumens der Flüssigkeit an rauchender Salzsäure hinzu und kocht 15—20 Minuten lang.

Die Flüssigkeit, die jetzt die Fehling'sche Lösung stark reducirt, wird im Vacuum bis zum dicken Syrup scharf eingedampft, dieser Syrup mit wenig Wasser aufgenommen und die Lösung unter Abkühlung vorsichtig mit Ammoniak, jedoch nicht bis zur völligen Neutralisation, versetzt. Die Amidoxylsäure scheidet sich dann alsbald als krystallinischer Niederschlag ab.

Die Säure ist in Wasser ziemlich schwer, leicht in Alkalien und Säuren löslich. Von Alkohol wird sie in Hitze reichlich, in der Kälte wenig gelöst, weshalb man sie am besten aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt. Man erhält sie in glänzenden rhombischen Tafeln, welche bei  $135^\circ$  schmelzen, nachdem sie sich einige Grade vorher schon dunkler gefärbt haben.

Die Verbindung reducirt Fehling'sche Lösung bereits bei gewöhnlicher Temperatur momentan, wodurch sie sich scharf von der von A. Werner und E. Sonnenfeld<sup>1)</sup> dargestellten isomeren nicht reducirenden, als Hydroxylaminessigsäure bezeichneten Säure  $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$  unterscheidet.

Analyse: Ber. für  $\text{HONHCH}_2\text{COOH}$

Procente: C 26.37, H 5.49, N 15.38.

Gef. » C 26.76, H 5.56, N 15.29.

In einer Lösung von Natriumnitrit löst sich die neue Säure beim Schütteln allmählich auf. Säuert man dann die Flüssigkeit nach einiger Zeit mit Essigsäure an und versetzt mit Bleiacetat, so erhält man einen Niederschlag von isonitraminessigsäurem Blei.

Amidoxylvaleriansäure,  $\text{HONHCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COOH}$ .

Die Amidoxylvaleriansäure wurde in derselben Weise wie das Essigsäurederivat aus der entsprechenden Isonitraminsäure dargestellt. Sie schmilzt wie die von v. Miller und Plöchl aus Normalbutyroxim erhaltene Säure bei  $156^\circ$ , fängt jedoch bereits bei  $150^\circ$  an zu sintern. Sie krystallisirt ferner wie die v. Miller'sche Säure in rhombischen Blättchen und zeigt auch dieselben Löslichkeitsverhältnisse und Reactionen wie diese, ist also identisch mit ihr.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_3$ .

Procente: C 45.11, H 8.27, N 10.52.

Gef. » » 45.06, » 8.47, » 10.81.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3350.

Durch Auflösen der Säure in etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitritlösung und Fällen der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit mit Bleiacetat wurde in annähernd theoretischer Ausbeute das Bleisalz der Isonitraminvaleriansäure erhalten.

Dieses wurde vermittelt Ammoniumsulfid in das Ammoniak Salz übergeführt und die Lösung dieses Salzes mit Baryumchlorid versetzt.

In der Kälte fiel nichts aus. Erst beim Erwärmen der Flüssigkeit schied sich in charakteristischer Weise das Barytsalz der Isonitraminvaleriansäure krystallinisch ab.

Die Analyse desselben ergab die bereits früher gefundenen Werthe.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_2O_4Ba$ .

Procente: C 20.20, H 2.69, N 9.43, Ba 46.43.

Gef. » » 20.17, » 3.10, » 9.46, » 46.19.

Amidoxyphenylpropionsäure,  $C_8H_8CH_2CH(NHOH)COOH$ .

Die Isonitraminphenylpropionsäure geht beim Kochen mit Salzsäure ebenfalls in die entsprechende Amidoxyssäure über.

Man braucht in diesem Falle die entstandene Lösung nicht erst im Vacuum abzdampfen, da sich hier die Säure schon aus der verdünnten Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak gut ausfällen lässt.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Verbindung in Prismen vom Schmelzp. 157—158°.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}NO_3$ .

Procente: C 59.67, H 6.07, N 7.73.

Gef. » » 59.89, » 6.11, » 7.97.

Der Körper wird von Säuren und auch Alkalien gelöst. Er reducirt Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei der Einwirkung salpetriger Säure ging er glatt wieder in Isonitraminphenylpropionsäure über. Diese wurde als Bleisalz isolirt und aus diesem die freie Säure und ihr Ammoniumsalz dargestellt.

Eine Vergleichung dieser letzten beiden Substanzen in Bezug auf Schmelzpunkt und Krystallform mit den früher aus Benzylacetessigester und Stickoxyd erhaltenen Präparaten der Verbindung ergab ihre völlige Identität.

Neben der Amidoxyssäure entsteht bei der Spaltung der Isonitraminphenylpropionsäure noch eine zweite gut krystallisirende Substanz, die sich beim Neutralisiren der zuerst erhaltenen Flüssigkeit vor der Amidoxyssäure ausscheidet. Sie unterscheidet sich von dieser durch ihre fast völlige Unlöslichkeit in Alkohol, sowie ferner dadurch, dass sie Fehling'sche Lösung auch beim Erwärmen nicht reducirt.

Sie lässt sich aus Eisessig umkrystallisiren und wird dann in feinen farblosen Nadelchen erhalten, die sich beim Erhitzen explosionsartig unter Ausstossung gelber Dämpfe zersetzen.

Die Analyse ergab auf die Formel  $C_8H_8NO$  stimmende Zahlen. Wahrscheinlich kommt der Verbindung jedoch die verdoppelte Formel zu.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8NO$ .

Procente: C 71.64, H 5.98, N 10.44.

Gef. » » 71.72, 72.14, » 5.72, 5.88, » 10.35.

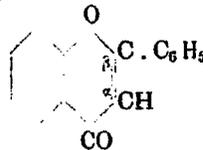
Da die Substanz bisher nur in ziemlich geringer Menge zu erhalten war, wurde von ihrer weiteren Untersuchung zunächst abgesehen.

Es ist möglich, dass die Verbindung aus der Amidoxylphenylpropionsäure durch einen Oxydationsprocess entsteht, indem zugleich die Carboxylgruppe abgespalten wird.

#### 462. St. v. Kostanecki und J. Tambor: Ueber die Constitution des Fisetins.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Vor  $1\frac{1}{2}$  Jahren hat der Eine von uns mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass das Fisetin und das Quercetin sehr nahe mit dem Chrysin verwandt sind, indem alle drei Farbstoffe sich von derselben Muttersubstanz — dem  $\beta$ -Phenyl-Pheno- $\gamma$ -Pyron<sup>2)</sup>

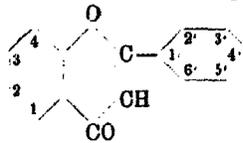


ableiten.

Bei der Discussion dieser Ansicht wurden schon damals diejenigen Spaltungsgleichungen für das Fisetin und für das Quercetin

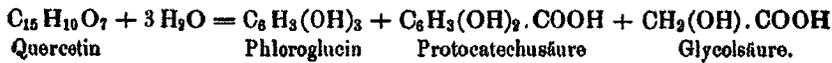
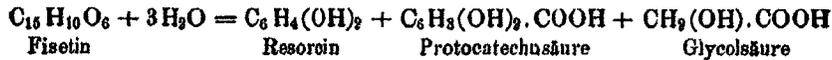
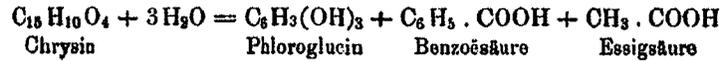
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2901.

<sup>2)</sup> Da es sehr wohl möglich erscheint, dass auch andere gelbe Pflanzenfarbstoffe (z. B. das Galangin, das Kämpferid u. a.) vom  $\beta$ -Phenyl-Pheno- $\gamma$ -Pyron deriviren, so schlagen wir vor, diese leider noch hypothetische Verbindung mit dem bequemen Namen Flavon zu belegen. Bezeichnet man dann die Wasserstoffatome des Flavons nach folgendem Schema:

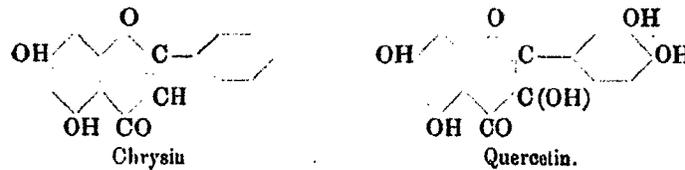


so würde sich für das Chrysin der Name 1.3-Dioxyflavon ergeben.

angegeben, welche der beim Chrysin beobachteten Säurespaltung vollständig entsprechen würden:



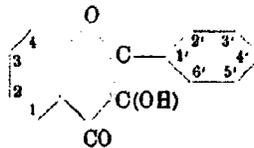
Es ist leicht zu ersehen, dass diese Angaben zu ganz bestimmter Constitutionsformel des Quercetins führten. Das Quercetin liefert bei der Kalischmelze dasselbe Phenol wie das Chrysin; man braucht somit in der Chrysinformel nur statt des Benzoësäure- und Essigsäurerestes den Protocatechusäure-, resp. Glycolsäurerest zu setzen, um zu der Formel des Quercetins zu gelangen:



Auch für das Fisetin liess sich schon damals dieselbe Formel ableiten, für die wir heute weitere Belege erbringen wollen und die bereits in einigen inzwischen veröffentlichten Dissertationen<sup>1)</sup> als Constitutionsformel des Fisetins benutzt wurde.

Das Fisetin unterscheidet sich nämlich vom Quercetin nur dadurch, dass es statt des Phloroglucinkernes den Resorcinkern enthält. Wird die Quercetinformel dementsprechend verändert; so resultiren für das Fisetin theoretisch allerdings zwei Formeln:

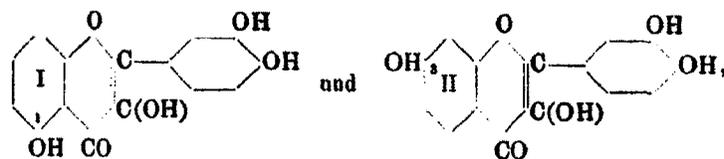
Wir halten es ferner für zweckmässig, das im Pyronkerne hydroxylirte Flavon,



Flavonol zu nennen, um diejenigen Farbstoffe, die den Glycolsäurerest enthalten (Oxyflavonole), von denjenigen mit dem Essigsäurerest (Oxyflavone) bequem unterscheiden zu können. Das Fisetin würde dann 3, 3', 4'-Trioxyflavonol, das Quercetin 1, 3, 3', 4'-Tetraoxyflavonol heissen.

<sup>1)</sup> E. König, Inaug.-Diss. Bern (1894).

H. Bablich, Inaug.-Diss. Bern (1894).



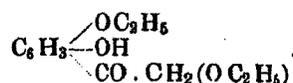
zwischen welchen man aber auf Grund folgender Ueberlegung mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit entscheiden konnte.

Wie Dreher und der Eine von uns gezeigt haben <sup>1)</sup>, ist dasjenige Hydroxyl der Oxyxanthone, welches sich am Benzolkern in Orthostellung zum Carbonyl befindet, unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht methylirbar. Dasselbe Verhalten finden wir auch bei den Farbstoffen der Chrysingruppe; sowohl das Chrysin als auch das Quercetin liefern wegen der Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in der Orthostellung nur partiell methylirte Aether. Würde nun dem Fisetin die Formel I entsprechen, so müsste beim Alkyliren, aller Analogie nach, das Hydroxyl an der Stelle 1 unangegriffen bleiben und ein Trialkylfisetin entstehen. Dem widersprechen aber die übereinstimmenden Angaben von Schmidt <sup>2)</sup> und von Herzig <sup>3)</sup>, wonach Fisetin beim Alkyliren leicht in das vollständig alkylirte Product (in Tetramethyl-, resp. Tetraäthylfisetin) überführbar ist.

Es bleibt also für das Fisetin nur die zweite Formel übrig, die kein Hydroxyl am Benzolkern in der Orthostellung zum Carbonyl enthält und somit das in Rede stehende Verhalten des Fisetins erklärt.

Wie man sieht, besitzt diese Ableitung einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit; sie basirt aber ausschliesslich auf der von Dreher und dem Einen von uns gefundenen Regelmässigkeit, die uns noch zu neu erschien, um sie schon zu einer Beweisführung zu benutzen. Wir zogen deshalb vor, die obige Betrachtung an dieser Stelle nicht eher zu veröffentlichen, als bis die Richtigkeit der Formel II auf einem anderen naheliegenden Wege geprüft worden war.

Wie nämlich Herzig's schöne Untersuchungen des Fisetins gezeigt haben, zerfällt das Tetraäthylfisetin beim Kochen mit alkoholischem Kali in Diäthylprotocatechusäure und Diäthylfisetol,

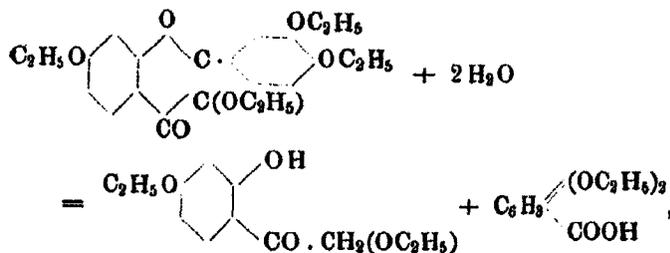


Kommt nun dem Fisetin die zweite Formel zu, so ist der Vorgang folgendermassen zu deuten:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 71.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 1734.

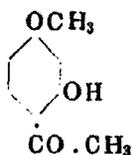
<sup>3)</sup> Monatshefte für Chemie 12, 177.



woraus man ersieht, dass dann das Fisetol die asym. Structur besitzen muss, dass es somit ein in der Seitenkette hydroxyliertes Resacetophenon vorstellt. In der That lässt sich der Zusammenhang des Fisetols mit dem Resacetophenon experimentell leicht feststellen, indem das Monoäthylresacetophenon bei der Oxydation dieselbe Monoäthylresoreylsäure liefert, welche als Endproduct bei der Oxydation des Diäthylfisetols von Herzig isolirt wurde.

#### Aethylierung des Resacetophenons.

Gelegentlich der Synthese des Paeonols zeigte Tahara <sup>1)</sup>, dass beim Methylieren des Resacetophenons, neben dem Dimethyläther, ein Monomethylresacetophenon (Päonol) von der Constitution



entsteht.

Auch hier ist das in der Orthostellung zur Carbonylgruppe befindliche Hydroxyl schwerer methylierbar als das in der Parastellung befindliche; ein isomerer Monomethyläther wurde von Tahara nicht beobachtet. Ganz ebenso verläuft auch, wie Hr. Czopp im hiesigen Laboratorium feststellte, die Aethylierung des Resacetophenons <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2459.

<sup>2)</sup> Bei dieser Gelegenheit sei hier mitgetheilt, dass sich das Benzoresorcin ganz anders als das Resacetophenon beim Methylieren verhält. Hr. Barell hat unter ganz denselben Bedingungen, wie oben beim Resacetophenon angegeben, das Benzoresorcin methyliert und hierbei zwei Producte erhalten, die, obgleich sie die Zusammensetzung des Monomethyl- resp. Dimethyläthers haben, dennoch als ganz anders constituirte Verbindungen anzusehen sind. Das Reactionsproduct liess sich durch verdünnte Natronlauge in einen leicht löslichen und in einen unlöslichen Theil trennen.

Der in Alkali lösliche Theil

(Benzo-Methylresorcin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ )

krystallisirte aus Alkohol in gelben Prismen und aus heissem Wasser, in dem diese Verbindung nur wenig löslich ist, in glänzenden, schwach gelben Blätt-

Er verfuhr hierbei im Wesentlichen nach der Vorschrift von Tahara. Zu dem in Alkohol gelösten Resacetophenon (1 Mol.) wurden 2 Mol. Kalihydrat und etwas mehr als 2 Mol. Aethyljodid (oder Aethylbromid, womit gleichfalls die Reaction ganz gut vor sich geht) zugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction erhitzt.

Nach der Verjagung des Alkohols gab der Rückstand an verdünnte Natronlauge den Resacetophenonmonoäthyläther und das unveränderte Resacetophenon ab, während der Diäthyläther ungelöst blieb und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden konnte.

Der Resacetophenondiäthyläther,  $C_6H_5(O_2C_2H_5)_2(COCH_3)$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in quadratischen Prismen, die bei  $74-75^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}O_3$ .

Procente: C 69.23, H 7.69.

Gef. » » 69.00, » 7.71.

Der aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure ausgefällte Niederschlag wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Der Resacetophenonmonoäthyläther geht hierbei leicht über, während das etwa unveränderte Resacetophenon zurückbleibt.

chen. Der Schmelzpunkt lag bei  $176^\circ$ . Die Analyse stellte fest, dass nur eine Methylgruppe in das Benzoresorcin eingetreten ist.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}O_3$ .

Procente: C 73.68, H 5.26.

Gef. » » 73.28, » 5.35.

Der Körper enthält keine Methoxygruppe, denn er liefert noch eine Diacetyl- und eine Dibenzoylverbindung.

Das Diacetyl-Benzo-Methylresorcin,  $C_6H_5CO.C_6H_2CH_3(OCOCH_3)_2$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, seidenglänzenden Blättchen, die bei  $120^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}O_6$ .

Procente: C 69.23, H 5.12.

Gef. » » 68.88, 69.37, » 5.29, 5.14.

Das Dibenzoyl-Benzo-Methylresorcin,

$C_6H_5CO.C_6H_2(CH_3)(OCOC_6H_5)_2$ ,

bildet kurze, weisse Nadeln vom Schmp.  $149^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{20}O_5$ .

Procente: C 77.06, H 4.58.

Gef. » » 77.01, » 4.74.

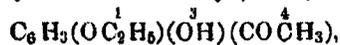
Der in Alkali unlösliche Theil stellt, da er sich auch aus dem Benzo-Methylresorcin durch nochmaliges Methyliren erhalten lässt, einen Benzo-Methylresorcinmethyläther vor.

Benzo-Methylresorcin-Monomethyläther,

$C_6H_5CO.C_6H_2(CH_3)(OCH_3)(OH)$ ,

krystallisirt beim langsamen Erkalten der verdünnten, alkoholischen Lösung

## Der Resacetophenonmonoäthyläther,



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen vom Schmp. 49°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ .

Procente: C 66.66, H 6.66.

Gef. » » 66.61, » 6.64.

## Oxydation des Resacetophenonmonoäthyläthers.

Die Oxydation des Resacetophenonmonoäthyläthers haben wir unter denselben Bedingungen vorgenommen, wie dies Herzig beim Aethylacetol beschrieben hat. Der Resacetophenonmonoäthyläther (1 Th.) wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und zu der Lösung die  $1\frac{1}{2}$ -fache Menge Kaliumpermanganat in verdünnter, wässriger Lösung zugesetzt. Die Oxydation verläuft auch hier schon in der Kälte und ist nach kurzer Zeit beendet. Das Filtrat wird nun angesäuert, mehrmals ausgeäthert, der Aether verjagt und der Rückstand mit Sodalösung ausgezogen. Hierbei geht eine Säure vollständig in Lösung, während der grösste Theil des unangegriffenen Resacetophenonmonoäthyläthers ungelöst zurückbleibt. Um den letzteren Körper

in langen, büschelförmig geordneten Nadeln, die sich beim Berühren oder Schütteln in rhombische Täfelchen umwandeln. Schmp. 125°.

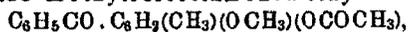
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$ .

Procente: C 74.38, H 5.78.

Gef. » » 74.40, » 5.92.

Der Körper ist auffallender Weise in Alkali unlöslich, trotzdem er noch, wie die Acetylverbindung beweist, eine freie Hydroxylgruppe enthält.

Acetyl-Benzo-Methylresorcinmonomethyläther,



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, rosettenförmig gruppirten Nadeln, deren Schmp. bei 86° liegt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$ .

Procente: C 71.83, H 5.63.

Gef. » » 71.76, » 5.87.

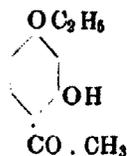
Das Benzoresorcin verhält sich demnach beim Methyliren ähnlich wie die aromatischen Ketone des Phloroglucins (Cotoin, Phloratin) nach den Beobachtungen von Ciamician und Silber (diese Berichte 27, 416 u. 28, 1396), indem auch hier der Wasserstoff des Benzolkernes durch die Methylgruppe ersetzt wird. Der Vorgang ist wohl so zu interpretiren, dass im ersten Stadium der Reaction der Benzoresorcinmonomethyläther entsteht, der sich aber in statu nascendi sofort zum Benzomethylresorcin umlagert. Solche Umlagerungen sind bei Phenolen und Aminen vielfach beobachtet worden. Viele Körper vom Typus  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{A}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{A}$  können in Verbindungen übergeführt werden, die dem Typus  $\text{C}_6\text{H}_4\text{A} \cdot \text{OH}$  resp.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{A} \cdot \text{NH}_2$  entsprechen.

vollig zu entfernen, wurde in die Natriumcarbonatlösung Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet, das Ganze mit Aether ausgeschüttelt und aus der wässrigen Lösung die Säure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und dann aus Benzol erhielten wir schöne, weisse Nadeln, die genau denselben Schmelzpunkt (152—154°) besaßen, den Herzig für die bei der Oxydation des Aethylacetols erhaltene Aethylresorcylsäure angiebt. Die Bildung einer zweiten Säure, der Aethylresorcylglyoxylsäure von Herzig, haben wir nicht beobachtet. Die Oxydation des Resacetophenonmonoäthyläthers verläuft sehr schlecht, wir erhielten von der bei 152—154° schmelzenden Säure nur sehr wenig.

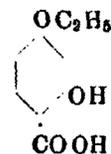
Glücklicherweise konnten wir von der näheren Untersuchung dieser Säure absehen, da wir sie durch directen Vergleich mit der Aethyl- $\beta$ -Resorcylsäure identificiren konnten.

#### Aethyl- $\beta$ -Resorcylsäure.

Der Resacetophenonmonoäthyläther



kann bei der Oxydation nur die Aethylresorcylsäure von der Constitution



liefern.

Wenn also die oben beschriebene Säure wirklich eine Aethylresorcylsäure ist, so musste sie aller Analogie nach, aus der  $\beta$ -Resorcylsäure durch Aethyliren erhaltbar sein. Im Jahre 1880 haben bereits Tiemann und Parrisius<sup>1)</sup> gezeigt, dass bei der Methylierung der  $\beta$ -Resorcylsäure das in Orthostellung zur Carboxylgruppe befindliche Hydroxyl nur äusserst schwer ätherificirbar ist, so dass sie aus dem Methylierungsproducte der  $\beta$ -Resorcylsäure die Paramethoxysalicylsäure  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})(\text{OH})(\text{OCH}_3)$  leicht, die Dimethylresorcylsäure dagegen selbst bei wiederholtem Methylieren nur sehr schwer und nicht in ganz reinem Zustande erhalten konnten. Die Alkylierungsmethode von Tiemann und Parrisius (Eintragen von metallischem Natrium in eine methylalkoholische Lösung von  $\beta$ -Resorcylsäure und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 2354.

Erhitzen mit Methyljodid im zugeschmolzenen Rohr auf 100—110° lässt sich vereinfachen.

Wir erhitzen eine Lösung von  $\beta$ -Resorcylsäure (1 Mol.) in Methylalkohol mit 2 Mol. Kalihydrat und etwas mehr als 2 Mol. Methyljodid bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction auf dem Wasserbade und erhielten in sehr guter Ausbeute die von Tiemann und Parrisius beschriebene Monomethylresorcylsäure. Das Reactionsproduct wurde bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge aufgenommen. Es geht hierbei Alles in Lösung und man braucht nur die mit Salzsäure ausgefällte Säure einmal aus Wasser und einmal aus Benzol umzukrystallisiren, um sie vollständig rein zu erhalten.

Ebenso leicht lässt sich nun die Monoäthyl- $\beta$ -Resorcylsäure  $C_8H_8(CO^1OH)(OH^2)(OC_2H_5^4)$  darstellen. Wir haben sowohl mit Aethyljodid als auch mit Aethylbromid äthylirt und das Reactionsproduct wie oben verarbeitet.

Die erhaltene Monoäthyl- $\beta$ -Resorcylsäure färbte sich mit Eisenchlorid rothviolett und krystallisirte aus Wasser oder Benzol in weissen Nadeln, die constant bei 152—154° schmolzen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}O_4$ .

Procente: C 59.34, H 5.49.

Gef. » » 59.58, » 5.70.

Die Säure war mit der aus dem Resacetophenonmonoäthyläther erhaltenen identisch und besass auch alle Eigenschaften, die Herzig bei der Beschreibung seiner Aethylresorcylsäure erwähnt. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die Herzig'sche Säure Monoäthyl- $\beta$ -Resorcylsäure ist. Dadurch ist bewiesen, dass im Resorcinkerne des Fisetins die Kohlenstoffseitenkette asymmetrisch steht, was nur mit der Fisetinformel II in Einklang gebracht werden kann.

Zum Schluss mag noch darauf hingewiesen werden, dass erst die Auffassung des Fisetins als Flavonderivat ein richtiges Licht auf die Constitution des Fisetols geworfen hat, dass es nämlich die asymmetrische und nicht die benachbarte Structur besitzt.

Wenn nun diese Folgerung sich bei der experimentellen Prüfung bestätigt hat, so erhalten dadurch auch unsere Ansichten über die Farbstoffe der Chrysingruppe eine willkommene Stütze.

Bern, Universitätslaboratorium.

463. G. Gurgenzanz und St. v. Kostanecki: Ueber ein neues Reductionsproduct des Xanthons.

(Eingegangen am 31. Juli.)

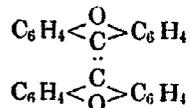
Löst man Xanthon in Eisessig, fügt Zinkstaub und von Zeit zu Zeit einige Tropfen Salzsäure hinzu, so beginnt sich schon nach kurzem Kochen eine in Eisessig sehr schwer lösliche Verbindung abzuscheiden, deren Menge rasch zunimmt.

Nach einiger Zeit ist alles Xanthon in den neuen Körper umgewandelt. Die abfiltrirten und ausgewaschenen Krystalle werden am besten in heissem Benzol gelöst und die Lösung mit kochendem Alkohol versetzt. Sofort krystallisiren lange, dicke, fast weisse, nur einen geringen Stich ins Gelbe besitzende Nadeln aus, die äusserlich dem Xanthon ähneln, sich jedoch in mehreren Eigenschaften von ihm unterscheiden.

Sie schmelzen erst bei 315°, während der Schmelzpunkt des Xanthons bei 174° liegt. In conc. Schwefelsäure löst sich die neue Verbindung allmählich mit gelber Farbe und ohne die für das Xanthon charakteristische blaue Fluorescenz auf. Sie ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich oder sehr schwer löslich; nur kochendes Benzol, sowie Schwefelkohlenstoff nehmen sie ziemlich leicht auf. Aus Benzol krystallisirt sie in schönen Nadeln, die kein Krystallbenzol enthalten. Die Lösung fluorescirt bläulichgrün.

Dass der Körper noch in nahem Zusammenhange mit dem Xanthon steht, beweist der Umstand, dass er durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure in dasselbe zurückverwandelt werden kann.

Die Analyse zeigte, dass bei der Reduction des Xanthons ein Atom Sauerstoff eliminirt worden ist, was unter Berücksichtigung der Eigenschaften des Reductionsproductes zu der Folgerung führt, dass zwei Moleküle des Xanthons unter Verlust des Ketonsauerstoffes sich zu einem Tetraphenyläthylendioxyd



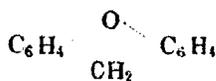
mit einander verkettet haben.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2$ .

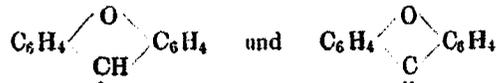
Procente: C 86.66, H 4.44,

Gef. » » 86.60, 86.48, » 4.69, 4.66.

Der Kürze wegen nennen wir diese Verbindung Dixanthylen, da die vom Xanthen

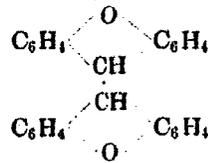


ableitbaren Radicale



als Xanthyl resp. Xanthylen bezeichnet werden können.

Die Formel für das Dixanthyl



würde 86.18 pCt. Kohlenstoff und 4.97 pCt. Wasserstoff verlangen. Das Dixanthylen sublimirt in centimeterlangen, schwach gelben Nadeln. Es absorhirt in Schwefelkohlenstofflösung Brom augenblicklich und ohne Bromwasserstoffentwicklung, indem ein ziegelrother, in allen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag entsteht. Um das Dixanthylen vollständig auszufällen, gebraucht man aber vielmehr als 2 Atome Brom.

Ebenso glatt wie beim Xanthon selbst verläuft auch die Reduction der homologen Xanthone, von denen wir bisher das 4, 5-Dimethylxanthon<sup>1)</sup> (aus käuflicher Orthokresotinsäure) und das 2, 7-Dimethylxanthon<sup>2)</sup> (aus Parakresotinsäure) der ganz analogen Behandlung unterworfen haben.

Das 4, 5, 4', 5'-Tetramethyl-Dixanthylen,  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2$ , krystallisirt aus kochendem Xylol in Säulen von schwach gelber Farbe, die bei 360° noch nicht schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2$ .

Procente: C 86.50, H 5.77.  
Gef. » » 86.01, » 6.07.

Es sublimirt in langen, glänzenden, gelben Nadeln. Die Xylol-lösung besitzt hellgrüne Fluorescenz.

2, 7, 2', 7'-Tetramethyl-Dixanthylen,  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2$ , löst sich in kochendem Xylol mit grünlichblauer Fluorescenz. Auf Zusatz von heissem Alkohol krystallisiren prachtvolle, fast weisse Nadeln aus, die unzersetzt sublimiren und bei 275—277° schmelzen.

Analyse: Ber.  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2$ .

Procente: C 86.50, H 5.77.  
Gef. » » 86.24, » 5.61.

Bern, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Schöpf, diese Berichte 25, 8645.

<sup>2)</sup> Bistrzycki und Kostanecki, diese Berichte 18, 1893.

464. Ed. Bourgeois: Ueber die Einwirkung der Monobromderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe auf die Bleimercaptide.

[III. Mittheilung über die aromatischen Sulfide.]

(Eingegangen am 12. August.)

Man weiss, dass die Monohalogenenderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe, in denen das Halogenatom unmittelbar am cyclischen Kern haftet, eine bemerkenswerthe Trägheit gegenüber der substituierenden Einwirkung der Mehrzahl der Reagentien besitzen. Diese fast völlige Reaktionsunfähigkeit unterscheidet sie in hohem Maasse von den entsprechenden Verbindungen der aliphatischen Reihe.

Krafft und ich haben in diesen Berichten indessen schon gezeigt<sup>1)</sup>, dass sich derartige Bromderivate verhältnissmässig leicht mit den Bleisalzen der aromatischen Mercaptane umzusetzen vermögen, gemäss der Gleichung:



Seitdem habe ich den Gang dieser Reaction einem genauen Studium unterworfen und constatirt, dass die Doppelzersetzung in zwei Phasen stattfindet, deren erste sich in einer grossen Anzahl von Fällen sehr glatt und regelmässig unter solchen Bedingungen vollzieht, dass ihr quantitatives Studium meines Dafürhaltens keine unüberwindlichen praktischen Schwierigkeiten bietet. Ebenso bestätigen diese sorgfältigeren Versuche die Richtigkeit meiner Voraussetzung, welche die Veranlassung zu diesen Untersuchungen gewesen ist, dass nämlich diese Reaction zum Messen der relativen Reaktionsgeschwindigkeit der cyclischen Bromderivate verwendet werden kann. Nun ist die Kenntniss dieser Geschwindigkeiten nicht ohne reelles Interesse: erstens würde sie mit einiger Strenge zu bestimmen gestatten, welchen Einfluss die Grösse und Structur des Kohlenstoffcomplexes, sowie die chemische Natur und die relative Stellung der anderen Atome oder Atomgruppen, welche mit dem letzteren vereinigt sind, auf die Bindungsfestigkeit des Halogens ausüben; dann würde sie aber auch, wie ich glaube, einiges Licht auf die Beziehungen werfen, welche zwischen dem statischen Zustande der Kohlenstoffkerne und ihrer Reaktionsfähigkeit bestehen müssen.

Beror ich diese Reaktionsgeschwindigkeit indessen einem vergleichenden Studium unterwarf, hatte ich mich zunächst davon zu überzeugen, dass sich die Reaction auch wirklich auf die verschiedenen in Betracht kommenden Atomgruppen übertragen liess. Es mussten demnach zunächst vor den quantitativen Messungen in jeder Reihe

<sup>1)</sup> F. Krafft, diese Berichte 23, 2368; F. Krafft und Ed. Bourgeois ibid. 23, 3048; Ed. Bourgeois ibid. 24, 2264.

qualitative Untersuchungen stattfinden, deren erste Resultate ich im Folgenden auseinandersetzen will.

In der gegenwärtigen Mittheilung werde ich meine sämtlichen Beobachtungen darlegen, welche sich auf die Einwirkung der Monohalogenderivate der cyclischen Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-6}$  und  $C_nH_{2n-12}$  auf die Bleisalze der Thiole der fetten und der aromatischen Reihe beziehen. Es zerfällt diese Mittheilung in zwei Theile. In dem ersten werden die Bedingungen angegeben, welche die Reagentien nothwendigerweise erfüllen müssen, und die Vorsichtsmaassregeln, damit die Reaction ermöglicht wird und sich regelmässig vollzieht, während im zweiten die praktische Darstellungsweise der aromatischen Sulfide geschildert und insonderheit einige neue Vertreter dieser Körperklasse beschrieben werden.

#### *Allgemeiner Theil.*

Um aromatische Sulfide durch Umsatz der Haloïdverbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Mercaptiden zu erhalten, hatten Krafft und ich von Anbeginn unserer Versuche die Bromderivate der Kohlenwasserstoffe und die Bleisalze der Thiole verwendet. Die umfassendsten Versuche, welche ich seitdem zum Vergleiche mit anderen Halogenderivaten und anderen Metallsalzen angestellt habe, zeigten mir, dass in der That ein Gemenge des Bromids mit den Bleisalzen der Mercaptane für die Reaction am geeignetsten und häufig einzig anwendbar ist.

Die Bleisalze der Thiole besitzen, ohne durch die Hitze so leicht zerstörbar zu sein, wie die Salze der anderen Schwermetalle, nicht die Festigkeit, welche die Alkaliverbindungen so schwer angreifbar für die Halogenderivate der cyclischen Kohlenwasserstoffe macht. Sie lassen sich überdies leicht und schnell darstellen und lösen sich fast ausnahmslos verhältnissmässig gut in der Wärme in den Halogenderivaten auf, so dass sich mit ihrer Hilfe eine sehr innige Mischung der Reagentien erreichen lässt.

Andererseits lassen sich die Monochlorderivate der cyclischen Kohlenwasserstoffe nicht verwenden, denn ihre grosse chemische Trägheit bewirkt, dass sie unterhalb der eignen Zersetzungstemperatur des Mercaptids nicht in Reaction treten. Die Jodderivate endlich, welche auf die Bleisalze der Thiole schon bei ziemlich niedriger Temperatur (125—140°) kräftig reagiren, lassen sich nicht bequem bereiten, ausserdem vereinigen sie sich leicht mit den Sulfiden unter Bildung von Sulfinjodiden, so dass die Haupt- durch Nebenreactionen beeinträchtigt werden. Aus diesen Gründen sind fast immer die Bromide angewendet.

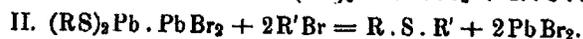
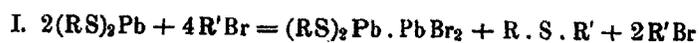
Um fernerhin zu prüfen, ob die Bleisalze gewisser Thiole sich der Reaction zugänglicher erweisen würden als die anderer, und um

mich zugleich davon zu überzeugen, ob sich die Methode ganz allgemein zur Darstellung aller aromatischen Sulfide eignet, habe ich Brombenzol, die drei Bromtoluole, die drei asymmetrischen Bromxylole, Brommesitylen, sowie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromnaphthalin auf die Bleisalze des Aethyl-, beziehungsweise Propyl-, *i*-Butyl-, *i*-Amyl-,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtyl-, *p*-Tolyl- und Phenylmercaptans, sowie des Phenylendisulhydrats zur Einwirkung gebracht. Vom Bleisalz des Aethylmercaptans an, welches schon bei 150° durch Wärme zersetzt wird, bis zu dem des Phenylmercaptans, welches sich erst oberhalb 260° zersetzt, bilden diese Verbindungen hinsichtlich ihrer molekularen Festigkeit eine aufsteigende Reihe. Hinsichtlich der in Benutzung genommenen Bromderivate sei aber bemerkt, dass sie sich fast alle durch unmittelbare Einwirkung des Broms auf die entsprechenden Kohlenwasserstoffe erhalten lassen, sie sind also, als Producte directer Substitution, ihrer Structurform nach am meisten widerstandsfähig und folglich zu der Doppelzersetzung am wenigsten geeignet. Die Thatsache, dass sie trotzdem mit Leichtigkeit reagiren ist um so beweisender und gestattet den Schluss, dass ihre Isomeren, bei denen das Halogen am Kern weniger fest haftet, weil man sie nicht direct erzeugen kann, noch fähiger sein werden, sich mit den Bleithiolaten unter Bildung von Thioäthern umzusetzen.

Wie verhält sich nun bei einer normalen Reaction ein Gemenge des Bromids mit den Bleisalzen der Mercaptane?

Der dicke Brei, welchen die Mischung  $(RS)_2Pb + 2R'Br$  bildet, nimmt beim Erhitzen zunächst eine dunkle Färbung an und verwandelt sich in eine homogene rothe Flüssigkeit, welche als eine rein physikalische Auflösung des Bleisalzes in dem organischen Bromid zu betrachten ist; denn das Mercaptid scheidet sich beim Erkalten unverändert als krystallinische Masse wieder aus. Erhitzt man aber weiter, so erscheinen allmählich gegen 175—180° inmitten der rothen Flüssigkeit grünlich-gelbe glänzende Blättchen, die nach der allgemeinen Formel  $(RS)_2Pb \cdot PbBr_2$  zusammengesetzt sind. Beschleunigen lässt sich die Reaction, ohne dass der Niederschlag sich seiner Zusammensetzung nach ändert, durch Erhöhen der Temperatur auf 200—205°. Dieses Mercaptobleibromid wird durch das organische Bromid weniger leicht angegriffen als das Mercaptid selbst. Es reagirt seinerseits erst über 220°.

Die Reaction verläuft also in zwei Phasen, zuerst bildet sich neben dem Thioäther das Mercaptobleibromid und dann wird das letztere durch den Ueberschuss des organischen Bromids (50 pCt. der Gesamtmenge) unter Erzeugung von Thioäther und Bleibromid zersetzt:



Die siebenunddreissig verschiedenen Mischungen der Bromide mit den Bleimercaptiden der aromatischen Reihe, welche ich besonders studirt habe, verhielten sich sämmtlich in analoger Weise, aber anders als die Mischungen der Bromide mit den Bleisalzen der aliphatischen Mercaptane; eine Verschiedenheit, welche durch die bedeutend geringere Festigkeit der Bleisalze der fetten Thiole ihre Erklärung findet.

Kennt man jetzt den schematisch sich vollziehenden normalen Verlauf der Doppelzersetzung, so wird es genügen, jede dieser Phasen rasch zu prüfen und die störenden Einflüsse zu schildern, welche sich ihrem glatten Verlauf entgegenstellen können.

I. Die physikalische Lösung des Mercaptids in dem Bromderivat ist, zumal wenn es sich darum handelt, die Reaktionsgeschwindigkeit zu messen, von der grössten Wichtigkeit. Der oben skizzirte normale Verlauf der Doppelzersetzung tritt nur nach völliger Auflösung des Bleisalzes in dem organischen Bromid ein, sie muss also unterhalb der Temperatur vorgenommen werden, bei welcher die eigentliche Reaction beginnt.

Die Bleisalze der Mercaptane, nach der Formel  $(RS)_2Pb$  zusammengesetzt, lösen sich in der Wärme mehr oder weniger leicht in den Monobromderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe auf; gewöhnlich genügen die theoretisch zur Umsetzung erforderlichen Mengen der Reagentien (1 Molekül des Mercaptids auf 2 Moleküle des Bromürs) auch zur Verflüssigung der Masse bei einer unterhalb  $175^\circ$  liegenden Temperatur. Einige Bleisalze, z. B. dasjenige des  $\beta$ -Naphthylmercaptans, sind indessen weniger leicht löslich und erfordern eine grössere Menge des Bromids. Es scheint mir die Löslichkeit der Bleisalze in Beziehung zu ihrer Schmelzbarkeit zu stehen und mit ihr zu wachsen. Ausserdem habe ich constatirt, dass manche Mercaptide sich in beinahe äquimolekularen Mengen der verschiedenen in Betracht kommenden cyclischen Bromderivate aufzulösen vermögen.

II. Erste Reactionsphase — Bildung des Mercaptobrombleis. Die sämmtlichen zu den Versuchen verwendeten Bromderivate treten zwischen  $180$  und  $190^\circ$  in Reaction, welches Thiolbleisalz hierzu auch benutzt werden mag. Es scheint hiernach die Molekularbeständigkeit dieses Salzes auf die Temperatur, bei welcher die Doppelzersetzung eintritt, keinen bemerkbaren Einfluss auszuüben; diese beginnt erst dann, wenn die wirkende Kraft der Brommoleküle einen gewissen Werth erreicht hat und ist gänzlich unabhängig von der mehr oder minder weit fortgeschrittenen Zersetzung des Mercaptids. Es folgt hieraus, dass die Reaction mit allen solchen Mercaptiden nicht durchführbar ist, welche nicht eine Temperatur von  $180$ — $190^\circ$  ohne zerstört zu werden vertragen können, aber andererseits auch dass diejenigen beständigeren Mercaptide, welche sich erst gegen  $200$ — $210^\circ$  zersetzen, z. B. *i*-Amylmercaptid, zu einer normalen

Reaction nicht praktisch verwendbar sind, selbst wenn die Mitteltemperatur der Masse nicht  $190^{\circ}$  übersteigt; man muss in der That die Energieausgabe berücksichtigen, welche dort erfolgt, wo zwei Moleküle der Reagentien sich gegenseitig umsetzen, eine Energie, welche die völlige Zersetzung der Nachbarmoleküle eines nicht genügend widerstandsfähigen Mercaptids veranlassen kann. Der Verlauf der Reaction ist während der ersten Phase somit nur dann regelmässig und quantitativ, wenn das Bleimercaptid sich nicht selbst unterhalb einer Temperatur von etwa  $220^{\circ}$  zersetzt und die doppelte Umsetzung unterhalb  $190^{\circ}$  bewerkstelligt wird.

Aus diesem Satz ergibt sich als praktische Folgerung, dass die Bleisalze aller aliphatischen Thiole, wenigstens soweit sie bisher bekannt sind, zur Reaction ungeeignet sind, die der aromatischen Thiole erscheinen dagegen sämmtlich verwendbar, denn ihre Beständigkeit ist gross genug. Man wird indessen zum quantitativen Studium des Reactionsverlaufs dem Bleisalz des Phenylmercaptans den Vorzug vor den übrigen geben, weil seine Molekularfestigkeit uns mehr gegen jegliche Reactionstörung sichert.

Die Bleisalze der aromatischen Polythiole, z. B. des Thioresorcins, besitzen eine zu grosse Molekularfestigkeit, sie werden von den Bromderivaten erst oberhalb  $300^{\circ}$  und zwar so schwierig und unregelmässig angegriffen, dass sich diese Reaction zur Darstellung der entsprechenden Bisulfide nicht eignet.

Wie ich oben bereits auseinandergesetzt habe, wirken alle Monobromide auf die Bleisalze der aromatischen Monothiole zwischen  $180$  und  $190^{\circ}$  ein. Es ist aber beachtenswerth, dass die aliphatischen Bromderivate, deren Reactionsfähigkeit mit vollem Rechte als unvergleichlich viel beträchtlicher angenommen wird als die der ähnlichen aromatischen Verbindungen, mit diesen auf die Bleisalze der Mercaptane bei genau der gleichen Temperatur ( $180-190^{\circ}$ ) reagiren. Obgleich die Structur des Hauptkerns, ebenso wie die Gegenwart, die Natur und die Stellung der Seitenketten auf die Reactions geschwindigkeit der Monobromderivate der Kohlenwasserstoffe einen sehr fühlbaren Einfluss haben, so setzen sich diese Verbindungen gleichwohl mit den Thioisalzen stets bei sehr nabieliegenden Temperaturen um.

III. Zweite Reactionsphase. Einwirkung der organischen Bromide auf die Mercaptobleibromide  $(RS)_2Pb \cdot PbBr_2$ . Sei es dass die Thioleibromide wirklich eine grössere chemische Festigkeit besitzen als die Bleimercaptide, oder dass ihr Aggregatzustand sie für die Reaction weniger zugänglich macht, jedenfalls werden sie von den aromatischen Bromiden nur langsam und ungleichmässig angegriffen. Erst wenn die Temperatur auf  $225^{\circ}$ , bisweilen sogar auf  $230^{\circ}$  erhöht wird, geht die Reaction hinreichend schnell und voll-

kommen von statten. Eine solche Temperatursteigerung hat aber oft die Selbstzersetzung des Thiobleibromids gemäss der Gleichung zur Folge:



wenn das organische Bromid auf das Thiobleibromid also nur bei einer dem eigenen Zersetzungspunkt dieses letzteren naheliegenden Temperatur reagiren kann, wird die Doppelzersetzung durch Nebenwirkungen complicirt.

Uebrigens würde, selbst in günstigen Fällen, d. h. wenn diese Nebenreaction nicht eintritt, eine Messung der Geschwindigkeit von dem Augenblick an, wo die Reaction in die zweite Phase eintritt, nicht in Frage kommen; denn wir haben es hier mit einem Reactionssystem zu thun, bei welchem ein flüssiger Stoff auf einen festen mit unbestimmbarer Contactfläche einwirkt. Diese Phase bietet also nur dann Interesse, wenn es sich um die practische Darstellung der aromatischen Sulfide handelt, welche ihrerseits nur dann rein und genügender Ausbeute erhalten werden (92—95 pCt. der theoretisch berechneten Menge), wenn das Thiobleibromid sich selbst erst oberhalb etwa 235° zersetzt. Findet diese Zersetzung schon bei niedrigerer Temperatur statt, so ist das gesuchte Sulfid durch Nebenproducte verunreinigt und bildet sich überhaupt nur in geringerer Menge.

Schluss. Aus der Gesammtheit meiner Beobachtungen glaube ich schliessen zu dürfen, dass alle Monobromderivate des Benzols, des Naphtalins und ihrer Homologen sich sehr leicht mit den Bleisalzen der aromatischen Monothiole umzusetzen vermögen. Von den beiden Phasen, welche diese Reaction durchläuft, kann die erste allein einem quantitativen Studium unterworfen werden: die Flüssigkeit der Masse, welche eine vollkommene Mischung der Reagentien sichert, die Entfernung des einen der gebildeten Producte durch Fällung, und endlich die Abwesenheit jeder secundären Reaction veranlassen einen völlig regelmässigen Verlauf der Doppelzersetzung, welche durch Messung der entstehenden Mercaptobleibromidmengen quantitativ verfolgt werden kann.

Ich studire augenblicklich das Verhalten der Bleimercaptide auf die Halogenderivate anderer Kohlenstoffcomplexe, um mich von der Möglichkeit zu überzeugen, dass auch hierbei die Reactionsgeschwindigkeit gemessen werden kann.

#### *Experimenteller Theil.*

Obgleich man eine ziemlich grosse Anzahl von Reactionen zur Darstellung des Phenylsulfids kennt, des einfachsten der völlig aromatischen Thioäther, so giebt es dennoch sehr wenige, welche zur Darstellung seiner Homologen angewendet werden könnten: die einen

geben nämlich so geringfügige Ausbeuten, dass man ihnen nur sehr geringen praktischen Werth beimessen darf, während die anderen nur sehr beschränkte Anwendung gefunden haben, dass sich über ihre allgemeine Verwendbarkeit bis jetzt kein Urtheil fällen liess. Auch konnten von den hierzu angegebenen Processen vor dem Beginne dieser Arbeit nicht mehr als zwei mit einigem Recht als Methoden aufgefasst werden, welche zur Bereitung aromatischer Sulfide allgemein und praktisch benutzbar sind: die eine besteht in der trockenen Destillation der Bleiverbindungen der aromatischen Mercaptane <sup>1)</sup>, die andere in der Einwirkung der Diazochloride auf Schwefelalkalien <sup>2)</sup>, oder besser auf die Alkalisalze der Mercaptane <sup>3)</sup>. Zweifellos vermag aber der hier beschriebene auf der Doppelzersetzung der Bromderivate der cyclischen Kohlenwasserstoffe mit den aromatischen Mercaptanen beruhende Process der Darstellung der aromatischen Sulfide angesichts seiner allgemeinen Anwendbarkeit, der Einfachheit der Manipulationen und der ausgezeichneten Ausbeuten den Vergleich mit allen anderen Methoden auszuhalten, ja in einer grossen Anzahl von Fällen wird man ihm sogar den Vorzug geben dürfen.

Ich habe oben den Verlauf dieser Reaction sehr genau auseinandergesetzt und die allgemeinen Reactionsbedingungen erläutert, sodass ich nicht nöthig habe, hier noch einmal darauf zurückzukommen. Was die Technik des Processes selbst anbelangt, so ist sie so einfach, dass ihre Schilderung fast überflüssig ist: man erhitzt das Gemisch des Mercaptids (1 Mol.) mit dem organischen Bromid ( $2\frac{1}{2}$ —3 Mol.) einige Stunden hindurch auf 225—230° und erschöpft das rohe Reactionsproduct mit Aether. Nach dem Verjagen des Aethers wird der Extractionsrückstand dann unter vermindertem Druck destillirt. Zuerst geht hierbei das überschüssig angewendete organische Bromid und darauf das gesuchte Sulfid über, welches man sehr häufig, schon bei der ersten Rectification rein erhält.

Der praktische Werth dieser Methode hängt überhaupt nur von der mehr oder weniger grossen Schwierigkeit ab, welchen man bei der Beschaffung grösserer Mengen der Mercaptane begegnet. Deshalb will ich hier die Herstellung dieser kurz berühren.

Es giebt thatsächlich zwei allgemeine Darstellungsarten für die aromatischen Mercaptane: die eine besteht in der Reduction der Sulfo-

<sup>1)</sup> Vgl. Kekulé, Zeitschrift f. Chemie n. F. 3, 193 (1867); Stenhouse, Ann. d. Chem. 149, 250; R. Otto, Löwenthal u. v. Gruber, Ann. d. Chem. 149, 116; R. Otto, diese Berichte 12, 1176 und 13, 1289; Krafft und Schönherr, diese Berichte 22, 823.

<sup>2)</sup> Vgl. Griess, Ann. d. Chem. 137, 74 (1866); Graebe und Mann, diese Berichte 15, 1683; Purgotti, Gazzetta chimica italiana 20, 24.

<sup>3)</sup> Ziegler, diese Berichte 23, 2471; vgl. auch Stadler, ebenda 17, 2078.

chloride mit nascirendem Wasserstoff und die andere in der Verseifung der durch Einwirkung von xanthogensaurem Natrium auf die Diazochloride erhältlichen Xanthogensäureäther durch Alkalien. Diese letztere Methode verdanken wir Leuckart <sup>1)</sup>, der sie in Gemeinschaft mit seinen Schülern vor längerer Zeit studirt hat. Sie liefert sehr zufriedenstellende Resultate und empfiehlt sich stets, wenn das Amido-derivat sehr viel leichter zu erhalten ist als das Sulfochlorid. Dem ersteren Process wird man aber immer den Vorzug geben, wenn man sich leicht die nöthigen Sulfosäuren verschaffen kann. Otto <sup>2)</sup>, welcher sie besonders studirt hat, empfiehlt, zuerst das sulfosaure Natrium in sulfinsaures Zink umzuwandeln und dieses dann in der Kälte durch Zink und Salzsäure zu reduciren. Viel einfacher, schneller und mit sehr guten Ausbeuten ergab dagegen die Reduction der zuvor gereinigten Sulfochloride oder auch des Rohproducts aus Phosphorpentachlorid und sulfonsaurem Natrium mittels verdünnter Schwefelsäure und Zinkstaub <sup>3)</sup>.

Um z. B. das Thiophenol darzustellen, füge ich nach und nach in ein Gemisch von 400 Theilen Schwefelsäure, 1200 Theilen Wasser und 200 Theilen Zinkstaub nach dem Abkühlen auf 0° und beständigem Umrühren entweder 100 Theile von reinem Phenylsulfochlorid (corr. Siedepunkt = 120.5° bei 12 mm Druck) oder das Rohproduct aus 117 Theilen Phosphorpentachlorid und 100 Theilen trocknen phenylsulfonsauren Natriums. Man lässt einige Stunden in der Kälte stehen, erhitzt dann zum Sieden, bis die Flüssigkeit nicht mehr milchig ist, treibt das Thiophenol mit Dampf über, entzieht es dem Destillat wieder mit Aether und rectificirt es.

Das völlig reine Thiophenol siedet bei 169.5° (corr.) unter 760 mm Druck. Ausbeute: 80—85 pCt.

Behandelt man in gleicher Weise das *p*-Tolylsulfochlorid (Schmp. 69°; Siedep. 136.5° unter 11 mm Druck), so erhält man das Thiokresol in einer Ausbeute von 70—75 pCt. Das rohe  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylsulfochlorid liefert nur etwa 50 pCt. der theoretisch berechneten Menge an Mercaptan.

Aromatische Sulfide, welche sich von Benzol und seinen Homologen ableiten.



Die Anzahl der Sulfide, welche man von den bekannten aromatischen Kohlenwasserstoffen ableiten kann, ist sehr beträchtlich, indessen sind bis zur Gegenwart nur vier derselben beschrieben.

<sup>1)</sup> Leuckart, D. R.-P. 45120 (25. März 1887) und Journ. f. prakt. Chem. 149, 184.

<sup>2)</sup> Schiller und Otto, diese Berichte 9, 1537.

<sup>3)</sup> vergl. auch Kräftt und Schönherr, diese Berichte 22, 822.

Eine grosse Anzahl derselben habe ich durch Einwirkung verschiedener Bromderivate auf die Bleisalze des Thiophenols und des Thio-*p*-kresols hergestellt; es genügt, die Mischung der Reagentien ungefähr 6—8 Stunden auf etwa 230° zu erhitzen. Sorgt man dafür, dass die Temperatur nicht 235° übersteigt, so vollzieht sich die Doppelzersetzung überaus glatt und das erhaltene Sulfid ist sehr rein. Unterwirft man das gelbliche durch Extraction mit Aether gewonnene Oel der Destillation, so steigt das Thermometer schnell, sobald das überschüssig angewendete organische Bromid entfernt ist, bleibt dann aber constant, bis der Kolbeninhalt überdestillirt, wobei nur ein höchst unbedeutender schwärzlicher Rückstand hinterbleibt: man erhält also schon bei der ersten Destillation ein reines Sulfid.

Durch achtstündiges Erhitzen der verschiedenen Bromid-Mercaptide, welche in dieser Mittheilung behandelt werden, auf 230° erhielt ich im Mittel 86—87 pCt. der von der Theorie geforderten Menge an Sulfid; selbst wenn die Erhitzung noch mehrere Stunden fortgesetzt wurde, erhöhte sich die Ausbeute niemals über 94 pCt. Der in Aether unlösliche Rückstand, im Wesentlichen aus Bleibromid bestehend, enthielt noch etwas nicht in Reaction getretenes Mercaptid, welches sich beim Ansäuern des Rückstandes leicht erkennen liess. Da die Hypothese einer begrenzten Reaction auf den vorliegenden Fall nicht anwendbar ist, so glaube ich, dass die völlige Durchführung der Reaction daran scheitert, dass Theilchen des noch unzersetzten Mercaptobleibromids in Berührung mit dem Bleibromid mechanisch eingeschlossen werden.

#### Phenylsulfid, $C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5$ .

Ich habe wohl nicht nöthig, hier auf die zahlreichen zur Darstellung des Phenylsulfids praktisch verwendbaren Reactionen einzugehen, sie dürfen als allgemein bekannt angesehen werden. Mehrere unter ihnen, so besonders die kürzlich von Krafft und Vorster<sup>1)</sup> angegebene, lassen sich bequem benutzen und geben zufriedenstellende Resultate. Die Einwirkung des Brombenzols auf das Bleisalz des Thiophenols bietet indessen unter ihnen den Vortheil, dass sie unmittelbar ein reines Product liefert, welches von Sulfhydrat und Polysulfureten frei ist, die bei jedem anderen Process die Begleiter des Phenylsulfids zu spielen pflegen. Aus Anlass der völligen Reinheit des so erhaltenen Sulfids, prüfte ich von Neuem die hauptsächlichsten Eigenschaften dieses Körpers, obgleich sich schon so viele Autoren mit ihm beschäftigt haben.

Das Phenylsulfid ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche in völlig reinem Zustande nur einen schwachen und zwar

<sup>1)</sup> Durch directe Substitution der  $SO_2$ -Gruppe gegen Schwefel im Sulfobenzid (Krafft und Vorster, diese Berichte 26, 2814).

keinen unangenehmen Geruch besitzt. Dieses fast geruchlose Product nimmt aber beim Destilliren unter gewöhnlichem Drucke den lauchartigen Geruch an, welchen man ihm gewöhnlich zuschreibt, um ihn bei erneuter Destillation unter vermindertem Drucke, bei welcher die ersten und die letzten übergelassenen Tropfen verworfen werden, wieder zu verlieren. Alle aromatischen Sulfide, welche ich untersucht habe, verhalten sich in derselben Weise, was mich zu der Annahme veranlasst, dass der schlechte Geruch, den sie manchmal besitzen, ihnen nicht eigenthümlich ist, sondern von Spuren von Verunreinigungen herrührt, welche durch Destillation nicht immer leicht zu entfernen sind. Finck ist bei den aliphatischen Mercaptanen zu demselben Schluss gelangt <sup>1)</sup>.

Auf  $-40^{\circ}$  abgekühlt, wird das Phenylsulfid zähe, es erstarrt aber nicht. Die Bestimmung seines Siedepunktes unter verschiedenen Drucken lieferte mir die folgenden (corr.) Werthe:  $296^{\circ}$  bei 760 mm;  $213^{\circ}$  bei 100 mm;  $189.5^{\circ}$  bei 50 mm;  $151.5^{\circ}$  bei 11 mm <sup>2)</sup>. Sein specifisches Gewicht, bezogen auf Wasser von  $4^{\circ}$  beträgt 1.1290 bei  $0^{\circ}$ ; 1.1166 bei  $15^{\circ}$  und 1.1040 bei  $30^{\circ}$ . Es stimmen diese Zahlen mit den von Krafft und Vorster <sup>3)</sup> gefundenen (1.1300 bei  $0^{\circ}$  und 1.1175 bei  $15.2^{\circ}$ ) fast völlig überein.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}S$ .

Procente: C 77.41, H 5.37.

Gef. » » 77.40, 77.39, » 5.40, 5.46.

Behandelt man das Phenylsulfid in essigsaurer Lösung mit Brom (2 Mol. Br auf 1 Mol.  $(C_6H_5)_2S$ ), so verwandelt es sich in das von Krafft vor längerer Zeit erhaltene Dibromderivat, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren bei  $111.5^{\circ}$  schmilzt und bei  $225-226^{\circ}$  (11 mm Druck) siedet. Die hierbei entfallenden Mutterlaugen enthielten ein gelbliches Oel, welches in einer Kältemischung erstarrte. Nach dem Umkrystallisiren schmolz dieser Körper bei  $25.7^{\circ}$  (corr.). Er stellt ein Monobromderivat des Phenylsulfids vor und geht bei Weiterbehandlung in das oben erwähnte Dibromid über.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_9SBr$ .

Procente: C 54.33, H 3.39, Br 30.18.

Gef. » » 54.40, » 3.54, » 29.99.

Wird Phenylsulfid in essigsaurer Lösung auf dem kochenden Wasserbade durch einen geringen Ueberschuss von Permanganat oder

<sup>1)</sup> Finck, diese Berichte 27, 1239.

<sup>2)</sup> Die in dieser Mittheilung angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind mit Hilfe einer Reihe von Thermometer bestimmt worden, von denen jedes 50 Thermometergrade enthielt, die ihrerseits in halbe Grade getheilt und sorgfältig geprüft waren.

<sup>3)</sup> Krafft und Vorster, diese Berichte 26, 2814.

Chromsäure oxydirt, so geht es in das bei 125° (corr.) schmelzende Phenylsulfon über<sup>1)</sup>.

#### Phenyltolylsulfide.

Die drei der Theorie nach möglichen Phenyltolylsulfide habe ich durch Einwirkung der drei Bromtoluole auf das Bleisalz des Phenylmercaptans bei 230° dargestellt. Die Reinheit der so erhaltenen Sulfide hängt allein von derjenigen der benutzten Bromtoluole ab, auch habe ich bei ihrer Herstellung darauf die grösste Sorgfalt verwendet, dass jedes derselben von seinen Isomeren völlig frei war.

Das *p*-Bromtoluol gewann ich durch Einwirkung von Brom auf Toluol: es schmolz bei 28.5° und siedete bei 184.2° (corr.) unter 760 mm Druck (Feitler giebt hierfür 183.57° unter 758 mm Druck an)<sup>2)</sup>.

Das *m*-Bromtoluol erhielt ich nach Wroblewsky<sup>3)</sup> durch Diazotiren einer alkoholischen Lösung von *m*-Brom-*p*-toluidinsulfat. Es siedete bei 183.8° (corr.) unter 760 mm Druck.

Das *o*-Bromtoluol endlich gewann ich stets auf synthetischem Wege durch Erwärmen des Cupro-*o*-diazotoluolbromids, entstandenen durch Behandlung einer Lösung von Kupferbromür und reinem *o*-Toluidin in verdünnter Bromwasserstoffsäure mit Natriumnitrit. So erhielt ich das *o*-Bromtoluol ohne Mühe rein, mit dem Siedepunkt von 181° (corr.) unter 760 mm Druck und in einer Ausbeute von 60 pCt. der theoretischen Menge, welche sich zweifellos bei genauerem Studium der Reactionsbedingungen noch bedeutend erhöhen liess.

Phenyl-*o*-tolylsulfid,  $C_6H_5 \cdot S \cdot o-C_6H_4(CH_3)$ , von Ziegler<sup>4)</sup> aus dem durch Einwirkung des *o*-Diazotoluolchlorids auf Thiophenolnatrium zunächst entstehenden Diazothiokresoläther durch Erwärmen erhalten, siedet nach Graebe und Schultess<sup>5)</sup> unter 724 mm Druck bei 304.5°. Nach obigen Angaben aus dem Bleisalz des Phenylmercaptans und *o*-Bromtoluol gewonnen, besteht es aus einer farblosen, geruchlosen, lichtbrechenden Flüssigkeit, welche folgende (corr.) Siedepunkte aufwies: 306.5° bei 760 mm; 222.5° bei 100 mm; 200.5° bei 50 mm und 160.5° bei 11 mm Druck. Sein spezifisches Gewicht beträgt (corr.) 1.1131 bei 0°/4°; 1.1012 bei 15°/4° und 1.0893 bei 30°/4°.

<sup>1)</sup> In Gemeinschaft mit Hrn. A. Braconier studire ich augenblicklich die Einwirkung der Salpetersäure in verschiedenen Concentrationsgraden auf die organischen Sulfide.

<sup>2)</sup> Feitler, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 80.

<sup>3)</sup> Wroblewsky, Ann. d. Chem. 168, 155 und Perrier, Bull. Soc. chim., Paris, 3. Serie, VII, S. 180.

<sup>4)</sup> Ziegler, diese Berichte 23, 2471.

<sup>5)</sup> Graebe und Schultess, Ann. d. Chem. 263, 14.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}S$ .

Procente: C 78.00, H 6.00.

Gef. » » 78.08, » 6.04.

Phenyl-*m*-tolylsulfid, ebenfalls eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, erstarrt bei  $-18^{\circ}$  und schmilzt bei  $-6.5^{\circ}$ . Es zeigt die corr. Siedepunkte von  $309.5^{\circ}$  bei 760 mm;  $226^{\circ}$  bei 100 mm;  $203.5^{\circ}$  bei 50 mm und  $164.5^{\circ}$  bei 11 mm Druck. Spec. Gewicht = 1.1058 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$ ; 1.0937 bei  $15^{\circ}/4^{\circ}$ ; 1.0816 bei  $30^{\circ}/4^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}S$ .

Procente: C 78.00, H 6.00.

Gef. » » 78.08, » 6.19.

Phenyl-*p*-tolylsulfid. Ziegler<sup>1)</sup> erhielt beim Erwärmen einer Thiophenolnatriumlösung mit *p*-Diazotoluolchlorid ein Oel, welches er nicht weiter untersucht hat, welches aber wahrscheinlich dieses Sulfid gewesen ist. Man erhält es leicht, sei es aus dem Bleisalz des Phenylmercaptans mit *p*-Bromtoluol, sei es aus dem Bleisalz des *p*-Thiokresols mit Brombenzol als farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche sich in einer Kältemischung in eine krystallinische Masse verwandelt, deren Reinigung durch fractionirtes Gefrieren vollendet werden kann. Es schmilzt bei  $15.7^{\circ}$  (corr.) und seine Dichte beträgt im flüssigen Zustande bei der Schmelztemperatur 1.0900. Seine corr. Siedepunkte sind:  $311.5^{\circ}$  bei 760 mm;  $228.5^{\circ}$  bei 100 mm;  $206^{\circ}$  bei 50 mm,  $167.5^{\circ}$  bei 11 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}S$ .

Procente: C 78.00, H 6.00.

Gef. » » 77.91, » 6.16.

Wird dieses Sulfid in essigsaurer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade mit Permanganat oder Chromsäure erwärmt, so verwandelt es sich in Phenyl-*p*-tolylsulfon mit dem Schmelzpunkte von  $124.5^{\circ}$ , welches Michael und Adair<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemenge von Benzol und *p*-Toluolsulfosäure, und Otto<sup>3)</sup> aus Quecksilberdiphenyl und *p*-Toluolsulfochlorid erhalten haben.

#### Phenylxylylsulfide.

Den sechs isomeren Bromxylole entsprechen sechs isomere Phenylxylylsulfide. Von diesen habe ich drei dargestellt, nämlich diejenigen, welche sich von den durch directe Einwirkung von Brom auf die drei Xylole in der Kälte entstehenden Monobromiden ableiten. Man weisse, dass das Halogen unter diesen Umständen in den cyclischen Kern derart eintritt, dass die substituierenden Gruppen,  $(CH_3)$ ,  $(CH_3)$ , Br, asymmetrisch gruppirt sind. Die Doppelzersetzung zwischen den

<sup>1)</sup> Ziegler, diese Berichte 23, 2469.

<sup>2)</sup> Michael und Adair, diese Berichte 11, 116.

<sup>3)</sup> R. Otto, diese Berichte 18, 249.

Bromderivaten und dem Bleisalz des Phenylmercaptans vollzieht sich sehr glatt und regelmässig und liefert sehr reine Producte, wenn man tadellose Reagentien verwendet (im Mittel betrug die Ausbeute bei achtstündigem Erhitzen 87 pCt.).

Die drei Phenylxylylsulfide sind wie ihre niederen Homologen farb- und geruchlos, sie brechen stark das Licht und werden bei  $-40^{\circ}$  zähe, indessen habe ich sie nicht in festen Zustand überführen können.

(*as*)-Phenyl-*o*-xylylsulfid,  $(\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{S} : \text{C}_6\text{H}_5 = 1 : 2 : 4) = \text{C}_8\text{H}_6\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{o}-\text{CH}_3)_2$ , siedet bei  $181.5^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck. Seine Dichte beträgt 1.0962 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$ ; 1.0847 bei  $15^{\circ}/4^{\circ}$ ; 1.0734 bei  $30^{\circ}/4^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}$ .

Procente: C 78.50, H 6.54.

Gef. » » 78.40, 78.52, » 6.74, 6.66.

(*as*)-Phenyl-*m*-xylylsulfid,  $(\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{S} : \text{C}_6\text{H}_5 = 1 : 3 : 4)$ , siedet bei  $172.5^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck. Seine Dichte beträgt 1.0935 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$ ; 1.0817 bei  $15^{\circ}/4^{\circ}$ ; 1.0699 bei  $30^{\circ}/4^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}$ .

Procente: C 78.50, H 6.54.

Gef. » » 78.40, » 6.65.

Phenyl-*p*-xylylsulfid,  $(\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{S} : \text{C}_6\text{H}_5 = 1 : 4 : 2)$ , siedet bei  $171^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck und seine Dichte beträgt 1.0913 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$ ; 1.0795 bei  $15^{\circ}/4^{\circ}$  und 1.0677 bei  $30^{\circ}/4^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}$ .

Procente: C 78.50, H 6.54.

Gef. » » 78.48, » 6.55.

#### Phenylmesitylsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ .

Dieses der Theorie nach einzig mögliche Sulfid habe ich durch Einwirkung von Brommesitylen auf das Bleisalz des Phenylmercaptans dargestellt. Das erstere war durch Bromiren von reinem, constant bei  $165^{\circ}$  unter 760 mm Druck siedendem Mesitylen in der Kälte gewonnen und durch wiederholte fractionirte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt worden. Völlig rein siedete es bei  $99^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck. Unter normalem Druck ging es bei  $230^{\circ}$  unter geringer Zersetzung über.

Das Phenylmesitylsulfid ist eine dicke, farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche nicht zum Erstarren zu bringen war. Es siedet bei  $180^{\circ}$  (corr.) unter einem Druck von 11 mm und sein spec. Gew. beträgt 1.0817 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$ ; 1.0703 bei  $15^{\circ}/4^{\circ}$  und 1.0588 bei  $30^{\circ}/4^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{S}$ .

Procente: C 78.94, H 7.01.

Gef. » » 78.96, » 7.17.

Ditolylsulfide,  $C_7H_7.S.C_7H_7$ .

Von den sechs theoretisch möglichen Ditolylsulfiden habe ich nur diejenigen dargestellt, welche sich mit Hilfe des Bleisalzes des *p*-Thiokresols und der drei Bromtoluole erhalten lassen.

*op*-Ditolylsulfid ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche bei  $173^\circ$  (corr.) unter 11 mm Druck siedet. Spec. Gewicht = 1.0889 bei  $0^\circ/4^\circ$ ; 1.0774 bei  $15^\circ/4^\circ$ ; 1.0658 bei  $30^\circ/4^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}S$ .

Procente: C 78.50, H 6.54.

Gef. » » 78.45, » 6.73.

*mp*-Ditolylsulfid verwandelt sich bei  $0^\circ$  in eine feste Masse, welche in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslich ist. Es krystallisirt aus Alkohol in schönen, glänzenden Nadeln, welche bei  $27.8^\circ$  (corr.) schmelzen. Siedepunkt =  $179^\circ$  (corr.) unter 11 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}S$ .

Procente: C 78.50, H 6.54.

Gef. » » 78.43, » 6.61.

*pp*-Ditolylsulfid ist seit Langem bekannt. R. Otto<sup>1)</sup> stellte es durch Destillation des Bleisalzes vom *p*-Thiokresol und Purgotti<sup>2)</sup> kürzlich durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf *p*-Diazotoluol dar. Es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, welche bei  $57.3^\circ$  (corr.) schmelzen ( $56-57^\circ$  nach Otto) und siedet unter 11 mm Druck constant bei  $179^\circ$  (corr.) genau wie sein *mp*-Isomeres.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}S$ .

Procente: C 78.50, H 6.54.

Gef. » » 78.51, » 6.61.

Tolylxylylsulfide,  $C_7H_7.S.C_8H_9$ .

Behandelt man das Bleisalz des *p*-Thiokresols mit jedem der drei asymmetrischen Bromxylole, so erhält man drei der theoretisch möglichen Tolylxylylsulfide.

*p*-Tolyl-*o*-xylylsulfid, ( $CH_3:CH_3:S.C_7H_7 = 1:2:4$ ), verwandelt sich in einer Kältemischung in eine amorphe Masse, welche sich in heissem Alkohol etwas, dagegen in Aether und Schwefelkohlenstoff beträchtlicher löst. Aus seiner alkoholischen Lösung fällt es in warzenförmigen Körnern nieder, welche in völlig reinem Zustand bei  $28.6^\circ$  (corr.) schmelzen. Sein Siedepunkt liegt bei  $193.7^\circ$  unter 11 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}S$ .

Procente: C 78.94, H 7.01.

Gef. » » 79.07, » 7.11.

<sup>1)</sup> R. Otto, diese Berichte 12, 1176.

<sup>2)</sup> Purgotti, Gazzetta chimica italiana 20, 30.

*p*-Tolyl-*m*-xylylsulfid, ( $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{S}:\text{C}_7\text{H}_7 = 1:3:4$ ), ist ein schwach gelbliches Oel, welches sich in der Kältemischung verdickt, aber nicht fest wird. Siedepunkt =  $188^\circ$  (corr.) unter 11 mm Druck. Specificsches Gewicht = 1.0716 bei  $0^\circ/4^\circ$ ; 1.0614 bei  $15^\circ/4^\circ$ ; 1.0503 bei  $30^\circ/4^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{S}$ .

Procente: C 78.94, H 7.01.

Gef. » » 78.87, » 7.09.

*p*-Tolyl-*p*-xylylsulfid, ( $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{S}:\text{C}_7\text{H}_7 = 1:4:2$ ), durch einmalige Rectification des rohen Reactionsproductes erhalten, ist ein etwas gelbes Oel, welches sich bei  $-13^\circ$  langsam in eine feste Masse verwandelt, die sich durch fractionirtes Ausfrieren von Spuren gefärbter Verunreinigungen befreien lässt. Das reine Product schmilzt bei  $6^\circ$  und siedet bei  $185^\circ$  (corr.) unter 11 mm Druck.

Das specificsches Gewicht des flüssigen Sulfids beträgt 1.0720 bei  $0^\circ/4^\circ$ ; 1.0606 bei  $15^\circ/4^\circ$ ; 1.0494 bei  $30^\circ/4^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{S}$ .

Procente: C 78.94, H 7.01.

Gef. » » 78.94, » 7.02.

*p*-Tolylmesitylsulfid,  $\text{C}_7\text{H}_7:\text{S}:\text{C}_9\text{H}_{11}$ .

Von den drei theoretisch möglichen Isomeren habe ich das *p*-Tolylderivat allein dargestellt. Es ist ein fester, selbst in heissem Alkohol wenig, aber in Aether und vor allem in Schwefelkohlenstoff viel löslicherer Körper. Er krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden Nadeln, welche bei  $89.6^\circ$  schmelzen. Siedepunkt =  $190^\circ$  (corr.) unter 11 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}$ .

Procente: C 79.33, H 7.43.

Gef. » » 79.30, » 7.55.

Die aromatischen Sulfide, welche sich vom Naphtalin ableiten,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-20}\text{S}$ ,

lassen sich leicht durch Einwirkung der Bromnaphtaline auf die Bleisalze des Thiophenols und seiner Homologen oder umgekehrt durch die Behandlung der Bleithionaphtolate mit den Bromderivaten cyclischer Kohlenwasserstoffe darstellen. Im letzteren Falle muss man, um gute Resultate zu erhalten, die Mischung mit Vorsicht erhitzen, weil die Naphtylmercaptide sich selbst bei einer Temperatur zersetzen, welche der zur Durchführung der Reaction erforderlichen sehr nahe liegt, sodass ihre Zersetzungsproducte (Dinaphtylsulfid, Naphtalin und Thionaphtol) in beträchtlichen Mengen die gesuchten Sulfide verunreinigen können. Von Wichtigkeit ist es deshalb, die Temperatur wenn irgend möglich, nicht über  $225^\circ$  steigen zu lassen, aber trotz aller Vorsicht habe ich gleichwohl die Bildung dieser Nebenproducte nicht völlig

vermeiden können. Immerhin habe ich bei sorgfältiger Arbeit mit dem  $\alpha$ -Naphthylmercaptan, dessen Bleisalz sich erst gegen  $235^{\circ}$  merklich zersetzt, bis zu 85 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten; beim  $\beta$ -Isomeren, dessen völlige Zersetzung bereits bei  $227^{\circ}$  stattfindet, betrug sie dagegen nicht über 70 pCt. Trotz dieser etwas mangelhaften Ausbeuten und der grösseren Mühe, welche die peinliche Beobachtung der Reaction erfordert, wird man dennoch in der Praxis zur Herstellung der Naphthylsulfide von den Bleisalzen der Thionaphtole ausgehen, weil man sie sich viel bequemer in grosser Menge beschaffen kann, als die meisten entsprechenden Verbindungen der Benzolreihe, von denen man zur Durchführung des umgekehrten Processes ausgehen müsste.

#### Phenylnaphtylsulfide, $C_6H_5 \cdot S \cdot C_{10}H_7$ .

Diese beiden Sulfide sind von Krafft und mir schon bei Beginn unserer Untersuchungen hergestellt und in diesen Berichten 23, 3048 beschrieben worden. Dem damals Erläuterten möchte ich heute nur einige Bemerkungen anknüpfen.

Man erhält die Sulfide entweder durch Erhitzen des Bleisalzes der Naphthylmercaptane (1 Mol.) mit Brombenzol (3 Mol.) auf  $225^{\circ}$  oder des Thiophenols mit den Bromnaphthalinen auf  $230^{01}$ . Im ersteren Falle erhält man neben den gesuchten Sulfiden etwas Naphthalin und Dinaphthylsulfid, welche man durch Destillation und fractionirte Krystallisation entfernen kann. Die Ausbeute an reinem Product beträgt nach 10—12 stündigem Erhitzen höchstens 80 pCt. für das  $\alpha$ - und 65 pCt. für das  $\beta$ -Isomere; im anderen Falle erhält man die Sulfide dagegen direct fast völlig rein und mit einer Ausbeute von ungefähr 90 pCt. der theoretischen Menge.

Phenyl- $\alpha$ -naphtylsulfid schmilzt bei  $41.8^{\circ}$  (corr.) und siedet bei  $220.5^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck.

Phenyl- $\beta$ -naphtylsulfid schmilzt bei  $51.8^{\circ}$  (corr.) und siedet bei  $226^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck.

Ziegler hat diese Sulfide durch Einwirkung von Thiophenolnatrium auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diazonaphthalin bereits erhalten. Er beschreibt<sup>2)</sup> das  $\alpha$  Isomere indessen als einen in schönen Blättchen krystallisirenden, bei  $49^{\circ}$  schmelzenden Körper, während das  $\beta$ -Isomere nach ihm

<sup>1)</sup> Das  $\alpha$ -Bromnaphthalin war hierzu sorgfältig durch wiederholte fractionirte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt worden; es siedete constant bei  $137.5^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck und bei  $282^{\circ}$  (corr.) unter 760 mm Druck. — Das  $\beta$ -Bromnaphthalin, nach der Sandmeyer'schen Methode aus  $\beta$ -Naphthylamin hergestellt, schmolz bei  $59^{\circ}$ .

<sup>2)</sup> Ziegler, diese Berichte 23, 2469.

ein Öl wäre, dessen Siedepunkt bei 310° liegt. Wahrscheinlich liegt hier aber eine Verwechslung der beiden isomeren Sulfide vor.

#### Tolylnaphtylsulfide, $C_7H_7 \cdot S \cdot C_{10}H_7$ .

Ich habe schon in einer vorläufigen Mittheilung die sechs von der Theorie vorhergesagten Tolylnaphtylsulfide beschrieben (diese Berichte 24, 2266) und würde dem nichts hinzufügen, wenn ich nicht inzwischen beobachtet hätte, dass die damals erhaltenen *o*-Tolylnaphtylsulfide nicht ganz rein waren, sondern etwas von dem isomeren *p*-Derivat enthielten. Dieses stammte von dem benutzten *o*-Bromtoluol her, obwohl letzteres gemäss der Methode von Longuine acht Mal mit Natrium behandelt war. Ich habe die Sulfide deshalb von Neuem dargestellt unter Benutzung eines *o*-Bromtoluols, welches aus *o*-Toluidin durch Ersatz der Amidogruppe nach Sandmeyer's Methode hergestellt war (s. weiter oben).

*o*-Tolyl- $\alpha$ -naphtylsulfid bildet eine zähe Flüssigkeit, welche bei 227.5° (corr.) unter 11 mm Druck siedet (früher war 231° unter 12 mm Druck angegeben). Spec. Gew. = 1.1504 bei 15°/4°.

*o*-Tolyl- $\beta$ -naphtylsulfid, zähe Flüssigkeit, bei 229.5° (corr.) unter 11 mm Druck siedend (anstatt bei 232° unter 12 mm Druck). Spec. Gew. = 1.1420 bei 15°/4°.

*m*-Tolyl- $\alpha$ -naphtylsulfid, zähe Flüssigkeit, bei 229° (corr.) unter 11 mm Druck siedend. Spec. Gew. = 1.1445 bei 15°/4°.

*m*-Tolyl- $\beta$ -naphtylsulfid, Schmelzpunkt: 60°; Siedepunkt: 235° (corr.) unter 11 mm Druck.

*p*-Tolyl- $\alpha$ -naphtylsulfid, Schmelzpunkt: 40.5°; Siedepunkt: 232.5° (corr.) unter 11 mm Druck.

*p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylsulfid, Schmelzpunkt: 70.5°; Siedepunkt: 237° (corr.) unter 11 mm Druck.

#### Xylylnaphtylsulfide, $C_8H_9 \cdot S \cdot C_{10}H_7$ .

Sechs dieser Sulfide stellte ich durch Einwirkung des  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Naphtylbleimercaptans auf jedes der drei asymmetrischen Bromxylole dar.

*o*-Xylyl- $\alpha$ -naphtylsulfid ist eine gelbe, klare, sehr zähe Flüssigkeit, welche bei 246° (corr.) unter 11 mm Druck siedet und das spezifische Gewicht von 1.1346 bei 15°/4° besitzt. Die gelbliche Farbe, welche dieses Sulfid ebenso wie die übrigen flüssigen Naphtylsulfide besitzt, rührt von gefärbten Verunreinigungen her (harzigen Producten?), von denen man sie durch fractionirte Destillation nicht völlig befreien kann. Diejenigen Sulfide, welche in den festen Zustand übergeführt und durch Krystallisation oder durch das Ausfrierenlassen gereinigt werden können, sind ganz farblos; die gefärbten Verunreinigungen bleiben in den Mutterlaugen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}S$ .

Procente: C 81.81, H 6.06.  
Gef. » » 81.77, » 6.29.

*o*-Xylyl- $\beta$ -naphthylsulfid krystallisirt aus Alkohol in kleinen weissen Warzen, schmilzt bei  $68^{\circ}$  und siedet bei  $251.5^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}S$ .

Procente: C 81.81, H 6.06.  
Gef. » » 81.75, » 6.21.

*m*-Xylyl- $\alpha$ -naphthylsulfid ist eine sehr zähe, gelbliche Flüssigkeit, bei  $239.5^{\circ}$  unter 11 mm Druck siedend. Sein spec. Gewicht beträgt 1.1355 bei  $15^{\circ}/4^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}S$ .

Procente: C 81.81, H 6.06.  
Gef. » » 81.65, 81.67, » 6.11, 6.12.

*m*-Xylyl- $\beta$ -naphthylsulfid krystallisirt in schönen, glänzenden Nadeln, wenig löslich in Alkohol, löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt:  $39.6^{\circ}$  (corr.); Siedepunkt:  $243.5^{\circ}$  unter 11 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}S$ .

Procente: C 81.81, H 6.06.  
Gef. » » 81.72, » 6.13.

*p*-Xylyl- $\alpha$ -naphthylsulfid, Nadeln, bei  $36.2^{\circ}$  (corr.) schmelzend. Siedepunkt  $235^{\circ}$  (corr.) bei 11 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}S$ .

Procente: C 81.81, H 6.06.  
Gef. » » 81.74, » 6.12.

*p*-Xylyl- $\beta$ -naphthylsulfid, Nadeln, bei  $36.7^{\circ}$  (corr.) schmelzend. Siedepunkt  $240^{\circ}$  (corr.) bei 11 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}S$ .

Procente: C 81.81, H 6.06.  
Gef. » » 81.79, » 6.16.

Mesitylnaphthylsulfide,  $C_9H_{11} \cdot S \cdot C_{10}H_7$ .

Alle beide sind fest, weiss, gut krystallisirt, wenig löslich selbst in heissem Alkohol, löslicher in Aether und Schwefelkohlenstoff.

Mesityl- $\alpha$ -naphthylsulfid krystallisirt aus Alkohol in grossen, glänzenden Tafeln, welche bei  $120.6^{\circ}$  schmelzen und bei  $245^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck sieden.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{18}S$ .

Procente: C 82.01, H 6.47.  
Gef. » » 82.03, » 6.49.

Mesityl- $\beta$ -naphthylsulfid bildet schöne Prismen mit dem Schmelzpunkt von  $87.5^{\circ}$  (corr.). Es ist bemerkenswerth, dass, während in allen anderen Fällen das Sulfid mit dem  $\beta$ -Naphthylradical einen höheren Schmelzpunkt besitzt als das entsprechende  $\alpha$ -Derivat, das Mesityl- $\beta$ -naphthylsulfid im Gegentheil viel niedriger schmilzt als sein Isomeres. Ebenso verhält es sich auch mit den Dinaphthylsulfiden: das  $\alpha\alpha$ -( $C_{10}H_7$ ) $_2$ S schmilzt bei  $110^{\circ}$ , während das  $\alpha\beta$ -( $C_{10}H_7$ ) $_2$ S bei  $61^{\circ}$  schmilzt.

Das Mesityl- $\beta$ -naphthylsulfid siedet wie sein Isomeres bei  $245^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{13}S$ .

Procente: C 82.01, H 6.47.

Gef.       »       » 82.02,   » 6.58.

Zum Schlosse will ich daran erinnern, dass sich das  $\alpha\alpha$ - und  $\alpha\beta$ -Dinaphthylsulfid<sup>1)</sup> ebenso einfach mittels dieser Reaction herstellen lassen, wie auch das  $\beta\beta$ -Dinaphthylsulfid mit ausgezeichneten Ausbeuten beim Erhitzen des Bleisalzes des  $\beta$ -Naphthylmercaptans mit  $\beta$ -Bromnaphthalin erhalten wird. Aus allen diesen zahlreichen Versuchen darf man schliessen, dass die Methode allgemeiner Anwendbarkeit fähig ist und dass sie gestattet, alle aromatischen Sulfide bequem zu gewinnen, wenigstens sofern die im allgemeinen Theile dieser Mittheilung erläuterten Bedingungen innegehalten werden. Somit kann der klassische Process zur Darstellung der aliphatischen Sulfide durch Umsatz der Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe mit den Mercaptiden auch zur Herstellung der aromatischen Sulfide benutzt werden und es verschwindet hinsichtlich dieser besonderen Reaction der bedeutende Unterschied, welcher sich sonst allgemein zwischen den Reactionsfähigkeiten der Monohalogenderivate der Kohlenwasserstoffe offenbart, je nachdem sie der aliphatischen oder der aromatischen Reihe angehören.

Lüttich, Chemisches Institut.

<sup>1)</sup> vgl. Krafft, diese Berichte 28, 2368 und Krafft und Bourgeois, ebenda 28, 3048.

## Berichtigungen:

- Jahrg. 28, Heft 8, S. 1002, Z. 8 v. o. lies: »Secundene« statt »Stundene«.
- » 28, » 8, S. 1003, Z. 1 v. o. ist der Satz »alle bekannten... kurz ist« dem zweitnächsten Satz nachzusetzen.
- » 28, » 8, S. 1003, Z. 14 v. u. ist der Satz »Raschig's Formel... zurückgewiesen werden« dem zweiten folgenden Satz nachzusetzen.
- » 28, » 8, S. 1003, Z. 7 v. u. lies: »Natriumamalgam« statt »Natron«.
- » 28, » 12, Ref. S. 567, Z. 6 v. o. lies: »Fr. Hensler und J. Herde« statt »F. Hensler und J. Herde«.
- » 28, » 13, S. 1720, Z. 13 v. o. lies: »und die Flüssigkeit färbte sich« statt »und färbte sich«.

